

ビスマス系化合物における圧力誘起超伝導と結晶構造の研究

榮永 茉利

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程

数理物質科学専攻

2012年度

目次

はじめに	1
第 1 章 序論	3
1.1 Bi、Te および Se の圧力誘起構造相転移と超伝導	3
1.2 高压下の Bi_2Te_3 の伝導と結晶構造	6
1.2.1 高压下での伝導特性と結晶構造におけるこれまでの報告	6
1.2.2 高压下構造の決定と常圧相の超伝導	11
1.3 Bi-Te-Se 系化合物の伝導と結晶構造	13
1.4 研究目的	15
第 2 章 実験方法	16
2.1 購入・作製試料の諸物性	16
2.1.1 Bi_2Te_3 のキャリア密度	17
2.1.2 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ のキャリア密度	17
2.2 高压下の放射光 X 線回折実験	23
2.2.1 ダイヤモンドアンビルセル	23
2.2.2 試料準備と実験条件	25
2.2.3 リートベルト解析	27
2.3 電気抵抗測定	28
2.3.1 改良型ブリッジマンアンビルセル	29
2.4 圧力媒体にフロリナートを用いた場合の Bi_2Te_3 の相転移圧力	34
第 3 章 Bi_2Te_3 の圧力効果	38
3.1 X 線回折パターンの圧力変化	38
3.1.1 bcc 構造への相転移とリートベルト解析	38
3.1.2 ベガード則を用いた高压 IV 相の均質性の検証	42

3.1.3	高圧 II、III 相の結晶構造解析	44
3.1.4	秩序配列をもつ高圧 IV 相の結晶構造モデルの提案	48
3.2	六方晶構造における電気抵抗率の温度依存性	54
3.3	考察	56
3.3.1	Bi_2Te_3 の高圧下結晶構造の決定と常圧相における超伝導	56
第 4 章	$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の圧力効果	58
4.1	$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の圧力誘起超伝導	58
4.1.1	室温における電気抵抗率の圧力依存性	58
4.1.2	超伝導転移温度の圧力効果	61
4.2	高圧下 X 線回折実験	63
4.2.1	X 線回折パターンの圧力変化	63
4.2.2	常圧相の構造パラメータの圧力変化	63
4.3	考察	67
4.3.1	$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の常圧相の構造パラメータの圧力変化 – Bi_2Te_3 との比較	67
4.3.2	$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の高圧下における超伝導	68
第 5 章	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の圧力効果	72
5.1	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の電気抵抗率の温度依存性	72
5.2	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の常圧および高圧下粉末 X 線回折パターン	76
5.3	考察	79
5.3.1	励起エネルギーの圧力依存性	79
5.3.2	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の常圧相での超伝導	82
第 6 章	考察	84
第 7 章	総括	90
	謝辞	91
	参考文献	92
	付録	97

はじめに

V、VI 族元素であるビスマス (Bi) やテルル (Te) は常温常圧でそれぞれ菱面体、三斜晶構造を持つ。これらの物質を常温で加圧すると相転移を起こし、様々な結晶構造に変化する。特に、Bi の構造相転移圧力は良く知られており、各種圧力装置の圧力較正に用いられる。また、相転移に伴って金属相となり、超伝導を示すことも報告されている。これらの元素の化合物である化学量論組成のテルル化ビスマス (Bi_2Te_3) はフェルミ準位付近に狭いバンドギャップを持つ p 型半導体である。その電子構造に起因して、大きなゼーベック係数を示しながら比較的高い電気伝導度を示す。そのため、室温付近で最も優れた熱電変換材料として、基礎的な物性研究だけでなく、実用材料としても数多くの研究が行われた。熱電変換性能向上への期待から圧力下の測定も行われ、その中で圧力誘起超伝導とみられる電気抵抗の減少が報告された。しかし、この報告では超伝導の特徴であるゼロ抵抗が観測されていなかった。一方、圧力下の構造についてもいくつかの報告がある。 Bi_2Te_3 は常温常圧で菱面体構造を持つが、1960 年代に 65–70 kbar (6.5–7.0 GPa) で菱面体構造をもつ準安定相に転移することが報告された。その後、2007 年には 20 GPa までの放射光 X 線回折実験が行われ、7–10 GPa で斜方晶構造へ転移することが報告された。これらの報告では高压相への転移圧力がおおよそ一致しているものの、提案された結晶構造が異なっている。我々はこれまでに Bi_2Te_3 の高压下伝導と結晶構造を明らかにするため、実験を行ってきた。その結果、 Bi_2Te_3 が高压下 8、14、16.5 GPa で新たな高压相に転移することを明らかにし、それぞれ高压 II、III、IV 相とした。得られた高压相は、これまでに提案された菱面体や斜方晶構造では説明できず、結晶構造は不明であった。一方、抵抗率の圧力依存性は 8 GPa の構造相転移に伴って大きく減少し、この圧力において低温でゼロ抵抗を観測した。このことから、我々は Bi_2Te_3 の圧力誘起超伝導は構造相転移により発現すると結論付けた。近年では、 Bi_2Te_3 をはじめとするビスマス系化合物はバルクの電子構造は絶縁体で、その表面にギャップレスな金属状態を有する三次元トポロジカル絶縁体として注目されている。この新奇物性の報告に伴い、 Bi_2Te_3 の圧力下の伝導測定が再度行われた。その結果、常圧相の圧力領域を含む 3 GPa 以上での超伝導が報告された。 Bi_2Te_3 は常圧相でトポロジカル絶縁体であるため、この相における超伝導はトポロジカル超伝導である可能性があり、大変興味深い。このような経緯から、 Bi_2Te_3 の圧力下の精密な結晶構造および伝導特性を得ることが重要となっている。しかしながら、圧力下の構造相転移や結晶構造については未だ明らかになっておらず、 Bi_2Te_3 の構造や伝導について精度の良いデータを得て解析しなおす必要がある。そこで、本研究では、構造相転移圧力および各高压相の結晶構造の決定を目的として、 Bi_2Te_3 の放射光 X 線回折実験を 30 GPa まで再度行った。また、最近報告された常圧相の超伝導を確認するため、 Bi_2Te_3 の常圧相の圧力領域について高压下の抵抗率測定を行った。また、常圧相における超伝導の発現圧力のキャリア依存性を調べるため、キャリア種

を電子にした非化学量論組成 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ について高圧下の抵抗率測定および X 線回折実験を行った。また、常温常圧で Bi_2Te_3 と同型の結晶構造を持つトポロジカル絶縁体である $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ についても圧力誘起超伝導の探索を行った。

高圧下の電気抵抗測定は改良型ブリッジマンアンビルセルを用いて、四端子法で 13 GPa までの加圧過程でおこなった。この圧力セルは内径 1.5 mm のテフロンカプセルを試料室とし、その内部を液体の圧力媒体で満たすことで静水圧下で試料を加圧することができる。圧力媒体には液体のフロリナート FC-70 と FC-77 の混合液 (FC-70 : FC-77 = 1 : 1) を用いた。この圧力セルの室温および低温下の発生圧力は、それぞれ Bi と Pb の相転移点の圧力により較正した。一方、室温高圧下での X 線回折実験はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて、15–30 GPa までの加圧過程でおこなった。粉末試料は試料を液体窒素で冷やしながらか砕する凍結粉砕法により作製した。試料室には粉末試料のほかに圧力マーカーのルビーや圧力媒体の He ガスを封入した。圧力媒体に He ガスを用いることで、高圧下でも静水圧性を保ちながら測定することができる。実験は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory BL-18C および Photon Factory AR-NE1 において角度分散法でおこなった。

以下に本研究の結果をまとめる;

1) Bi_2Te_3 の高圧 IV 相の結晶構造を決定した。高圧 IV 相は bcc サイトを Bi と Te 原子が 2:3 でランダムに占有する固溶体で説明できることを明らかにした。また、秩序構造をもつ高圧 IV 相の構造モデルとして空間群 $P-1$ の対称性をもつ三斜晶構造を提案した。さらに、高圧 II、III 相について結晶構造を検証した。高圧相に構造はそれぞれ高圧 II 相: $C2/m$ 構造、高圧 III 相: $C2/c$ 構造、高圧 IV 相: $Im-3m$ 構造である。

2) 化学量論組成 Bi_2Te_3 の常圧相は超伝導を示さず、構造相転移後の高圧 II 相 ($C2/m$ 構造) が超伝導を示すと考えられる。

3) 非化学量論組成 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の常圧相において圧力誘起超伝導を確認した。さらに常圧相および高圧 II、III 相の超伝導転移温度の圧力依存性を観測した。 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の高圧 II 相は Bi_2Te_3 の高圧 II 相と同様に、 $C2/m$ 構造である。

4) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ が常圧相において圧力誘起超伝導を示す可能性が示唆された。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ のバルクのバンドギャップはユニットセルの c 軸より a 軸の圧縮率が大きくなる 4 GPa 以上で減少する。また、高圧 II 相の反射は $C2/m$ 構造でおおまかに説明できるため、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の高圧 II 相も $C2/m$ 構造か、もしくはこれに近い構造であると考えられる。

5) Bi-Te-Se 系化合物 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ の原子間距離 $\text{Te}(\text{Se})^{\text{II}}-\text{Te}(\text{Se})^{\text{II}}$ には臨界距離があり、この距離まで加圧されると常圧相から高圧 II 相への構造相転移が起こると考えられる。

