

2011B4500

BL15XU

## Cu をドーピングしたトポロジカル絶縁体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の結晶構造 Crystal Structure of Cu-doped Topological Insulator $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$

茂筑 高士<sup>a</sup>, 土屋 佳則<sup>a</sup>, 鈴木 悠介<sup>b</sup>, 藤井 宏樹<sup>a</sup>,  
松下 能孝<sup>a</sup>, 坂田 修身<sup>a</sup>, 田中 雅彦<sup>a</sup>, 勝矢 良雄<sup>a</sup>  
Takashi Mochiku<sup>a</sup>, Yoshinori Tsuchiya<sup>a</sup>, Yusuke Suzuki<sup>b</sup>, Hiroki Fujii<sup>a</sup>,  
Yoshitaka Matsushita<sup>a</sup>, Osami Sakata<sup>a</sup>, Masahiko Tanaka<sup>a</sup>, Yoshio Katsuya<sup>a</sup>

<sup>a</sup> (独) 物質・材料研究機構, <sup>b</sup> 筑波大学

<sup>a</sup>National Institute for Materials Science, <sup>b</sup>University of Tsukuba

バルクとしては絶縁体であるが、表面のみが金属状態を有するトポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に Cu をドーピングすると、約 3 K において超伝導が発現する。ドーピングされた Cu は  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層間に挿入されると考えられているが、Cu がどのサイトを占有するかを解析した報告はない。本課題では、粉末放射光 X 線回折により結晶構造解析を行い、Cu が占有するサイトを調べることを目的とした。その結果、Cu が  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層間に挿入されるが、Cu 仕込み量  $x$  が 0.15 以上になるとそれだけでは説明できない振る舞いが見られた。

キーワード： トポロジカル絶縁体、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、超伝導、粉末 X 線回折

### 背景と研究目的：

トポロジカル絶縁体とは、エネルギーギャップを持つバルク絶縁体であるにもかかわらず、バクルエッジ(3次元の場合は表面)にギャップレスのスピン偏極した金属状態が発現している物質である。従来の絶縁体、半導体及び金属という分類には当てはまらない新しい物質としてその基礎物性が注目されるとともに、表面状態を利用したスピントロニクスや量子コンピューターへの応用が期待されている。そのトポロジカル絶縁体の 1 つである  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に Cu をドーピングすると、約 3 K の超伝導転移温度( $T_c$ )を持つ超伝導体になることが報告された<sup>[1]</sup>。ドーピングされた Cu は  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層間に挿入されると考えられているが、Cu が占有するサイトを解析した報告はない。超伝導発現のメカニズムを検討する上で、まずは正確な結晶構造を把握することが求められる。本課題では、Cu ドープ量(仕込み量) $x$ を変えたいくつかの  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  試料の粉末放射光 X 線回折データを収集して、結晶構造解析を行い、ドーピングされた Cu が占有するサイトを決定し、超伝導との関連を検討することを目的とした。

### 実験：

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  試料は Cu、Bi 及び Se を原料として熔融法により育成され、育成されたインゴットより劈開して切り出したものを測定に使用した。切り出した試料については、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-OES)により組成の定量分析、SQUID による磁化測定及びホール効果測定を行った。それらの結果を図 1 に示す。 $x=0.15$  までは仕込み通り Cu が試料に入っていて、それ以上仕込み量を増やしても Cu は入らない。また、 $x$  が 0.10 以上の試料において超伝導が発現し、 $T_c$  にはあまり  $x$  依存性は見られず、超伝導体積分率も  $x$  にかかわらず 5%程度である。一方、ホール測定より見積もったキャリア濃度  $n$  には、 $T_c$  との相関は見られず、 $x$  が 0.15 より大きくなるとキャリア濃度  $n$  が減少している。粉末 X 線回折データは、切り出した試料を粉末にして、BL15XU の高分解能粉末 X 線回折装置(波長 0.63019 Å)により測定した後、リートベルト法により結晶構造を精密化し、最大エントロピー法により電子密度分布を解析した。その際使用した構造モデル(六方晶、空間群  $R\bar{3}m$ )を表 1 に示す<sup>[2]</sup>。また、解析に使用したコンピュータープログラムは RIETAN-FP である<sup>[3]</sup>。測定された回折データは構造モデルから計算されたデータとよくフィットしており、各試料のリートベルト解析の  $R$  因子は  $R_{wp} = 1\sim 2\%$ であった。