第1章 序論

1.1 Bi、Te および Se の圧力誘起構造相転移と超伝導

V 族元素のビスマス (Bi)、VI 族元素のテルル (Te) とセレン (Se) は加圧により様々な結晶構造相転移を起こして金属相となり、超伝導を発現することが知られている。ビスマス (Bi) は常温常圧では菱面体構造を持つ半金属物質である [1]。特に、室温での圧力誘起相転移は良く知られており、相転移圧力は各種圧力セルの圧力較正に頻繁に用いられる。それぞれ I-II (単斜晶構造 [2]) 相転移が 2.55 GPa、II-III (ホスト-ゲスト構造を有する不整合構造 [3]) 転移が 2.7 GPa、III-V (bcc 構造 [3, 4]) 転移が 7.68 GPa で起こる。bcc 構造は 222 GPa まで安定であることが確認されている [3]。VI 族元素のテルル (Te) とセレン (Se) は常温常圧では三斜晶構造を持つ半導体である [1]。Te はそれぞれ I-II (三斜晶 [5])、II-III (不整合構造構造 [6])、III-V (bcc 構造 [6]) 転移がそれぞれ 4 GPa[6]、4.5 GPa、29.7 GPa で起こり、37 GPa まで安定であることが確認された [7]。Se は I-II、II-III (三斜晶構造 [5, 8])、III-IV (不整合構造 [8])、IV-V (菱面体構造 [9])、V-VI (bcc 構造 [9, 10]) 転移がそれぞれ 14 GPa[11]、22 GPa、29 GPa、80 GPa、140 GPa で起こる。高圧 II 相の結晶構造については諸説あるが、未だに構造が決定されるまでに至っていない。bcc 構造は 150 GPa まで安定であることが確認された [9]。以下に室温における Bi、Te および Se の結晶構造の圧力変化をまとめる。

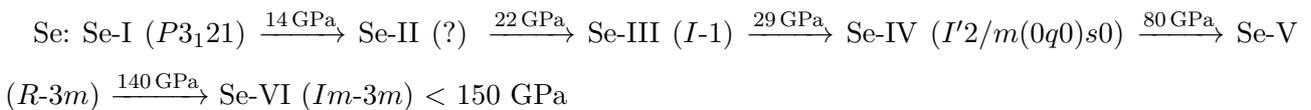
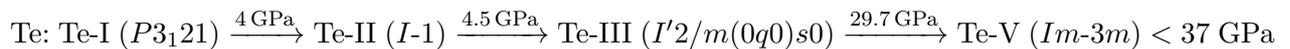
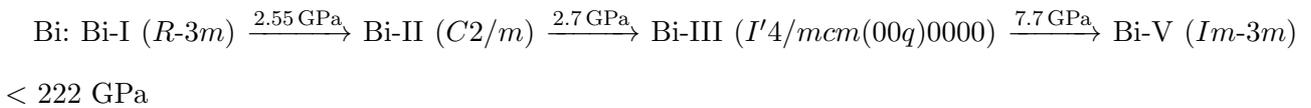


図 1.1 に Bi、Te、Se の超伝導転移温度 T_c の圧力依存性を示す。Bi の高圧 II、III、V 相は金属相であ

るが、II相では超伝導が示されず、III、V相において低温で超伝導が観測される [12]。Te と Se は高圧 II 相から超伝導が現れ、構造相転移により T_c の圧力依存性が変化する。Bi、Te および Se を加圧すると最終的に bcc 構造で安定となる。これらの bcc 構造における T_c は他の高圧相にくらべて比較的高い [13, 14, 15, 16]。

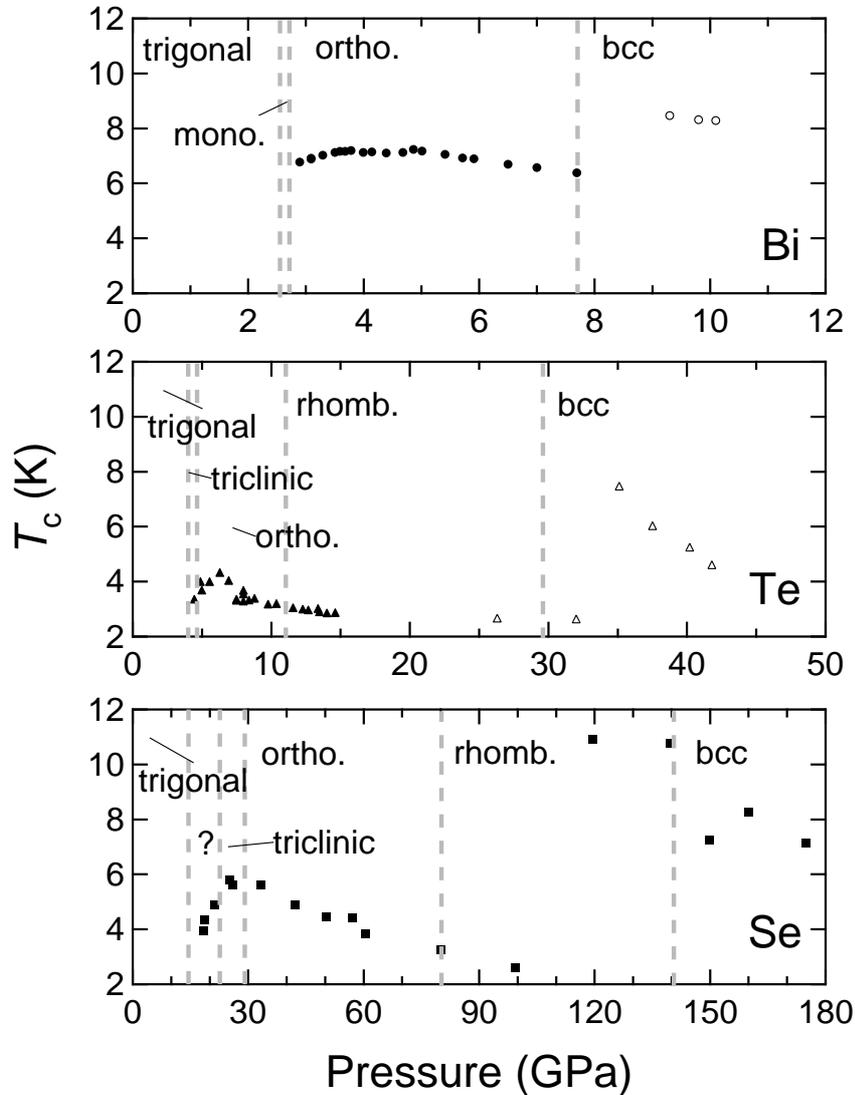


図 1.1: Bi、Te、Se の超伝導転移温度 T_c の圧力依存性 [12, 13, 14, 15, 16]

Bi と Te の化合物であるテルル化ビスマス (Bi_2Te_3) は、図 1.2 に示すように常温常圧で三方晶構造をもつ (格子定数 $a = 4.395 \text{ \AA}$, $c = 30.44 \text{ \AA}$ [17])。この物質は、常圧でフェルミ準位付近に 160 meV 程度の狭いギャップを持つ半導体である [18]。その電子構造に起因して室温付近で大きなゼーベック係数を示しながら、比較的高い電気伝導度を示す。そのため、室温付近でもっとも優れた熱電変換性能を示す物質として、基礎的な物性研究だけでなく実用材料としても数多くの研究がおこなわれている [19]。

また、フェルミ準位付近に狭いギャップを持つことから、組成の変化でキャリア種や濃度が容易に変わることが知られており、Te 組成に依存してキャリアが電子もしくはホールとなる。図 1.3 に示すように、Te 組成が 62–63 atomic % 以上ではキャリアが電子、これ以下ではホールである [18]。

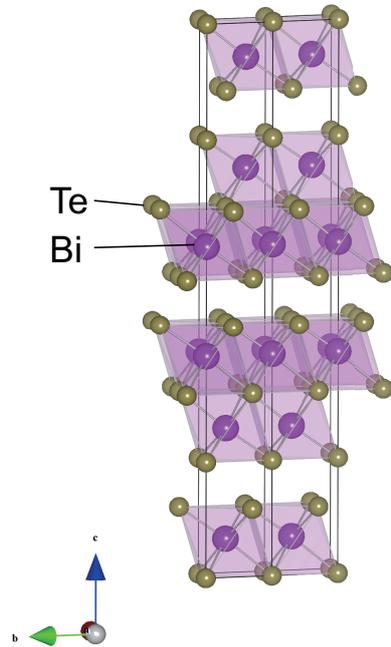


図 1.2: 常温常圧における Bi₂Te₃ の結晶構造。

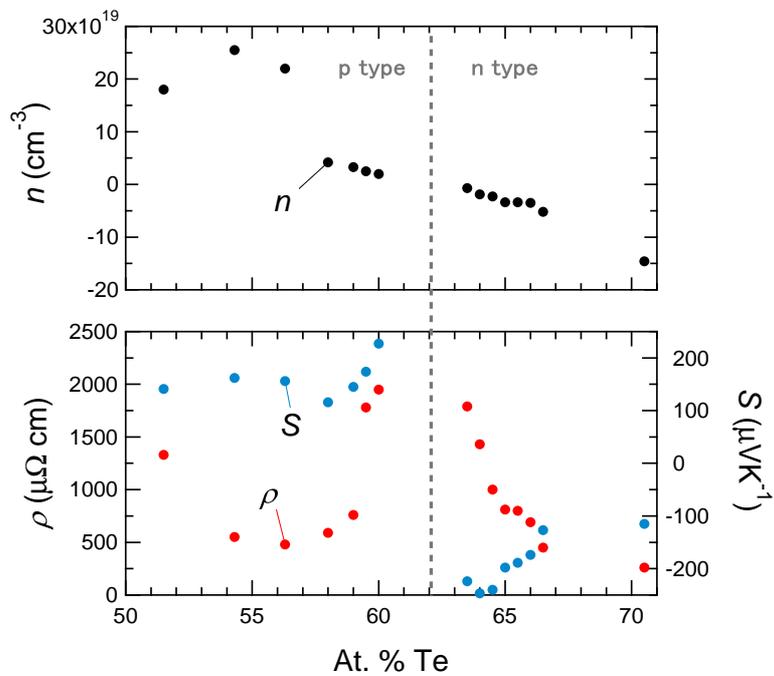


図 1.3: キャリア密度 n 、抵抗率 ρ 、ゼーベック係数 S の Te 組成依存性 [18]。

1.2 高圧下の Bi_2Te_3 の伝導と結晶構造

1.2.1 高圧下での伝導特性と結晶構造におけるこれまでの報告

熱電性能向上への期待もあり、圧力下の物性研究も 1960 年代から幾つかおこなわれてきた [20, 21]。前述の図 1.3 に示したように、 Bi_2Te_3 は Te 組成によりキャリア密度だけでなくキャリア種も変化する。そのため、Il'ina らはキャリア種・密度が異なる試料について電気抵抗測定を行い、圧力誘起超伝導とみられる電気抵抗の急落が 60–100 kbar (約 6–10 万気圧) で観測されたことを報告した [22, 23]。図 1.4 にキャリア種・密度の違いによる超伝導転移温度の圧力変化を示す。この結果ではキャリア種はホールでキャリア密度が高い試料の方が超伝導の発現する圧力が低い。また、この圧力領域における最も高い転移温度は 71 kbar での 4.3 K を報告し、これは Bi_2Te_3 の高圧相のものであるとした。しかし、これらの報告では超伝導のひとつの特徴であるゼロ抵抗は示されなかった。その原因として、当時の測定技術では実験の非静水圧性が高かった可能性が考えられる。実際、Il'ina らは圧力媒体として固体である塩化銀もしくはパイロフェライトを用いていた。その後、最近までこの物質の高圧下の物性研究に関する報告はほとんどなく、圧力誘起超伝導については高圧下磁気測定によるマイスナー効果の観測なども行われなかった。熱電性能向上の立場からは圧力下でのギャップの減少に伴うゼーベック係数の低下や低温での圧力実験の困難さから、 Bi_2Te_3 の高圧下の物性研究は注目されなかったからである。

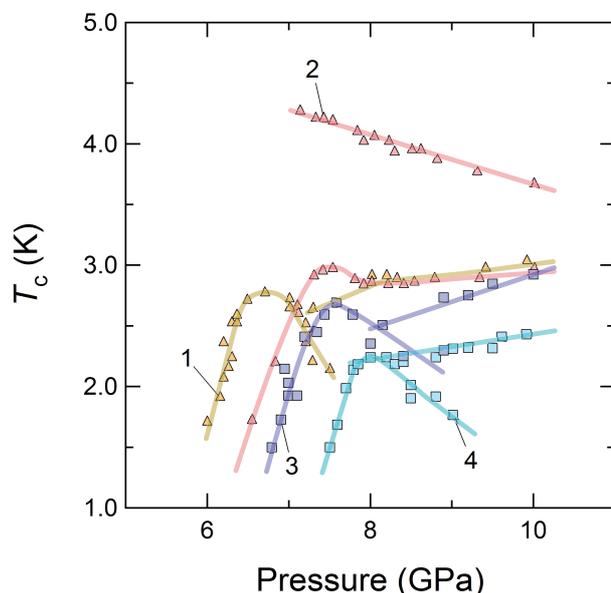


図 1.4: 超伝導転移温度 T_c の圧力依存性 [22, 23]。常圧における試料のキャリア密度はそれぞれ 1: $p = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、2: $p = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、3: $n = 9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、4: $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。●は我々の報告した T_c^{onset} [26]。

一方、圧力下の結晶構造についてもいくつかの報告がある。 Bi_2Te_3 の圧力下の構造については 1960 年代に室温領域の 65–70 kbar (6.5–7.0 GPa) 以上で Bi_2Te_3 が常圧相とは異なる三方晶構造を持つ準安定相を示すことが報告された [24]。その後、2007 年には圧力媒体にメタノールとエタノールの混合液を用いた放射光 X 線回折実験が 20 GPa までおこなわれ、 Bi_2Te_3 が 7–10 GPa で空間群 $I222$ の斜方晶構造へ相転移することが報告された [25]。これらの報告において高压相への転移圧はおおよそ一致するものの、それぞれ異なった結晶構造が提案されており、高压相の結晶構造は不明のままである。

Bi_2Te_3 の圧力誘起超伝導や結晶構造相転移については上記の報告以降、現在に至るまで報告がない。そこで我々は、これまで不明となっていた Bi_2Te_3 の圧力下の伝導特性と構造を明らかにすることを目的として、比較的静水圧性の良い液体の圧力媒体を用いて Bi_2Te_3 の電気抵抗測定および圧力媒体としてヘリウムを用いた放射光 X 線回折実験を行った [26, 27, 28]。図 1.5 に電気抵抗率の (a) 室温における圧力依存性と (b) 温度依存性を示す。室温で加圧すると抵抗率は 8 GPa で急激に減少する。抵抗率は一気圧から 2.8 GPa までの圧力では、冷却に対して減少する正の温度依存性を示し、6.2 GPa では負の温度依存性を示して低温で急落する。8.1 – 10 GPa ではゼロ抵抗が観測されたことから、6.2 GPa の低温における急落は超伝導であると考えられる。図 1.6(a) に超伝導転移温度 T_c^{onset} とゼロ抵抗を示した温度 T_c^{zero} の取り方の例を示す。得られた各圧力での T_c^{onset} と T_c^{zero} を図 1.6(b) に示す。6 – 9 GPa で T_c^{onset} は加圧に対して上昇し、9–10 GPa では減少するが、11 GPa 以上で再度増加する。 T_c^{zero} は 8–9 GPa で上昇、10–12 GPa で減少するが 13 GPa で急激に増加した。この T_c^{onset} と T_c^{zero} の複雑な圧力変化は、この圧力領域で Bi_2Te_3 が複数回の構造相転移を起こしているためだと考えられる。

室温における Bi_2Te_3 の回折パターンの圧力変化を図 1.7 に示す。 Bi_2Te_3 を室温で加圧すると 8 GPa 付近で構造相転移が起こり、常圧相の最強線の高角側に常圧相と異なる高压 II 相からの反射が現れる。さらに加圧すると常圧相からの反射は減少して高压 II 相は増大し、11.7 GPa では高压 II 相単相となった。14.0 GPa では高压 II 相と異なる高压 III 相の反射が現れる。16.5 GPa ではほぼ III 相単相となるが、II 相が残存し新たな高压 IV 相の反射が生じているため、III 相単相の反射は得られない。高压 II 相の結晶構造は 1.2.1 節で報告された $R-3m$ 構造と $I222$ 構造のどちらの構造でも説明できなかった。また Jacobsen らが 20 GPa までの X 線回折実験を行ったにもかかわらず、高压 III 相の報告がなかったことは彼らの実験の非静水圧性の高さが原因だと考えられる。高压 IV 相では 14° 付近の反射のみしか得られていないため、結晶構造を決定することができない。

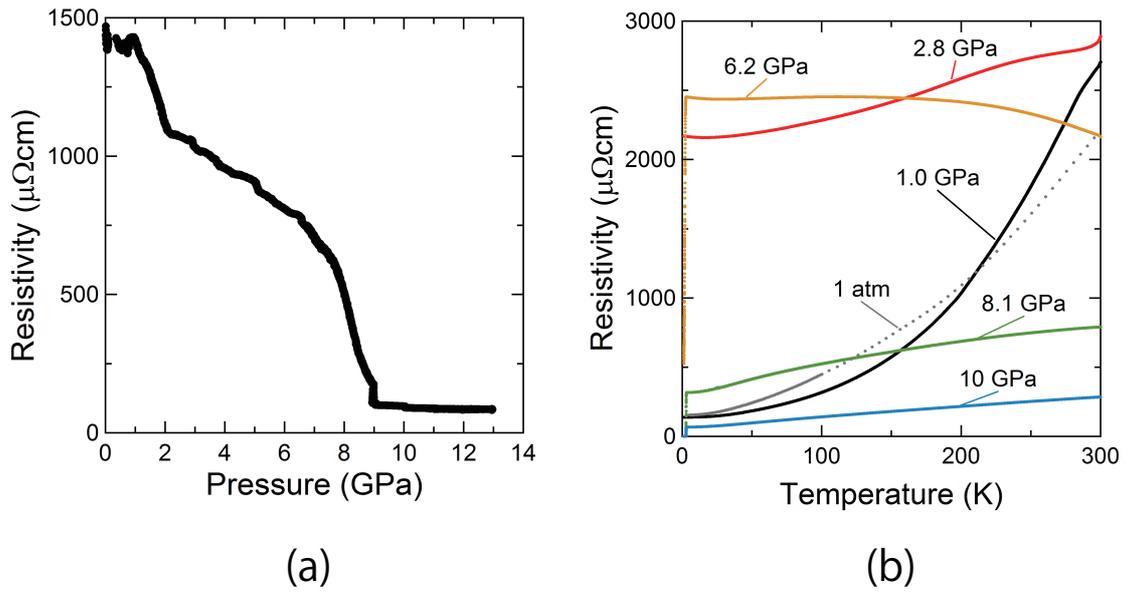


図 1.5: Bi_2Te_3 の電気抵抗率の (a) 室温における圧力依存性と (b) 温度依存性。常圧 (1atm) での抵抗率の温度依存性のデータは圧力セルを使用せず、試料を直接冷凍機に取り付けて測定している。