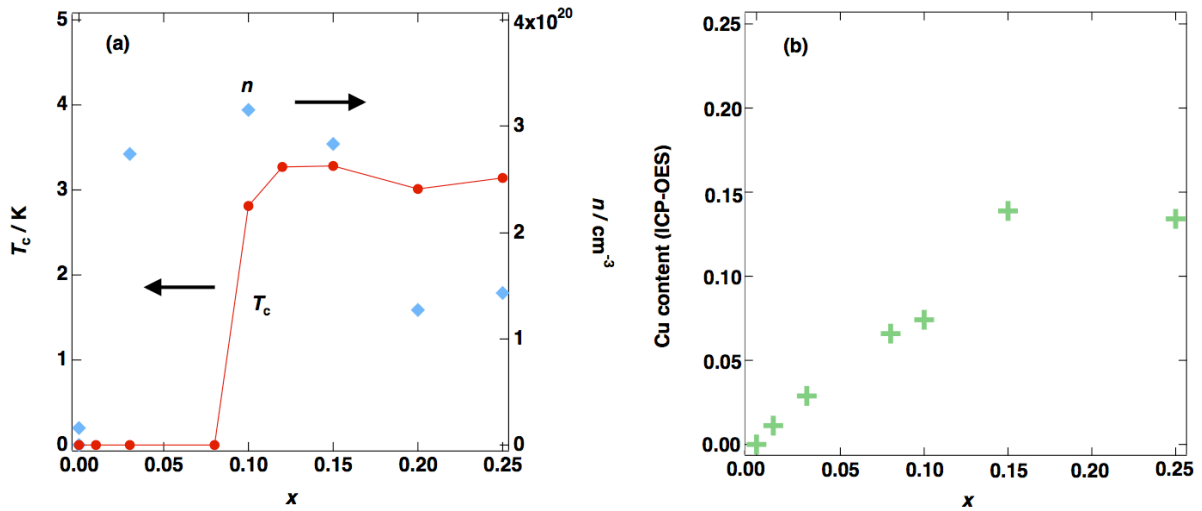


図 1. 超伝導転移温度  $T_c$  及びキャリア濃度  $n$  の Cu 仕込み量  $x$  依存性(a)、  
Cu 仕込み量  $x$  と分析により求めた Cu 量(b)。

表 1.  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の構造モデル。

Atom	Site	$x$	$y$	$z$
Bi	6c	0	0	$z_{\text{Bi}} \approx 0.401$
Se(1)	3a	0	0	0
Se(2)	6c	0	0	$z_{\text{Se}(2)} \approx 0.212$
Cu	3b	0	0	1/2