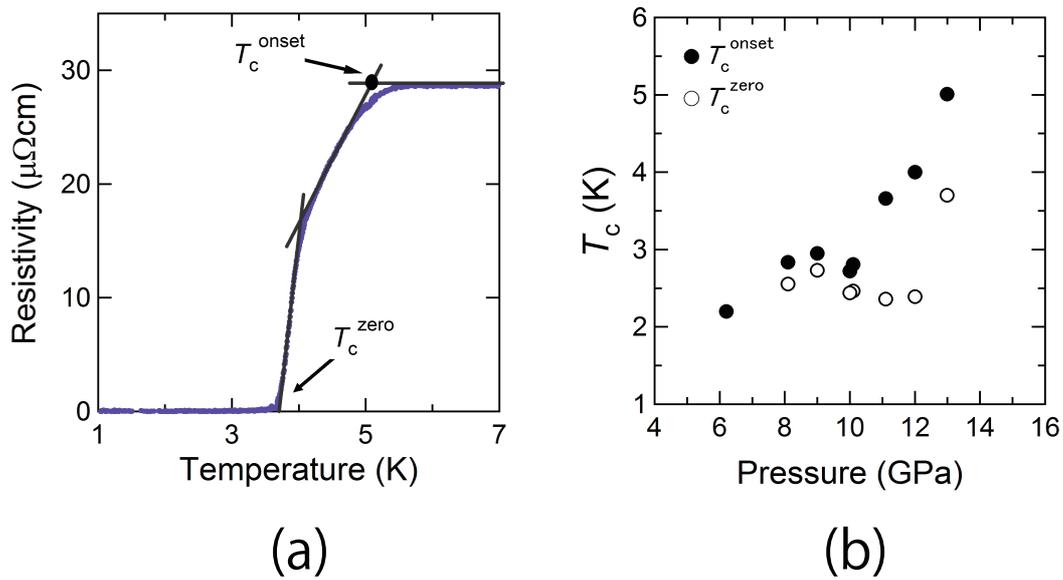


図 1.6: (a) 超伝導転移温度 T_c^{onset} とゼロ抵抗を示した温度 T_c^{zero} の取り方の例。データは 13 GPa での抵抗率の温度依存性の超伝導転移温度付近を示す。(b) T_c^{onset} と T_c^{zero} の圧力依存性。

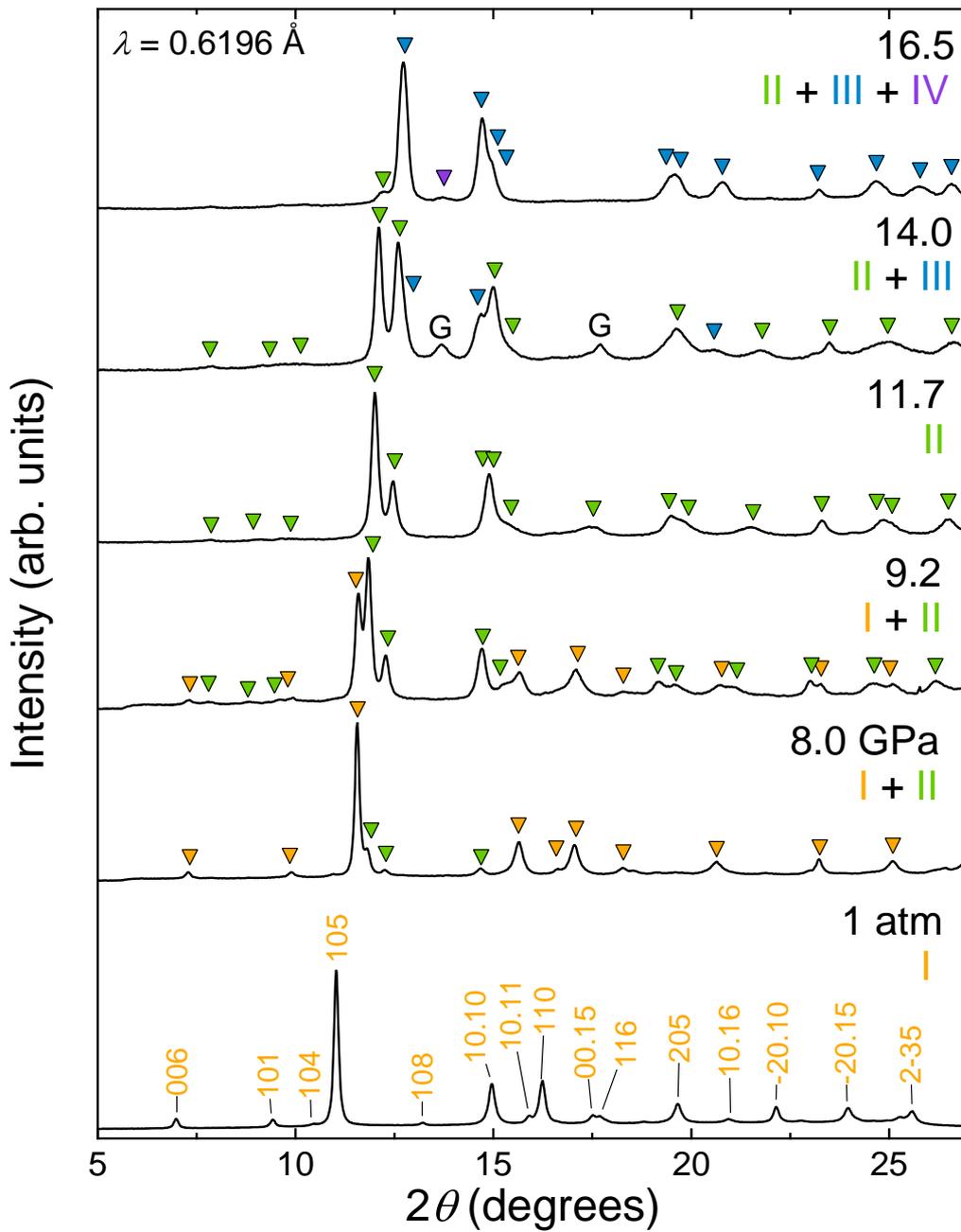


図 1.7: Bi_2Te_3 の室温における X 線回折パターンの圧力変化。橙、緑、青と紫色の ∇ はそれぞれ常圧相、高圧 II、III と IV 相の高圧相からの反射を示す。

これまでに得られた Bi_2Te_3 の高圧物性測定の結果を 図 1.8 にまとめる [26]。図は上段から室温における結晶構造と電気抵抗率の圧力依存性、下段は超伝導転移温度 T_c^{onset} とゼロ抵抗を示した温度 T_c^{zero} の圧力変化を示す。 Bi_2Te_3 は室温下 8 GPa 付近で高圧 II 相への構造相転移に伴い、室温での抵抗率が急激に減少する。8 GPa 以上ではゼロ抵抗が観測されたことから、 Bi_2Te_3 は構造相転移によって超伝導を生

じると考えた。6 GPa では T_c^{onset} は観測されたもののゼロ抵抗が観測されなかった。それゆえ、この圧力で X 線回折実験では観測できない程度の高圧 II 相が部分的に存在していると考えた。前述の I'ina らの報告した圧力誘起超伝導も 60kbar (6 GPa) から生じたことも同様の理由が原因と考えられる。9–12 GPa での T_c^{zero} の減少は、高圧 II 相の T_c の圧力依存性を示しており、高圧 II 相の T_c は負の圧力依存性を示すと考えられる。また、11 GPa 以上での T_c^{onset} と T_c^{zero} の急激な上昇は高圧 III 相への転移によるものと考えられる。加圧により転移温度が上昇していることから、高圧 III 相の T_c は高圧 II 相より高いと予想される。

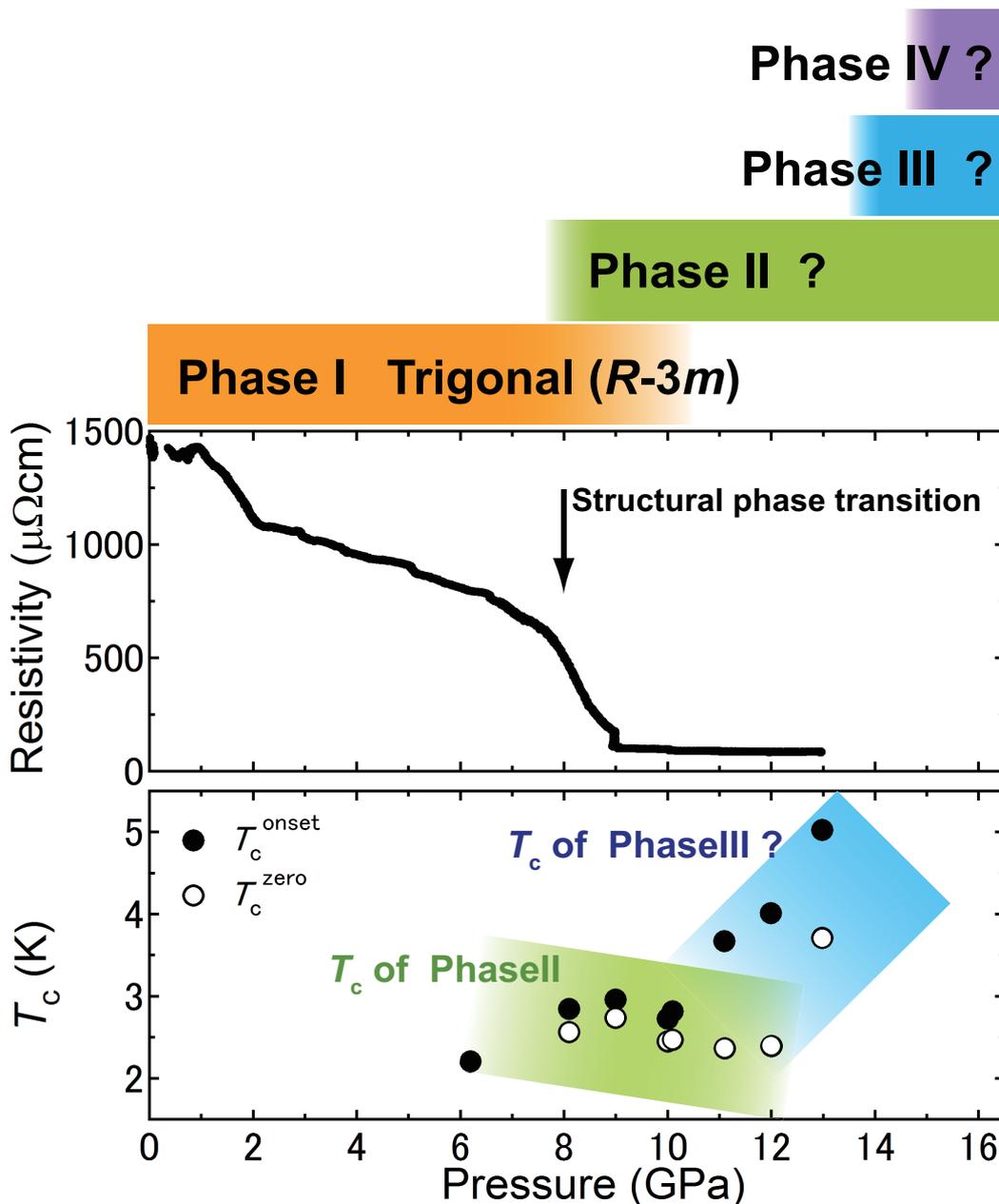


図 1.8: Bi_2Te_3 の室温における結晶構造と電気抵抗率および超伝導転移温度の圧力変化。

1.2.2 高圧下構造の決定と常圧相の超伝導

1.2.1 節で述べたように、我々はこれまでに Bi_2Te_3 の圧力誘起超伝導と構造相転移との相関を明らかにした [26]。その結果、 Bi_2Te_3 の T_c の圧力依存性は高圧下の結晶構造変化によって複雑に変化することがわかった。しかし、これら高圧 II、III および IV 相の結晶構造は未だに明らかになっていない。これまでに我々が行った実験では高圧 II 相単相の回折パターンは得られているが、高圧 III 相は単相が得られなかった。また、IV 相は得られた反射がひとつのみであったため結晶構造の決定を行うことはできなかった。 Bi_2Te_3 の圧力誘起超伝導を論じるためには高圧下の結晶構造を明らかにする必要がある。そのため、線源である放射光 X 線の波長をさらに短くするなど、実験条件を変更して再度高圧下 X 線回折実験を行い、高圧 IV 相の回折パターンを明らかにして Bi_2Te_3 の高圧下の構造決定を行う必要がある。

また近年では、 Bi_2Te_3 やセレン化ビスマス (Bi_2Se_3) などのビスマス系合金は、バルクはギャップを有する絶縁体だが、そのエッジにギャップレスな金属状態を持つ三次元トポロジカル絶縁体として注目を集めている [29, 30]。さらに、トポロジカル絶縁体である Bi_2Se_3 に銅 (Cu) をインターカレートした $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ が超伝導を示すことが報告され、さかんに研究が行われている [31]。この新しい物理現象の報告に伴って Bi_2Te_3 の圧力下の電気抵抗測定が再度おこなわれるようになった。ごく最近、Zhang らなどにより常圧相の圧力領域を含む 3.2 GPa 以上で超伝導が報告された [32, 33]。 Bi_2Te_3 の常圧相はトポロジカル絶縁体であるため、常圧相の結晶対称性を保っている圧力領域で超伝導が生じれば、それはトポロジカル超伝導である可能性がある。それゆえ、Zhang らの報告した Bi_2Te_3 の常圧相での超伝導は非常に興味を持たれた。図 1.9 に文献 [32, 33] とこれまでの我々の研究 [26] の超伝導転移温度 T_c^{onset} の圧力依存性を示す。Zhang らの報告した T_c の圧力変化は、我々の結果と比べて超伝導が生じる圧力が 3 GPa ほど低圧であり、常圧相で圧力誘起の超伝導を観測したと報告した。Zhang らは我々の結果 [27] と超伝導が生じる圧力が異なる原因として、測定した試料のキャリア密度の違いを挙げた。しかし、1.2.1 節で示したように、常圧におけるキャリア密度が同程度である Il'ina らの実験では 3 GPa 付近での超伝導は報告がない (表 1.1)。このように、研究グループごとに超伝導の発現圧力が異なる理由としては、キャリア密度以外にも試料への圧力の非静水圧性 (一軸圧性) が考えられる。近年、注目を集めている鉄系超伝導体の母物質である SrFe_2As_2 は圧力誘起超伝導を示すことが知られているが、超伝導を示す臨界圧力などの実験結果が研究グループによって異なる。その原因として試料へ印加される圧力の一軸圧性の影響であることがわかっており [34]、使用する圧力セルや媒体の違いにより実験結果が異なる。Zhang らがこれらの測定に用いた加圧セルはダイヤモンドアンビルセル (DAC)、圧力媒体は固体の塩化ナトリウムや窒化ホウ素である (表 1.1)。また Zhang らが DAC に封入した試料は単結晶試料であり、ダイヤモンドアンビルで試料が直に押され、非常に一軸圧性高い状態となっている可能性がある。

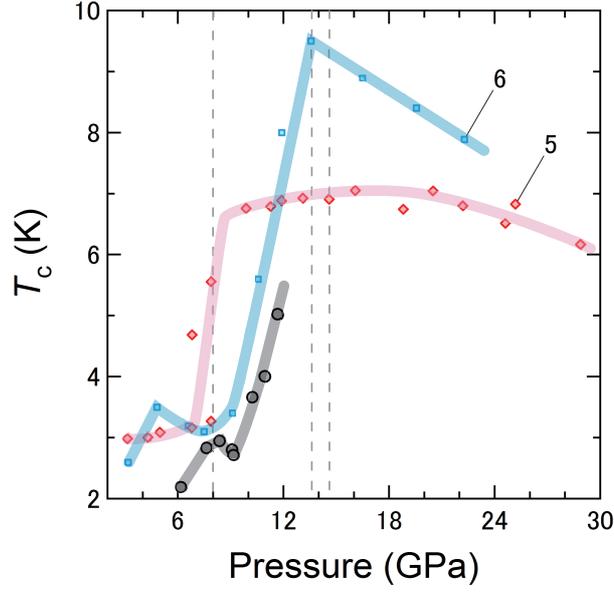


図 1.9: 超伝導転移温度の圧力依存性 [32, 33]. 常圧における試料のキャリア密度はそれぞれ 5: $p = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (30 K)、6: $p = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (2 K). ●は我々の報告した T_c^{onset} [26].

表 1.1: 図 1.4、1.9 の試料番号、圧力装置、圧力媒体、試料のキャリア密度、超伝導転移温度の生じる圧力における T_c 、超伝導転移温度の最大値 T_c^{max} の研究グループによる比較.