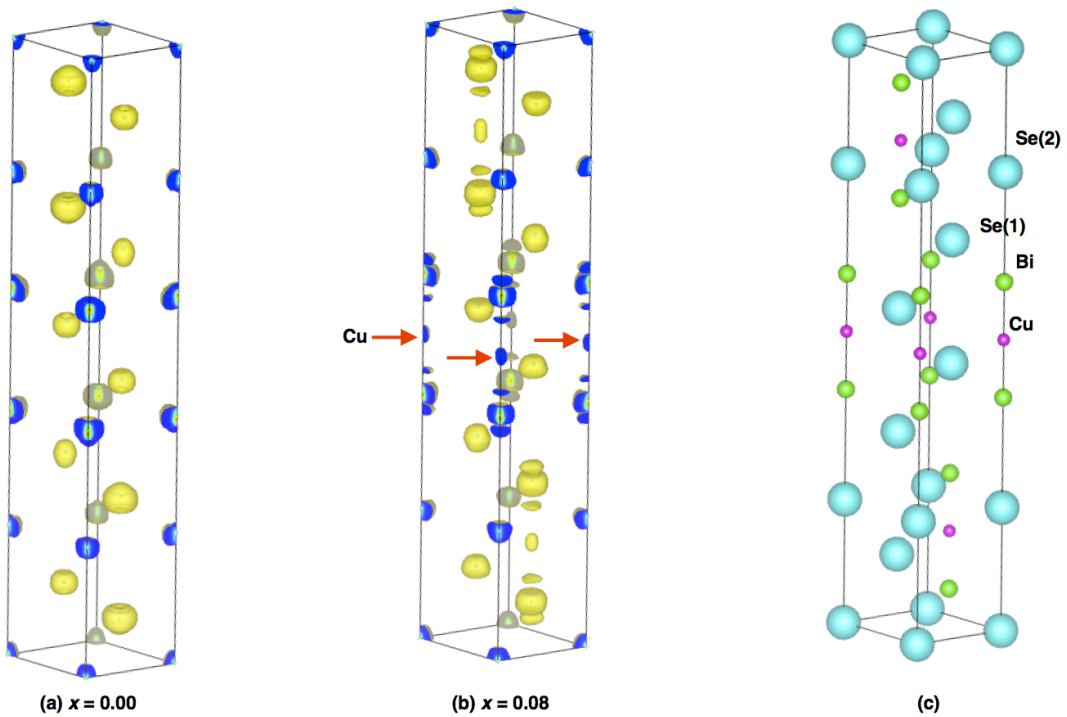


図 2. 最大エントロピー法により解析した電子密度分布(a, b)及び結晶構造(c)。

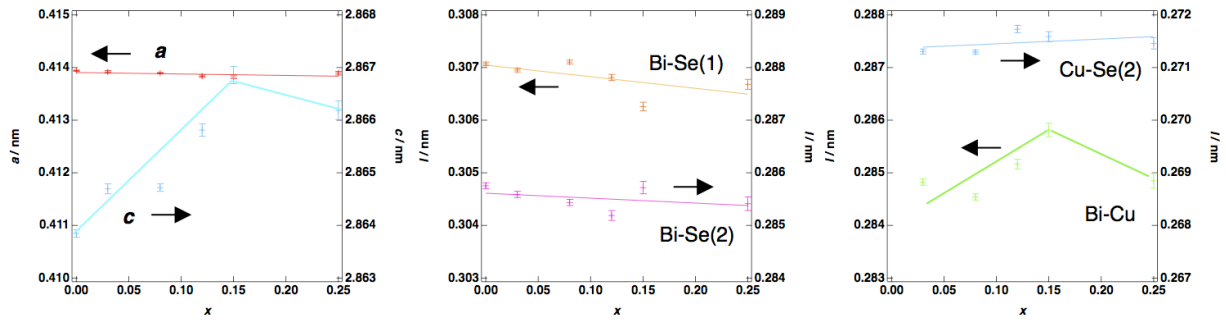


図 3. 格子定数及び原子間距離の Cu 仕込み量  $x$  依存性。

### 結果および考察：

図 2 に最大エントロピー法による電子密度分布の解析結果を示す。 $x = 0.08$  の分布を見ると、原子座標  $(0, 0, 1/2)$  の位置に  $x = 0$  には見られない高い密度の領域が見られ、この位置に Cu が挿入されている可能性が高い。したがって、リートベルト解析の構造モデルでは Cu を  $3b$  サイト  $(0, 0, 1/2)$  に置いている。Cu の席占有率と熱振動パラメーターとは相関が非常に強いいため、Cu の席占有率を決定することは難しく、それぞれ Cu 仕込み量  $x$ 、 $1.0 \text{ \AA}^2$  に固定している。図 3 にリートベルト解析によって得られた格子定数及び原子間距離の Cu 仕込み量  $x$  依存性を示す。 $x$  が増加しても格子定数  $a$  はあまり変化しないが、格子定数  $c$  は  $x = 0.15$  まで増加し、その後減少する。格子定数  $c$  の値は、 $x = 0$  及び  $x = 0.12$  とともに先行研究<sup>[1]</sup>と比較すると短く、その原因は不明である。Bi-Cu 間距離にも格子定数  $c$  と同様の傾向が見られ、 $x = 0.15$  を境界に変化が異なる。 $x = 0.15$  までは Cu が  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層間に挿入されて Bi-Cu 間距離が増加すると考えられる。

一方、 $x = 0.15$  を超えると Bi-Cu 間距離は短くなり、分析値では Cu 量は変わらないはずであるが、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層間に挿入された Cu があたかも減少しているような振る舞いが見られる。また、蒸気圧の高い Se を含むため、試料中の Se が欠損している可能性があるが、熱振動パラメーターには欠損を示唆するような異常な値を示さないため、欠損があったとしても非常にわずかであると予想される。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  においては、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層間に挿入された Cu が超伝導を発現する 1 つの要因となっはいるが、Cu 仕込み量  $x$ 、結晶構造、超伝導転移温度  $T_c$  及びキャリア濃度  $n$  との間に相関は見られない。

### 今後の課題：

$x \geq 0.15$  では、Bi-Cu 間距離に単に  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  層間に Cu が挿入されることだけでは説明できない振る舞いが見られたので、今後その要因を検討していく予定である。

### 参考文献：

- [1] Y. S. Hor, A. J. William, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057001 (2010).
- [2] H. Lind, S. Lidin, *Solid State Sci.* **5**, 47 (2003).
- [3] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).

©JASRI

(Received: August 19, 2014; Early edition: October 31, 2014; Accepted: January 16, 2015;  
Published: February 10, 2015)