試料	圧力装置	圧力媒体	キャリア密度 (cm^{-3})	$T_c(\text{K})/P(\text{GPa})$	$T_c^{\text{max}}(\text{K})/P(\text{GPa})$
1 ^[23]	対向型	pyrophyllite	$p = 2 \times 10^{19}$	1.7/6.0	2.7/10
	アンビルセル	もしくは AgCl			
2 ^[22, 23]	対向型	pyrophyllite	$p = 1.5 \times 10^{18}$	1.72/6.5	4.2/7.1
	アンビルセル	もしくは AgCl			
3 ^[23]	対向型	pyrophyllite	$n = 9 \times 10^{19}$	1.5/6.7	2.8/10
	アンビルセル	もしくは AgCl			
4 ^[23]	対向型	pyrophyllite	$n = 2 \times 10^{18}$	1.5/7.5	2.5/10
	アンビルセル	もしくは AgCl			
5 ^[33]	DAC	soft hBN	$p = 3-6 \times 10^{18}$ (30 K)	3/3.2	8.1/8.9
6 ^[32]	DAC	NaCl	$p = 1.040 \times 10^{19}$ (2 K)	2.6/3.2	10/14

1.3 Bi-Te-Se 系化合物の伝導と結晶構造

近年、 Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 は三次元トポロジカル絶縁体として研究が盛んに行われていることは前節で述べた。しかし、これら Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 は Te や Se の欠陥や Bi と Te もしくは Se の置換が起きやすく、キャリア濃度の制御が難しい。そのため、 Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 はバルクの伝導が支配的となり、トポロジカル絶縁体の特徴である表面の伝導を調べるのが難しい。このような理由から、バルク伝導の絶縁性が高く、表面の伝導を観測しやすい試料が求められた。そのような中で、 Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 と結晶構造が同型である $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ が新しいトポロジカル絶縁体として発見され、低温での抵抗率が $1 \Omega\text{cm}$ 以上のバルク絶縁性の高い物質として注目されている [35]。一気圧においてはバルクのバンドギャップは $E_g \approx 300 \text{ meV}$ であるが、そのギャップの内部にバルクの価電子バンドからの励起エネルギー $\Delta \approx 30 \text{ meV}$ に不純物バンドが存在する [35]。 Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 は常温常圧で三方晶構造を持つが、ユニットセルは六方格子であらわされる (図 1.10 左、右)。ユニットセルは $6c$ サイト ($00z$) の Bi と Te^{II} および $3a$ サイト (000) の Te^{I} からなり、quintuple layer $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Bi-Te}^{\text{I}}\text{-Bi-Te}^{\text{II}}$ が c 軸方向に重なっている。図 1.10 中央に示すように、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ は Bi_2Te_3 の Te^{II} サイト $6c$ (000) が Se で置換された物質である。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ も Bi_2Te_3 と同様に Se ($\text{Te}^{\text{II}}\text{)-Se}(\text{Te}^{\text{II}})$ 間は Van der Waals 力で結合しており、この弱い結合のために試料は劈開性をもつ。

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の高圧下の伝導については Luo らがキャリア密度 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の試料について 1 GPa 程度までの電気抵抗率を測定しているが、圧力誘起超伝導および構造相転移の報告はない [36]。

Bi_2Te_3 と同様に、 Bi_2Se_3 も圧力下の電気伝導および構造の測定が 1960–70 年代に行われている [37, 38, 39, 40]。室温で加圧すると電気抵抗率は上昇し、10 GPa 付近で構造相転移を伴って急激に減少して金属相へと相転移する [37]。この報告では圧力誘起超伝導が観測されなかったが、最近、10 GPa 以上の圧力において超伝導が発現することが報告された [41]。一方、圧力下の構造に関しては、 Bi_2Se_3 が 11 GPa までに三方晶 ($R\text{-}3m$) と斜方晶 ($Pbnm$) 構造への相転移を起こし、11 GPa 以上では正方晶 ($P4_2/nmc$) 構造となることが報告された [40]。しかし近年、Viraplana らにより、 Bi_2Se_3 の室温高圧下のラマン分光法および放射光 X 線回折実験が行われ、構造相転移は 9.7 GPa で起こり、後述の 3.1.3 節で述べるように Bi_2Te_3 と同様に単斜晶 ($C2/m$) 構造へと相転移することがわかっている [42]。

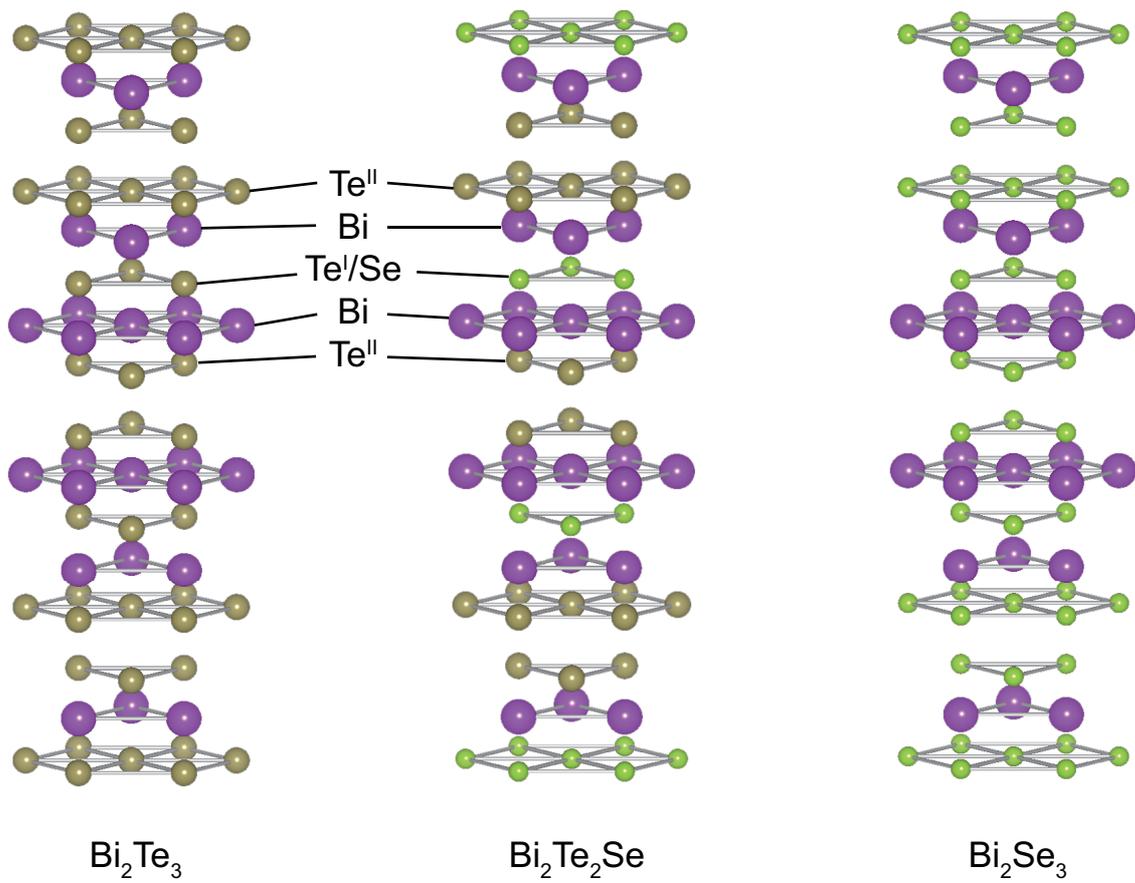


図 1.10: 左から Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 Bi_2Se_3 の結晶構造の概略図。

1.4 研究目的

V、VI 族元素である Bi、Te、Se は高圧下で多彩な構造を見せ、圧力誘起超伝導を示す。これらの化合物である Bi-Te-Se 系化合物もまた、圧力に対して多彩な高圧物性を示すことが予想され、大変興味深い。Bi-Te-Se 系化合物の中でも熱電変換材料として最も有名な Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 については高圧下の伝導や結晶構造に関するいくつかの報告がある。しかしながら、1.2.1、1.3 節で述べたように、 Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 などの Bi 系二元系合金の圧力下の結晶構造および構造相転移、圧力誘起超伝導は未だに不明瞭であり、高圧下の構造と圧力誘起超伝導の関係は明らかになっていない。そのような中で、近年、 Bi_2Te_3 を始めとするビスマス系化合物がトポロジカル絶縁体という新奇の物性を示す物質として注目されており、常圧相で観測される圧力誘起超伝導がトポロジカル超伝導である可能性がある。そのため、現在、ビスマス系化合物の高圧下の物性測定に非常に注目が集まっている。このような経緯から、 Bi_2Te_3 をはじめとしたビスマス系化合物について静水圧性のよい条件下で精度の良い伝導特性や結晶構造を得ることは大変重要である。

本研究では、Bi-Te-Se 系化合物の圧力下の構造および伝導を系統的に調べることで、この化合物の高圧下物性を明らかにすることを目的とした。

この目的を達成するにあたり、比較的静水圧性の良い条件で高圧下における物性測定が重要である。そのため、本研究では高圧下の電気抵抗測定には液体の圧力媒体を用いることのできる改良型ブリッジマンアンビルセルを使用した。また、高圧下の X 線回折実験には圧力媒体としてヘリウム封入したダイヤモンドアンビルセルを使用した。

第2章 実験方法

2.1 購入・作製試料の諸物性

本研究では化学量論組成 Bi_2Te_3 として高純度化学研究所社製の 99.99% を用いた。

非化学量論組成 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ は高純度化学研究所社製の純度 99.999% の Bi と Te の粉末試料を Te 組成が 65% になるように秤量して石英管に真空封入し、700°C、24 時間で融解、続いて 500°C まで 100 時間で徐冷し、その後水冷して合成した。

また、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 試料は筑波大学門脇研究室より提供されたものを使用した [43]。

本研究で使用した試料はキャリア種、ゼーベック係数およびキャリア密度を調べるため、ゼーベック装置および Quantum Design 社製の Physical Property Measurement System (PPMS) を用いた。

ゼーベック係数の測定はシーソーヒーティング法 [44] を用いて、23–300 K の温度範囲でおこなった。シーソーヒーティング法は試料の両端にヒーターを置き、これを交互にオンオフして温度勾配を逆転させて熱起電力を測定する方法である。この方法では試料以外の余分な起電力が相殺されるため、微小な起電力でも精度良く測定することができる。

常圧下のホール効果測定は 5–300 K までの温度範囲で Bi_2Te_3 では 1–8 T、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ では 1–5 T の磁場範囲でおこなった。単一キャリアの場合のキャリア密度 n (cm^{-3}) は次式で求められる。

$$R_H = \frac{V_H d}{IB}$$
$$n = \frac{1}{R_H e}$$

ホール係数 R_H 、 V_H はホール電圧、 d は磁場方向の試料の厚さ、 I は流す電流、 B は印加する磁場を示す。実際には V_H を測定して R_H を算出し、 R_H からキャリア密度を求める。 e はキャリアの電荷であり、 R_H の符号は電子（ホール）の場合には負（正）となる。

2.1.1 Bi₂Te₃ のキャリア密度

測定は購入した試料から無作為に取り出した2つの試料について行った。図2.1、2.2に2つの試料の常圧における(a)電気抵抗率の温度依存性、(b)ホール抵抗の磁場依存性および(c)キャリア密度の温度依存性を示す。図2.1、2.2(a)から試料の抵抗率は室温で1700 – 2700 $\mu\Omega\text{cm}$ であることがわかった。また文献[26]からゼーベック係数は室温で125 μVK^{-1} である。図2.1(b)では、測定した全温度領域でホール抵抗が磁場に対してほぼ直線的であり、キャリア種がホールであることがわかる。一方、2.2(b)では室温付近ではホール抵抗が直線的であり、キャリア種はホールである。しかし、冷却するとゼロ磁場においてホール抵抗ゼロとなる直線ではなくなる。さらに140 K以下では低磁場領域でホール抵抗の磁場依存性の傾きが負となり、電子が支配的となっている。図2.2(a)の抵抗率の温度依存性を見ると、低磁場側のホール抵抗の傾きが正から負に変化する150 K付近で山となっていることがわかる。図(b)の結果から、キャリア密度の温度依存性を求めるとそれぞれ図2.1、2.2(c)となる。図2.1(c)からキャリア密度は冷却に対して減少することがわかる。一方、図2.2(c)から、この試料のキャリア密度は200 Kまでの冷却で減少し、200 Kでは上昇した。200 K以下ではホール抵抗が直線でフィッティングできなくなるため、キャリア密度を求めることができなかった。これらの試料の室温におけるキャリア密度は $2.7 - 7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であることがわかった。

以上の結果より、図1.3[18]から購入試料のTe組成を見積もると59 – 61 %程度であることがわかった。このTe組成領域に対応するキャリア密度は $6.5 \times 10^{18} - 3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、Il'inaらおよびZhangらの報告したp型Bi₂Te₃試料のキャリア密度[22, 23, 32]を含む。

2.1.2 Bi₃₅Te₆₅ のキャリア密度

と試料の均一性 作製したBi₃₅Te₆₅試料の均一性の確認するために、島津製作所社製の電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて、250 $\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$ の領域をマッピング分析して構成元素の濃度分布を調べた。EPMAは試料に電子線を照射し、照射された部分から放射される特性X線を検出し、元素種と分布状態や濃度などを調べることができる。測定試料は結晶のc軸方向に剥離させて清浄な面を出し、a – b面内でマッピングした。試料表面のマッピングはBi、Teに加えて、試料の酸化の有無を調べるために酸素についても行った。図2.3にEPMAの定性分析の測定結果を示す。上段左、右はそれぞれBiとTe、下段右は酸素のマッピング画像である。試料表面はBiやTeの濃度分布が均一である。また、酸素はほぼ存在せず、試料が酸化していないことが確認できた。

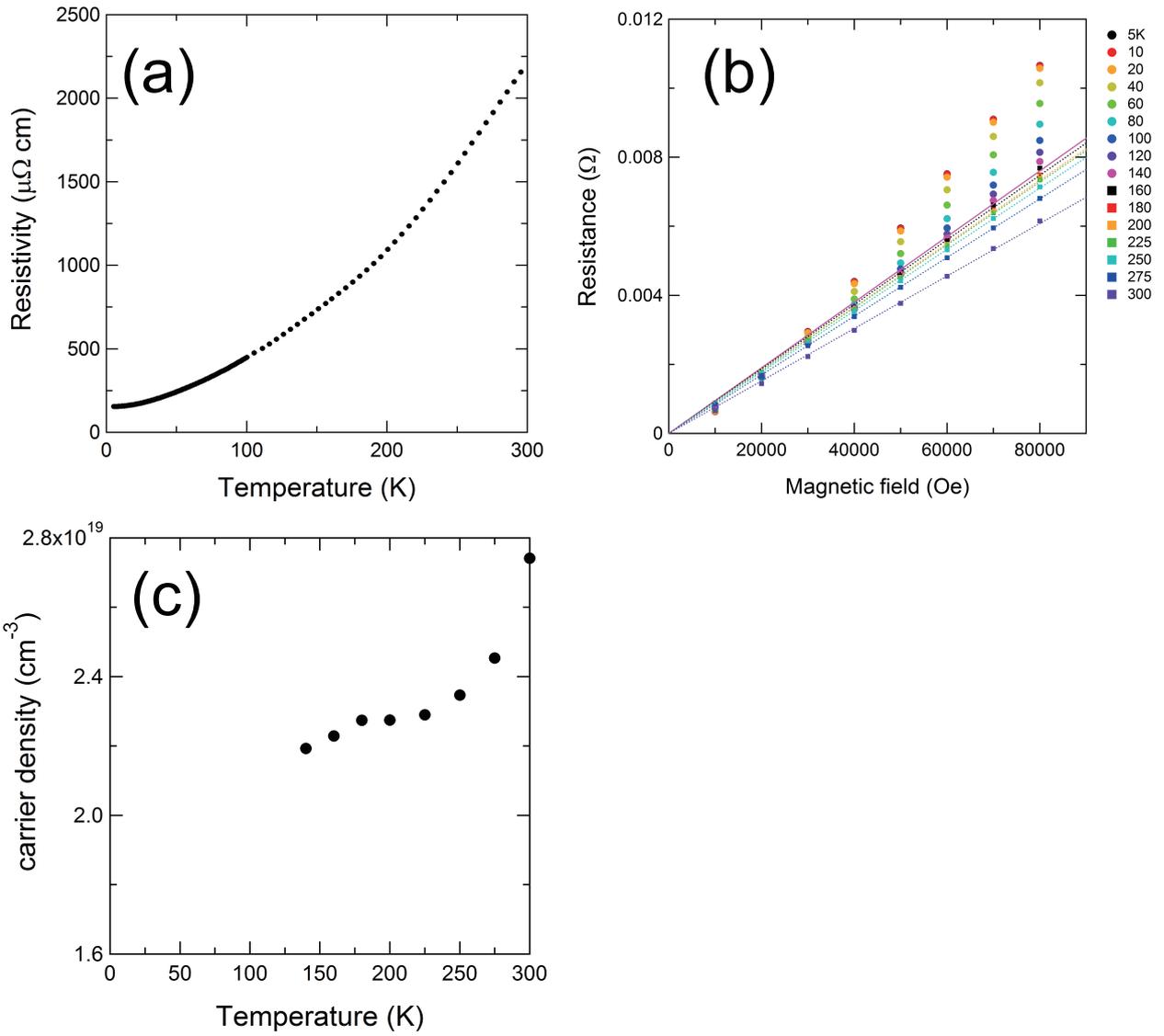


図 2.1: 常圧下の Bi_2Te_3 の (a) 電気抵抗率の温度依存性、(b) ホール抵抗の磁場依存性、(c) キャリア密度の温度依存性。

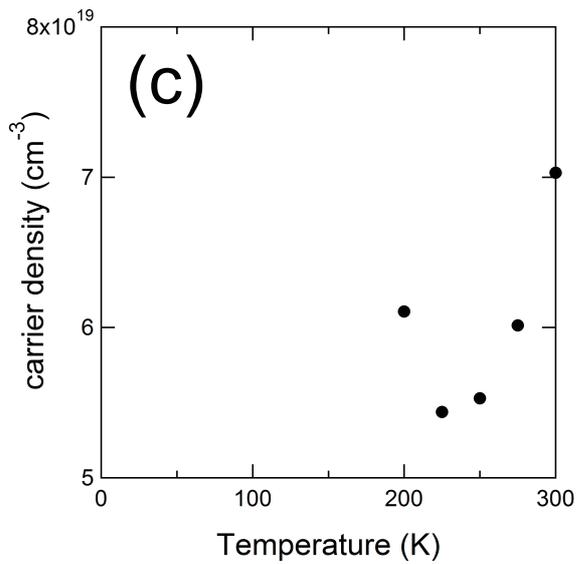
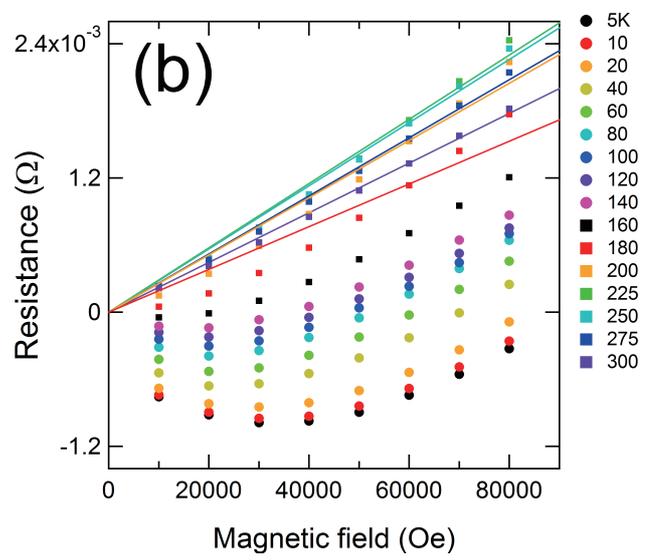
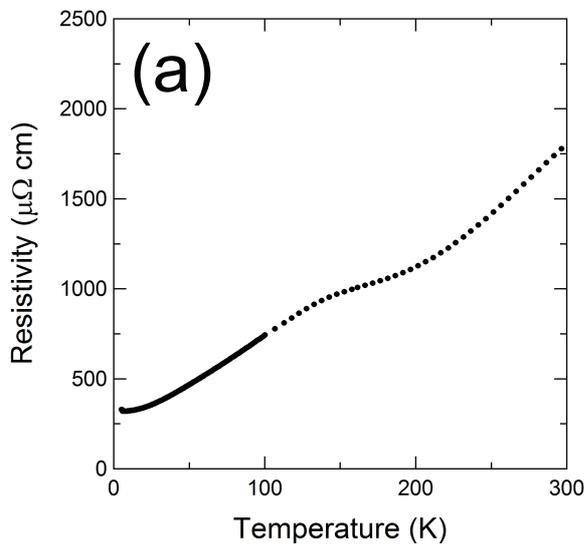


図 2.2: 常圧下の Bi_2Te_3 の (a) 電気抵抗率の温度依存性、(b) ホール抵抗の磁場依存性、(c) キャリア密度の温度依存性。

File Name : Bi65-1-1
 File Comment :
 Position Comment :
 Acc.V(kV) = 15.0, Beam Size(um) = 1, B.C.(uA) = 0.10, S.C.(nA) = 51.49,
 Scan Mode = Stage Scan, Step Size(um) X = 1.000 Y = 1.000,
 Data Points = 250 x 250, Area Size(um) = 250.00 x 250.00, SamplingTime(ms) = 20.00

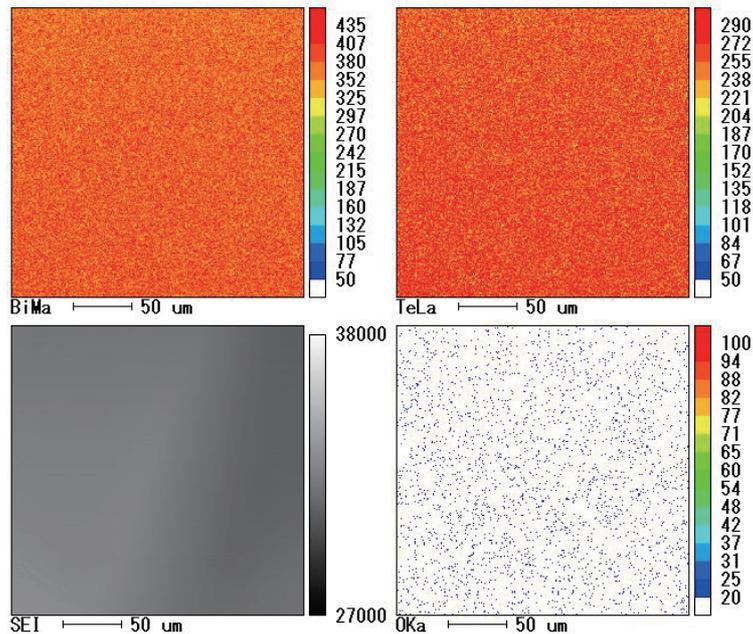


図 2.3: $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の EPMA の結果。それぞれ上段左: Bi、右: Te、下段左: 試料表面の SEM 画像、右: O である。

次に、作製した $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ のその Te 組成を調べるために電気抵抗率とキャリア密度、ゼーベック係数を測定した。測定は作製試料から無作為に切り出した 2 つの試料について行った。図 2.4、2.5 に作製した $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の常圧における (a) 電気抵抗率の温度依存性、(b) ホール抵抗の磁場依存性および (c) キャリア密度の温度依存性を示す。(d) ゼーベック係数の測定は図 2.4 の試料のみで行った。

$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の室温における抵抗率は図 2.4、2.5(a) から $1300\text{--}2200 \mu\Omega\text{cm}$ であることがわかった。また、図 2.4、2.5(b) から、測定した全温度領域でホール抵抗はゼロ磁場においてゼロ抵抗を通り、磁場に対して直線に変化する。ホール抵抗の符号が負であることからキャリア種が電子であることがわかる。(b) の結果から、キャリア密度の温度依存性を求めると、図 2.4、2.5(c) となる。どちらの試料も、冷却に対してキャリア密度が減少することがわかった。また室温におけるキャリア密度は $1.6\text{--}4.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であることがわかった。ゼーベック係数は図 2.4(d) から、室温付近で約 -250VK^{-1} の熱電能をもつ。起電力の符号が負であるため、ゼーベック係数の測定からも試料のキャリア種は電子であることがわかる。

以上の結果より、図 1.3 から作製試料の Te 組成を見積もると 64%程度であることがわかり、ほぼ仕込み組成のものが作製できていることが確認できた。表 2.1 に常温常圧において測定した試料の抵抗率、ゼーベック係数、キャリア密度、キャリア種をまとめる。

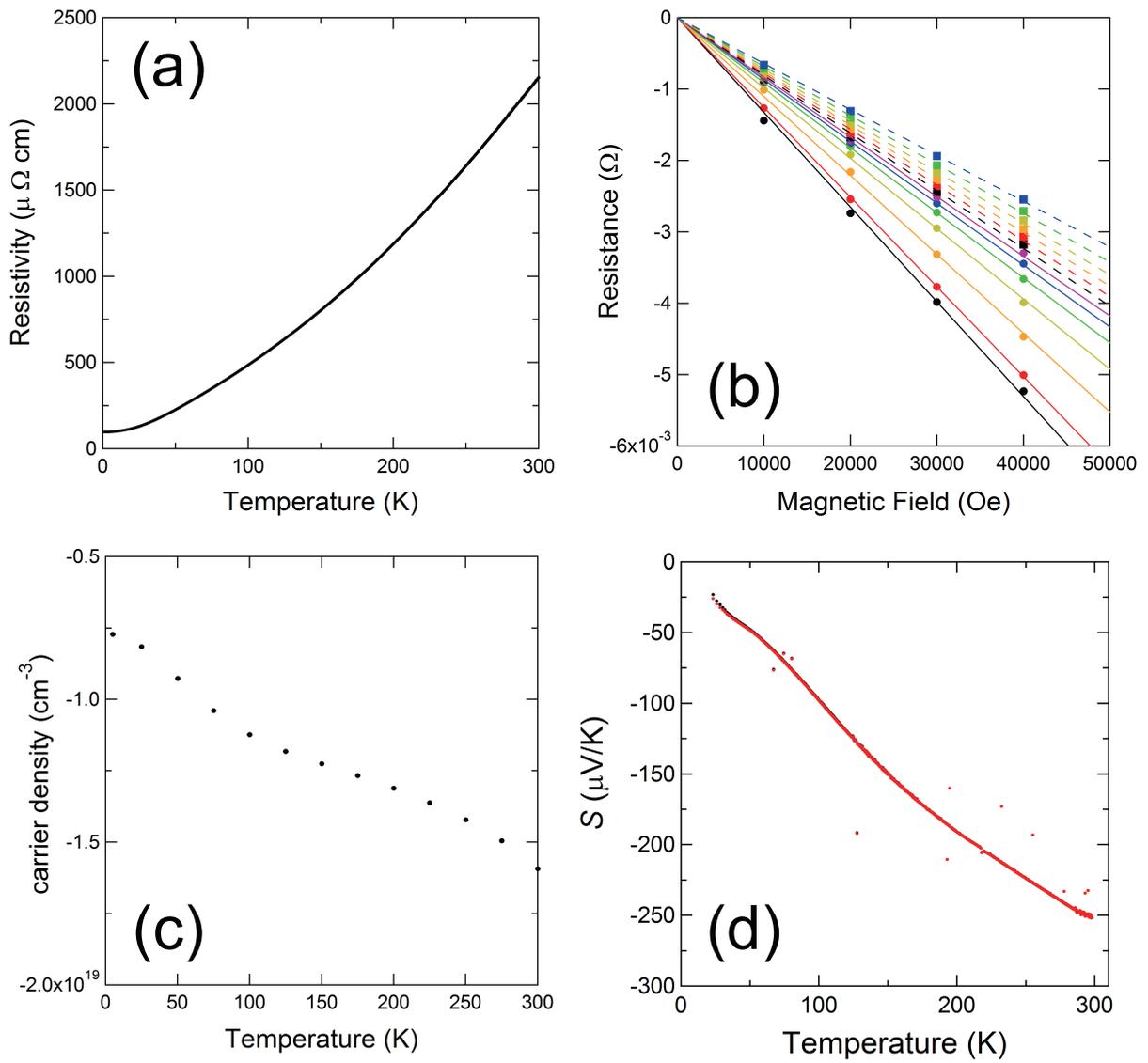


図 2.4: 常圧における $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の伝導特性。(a) 電気抵抗率の温度依存性、(b) ホール抵抗の磁場依存性、(c) キャリア密度の温度依存性、(d) ゼーベック係数の温度依存性。

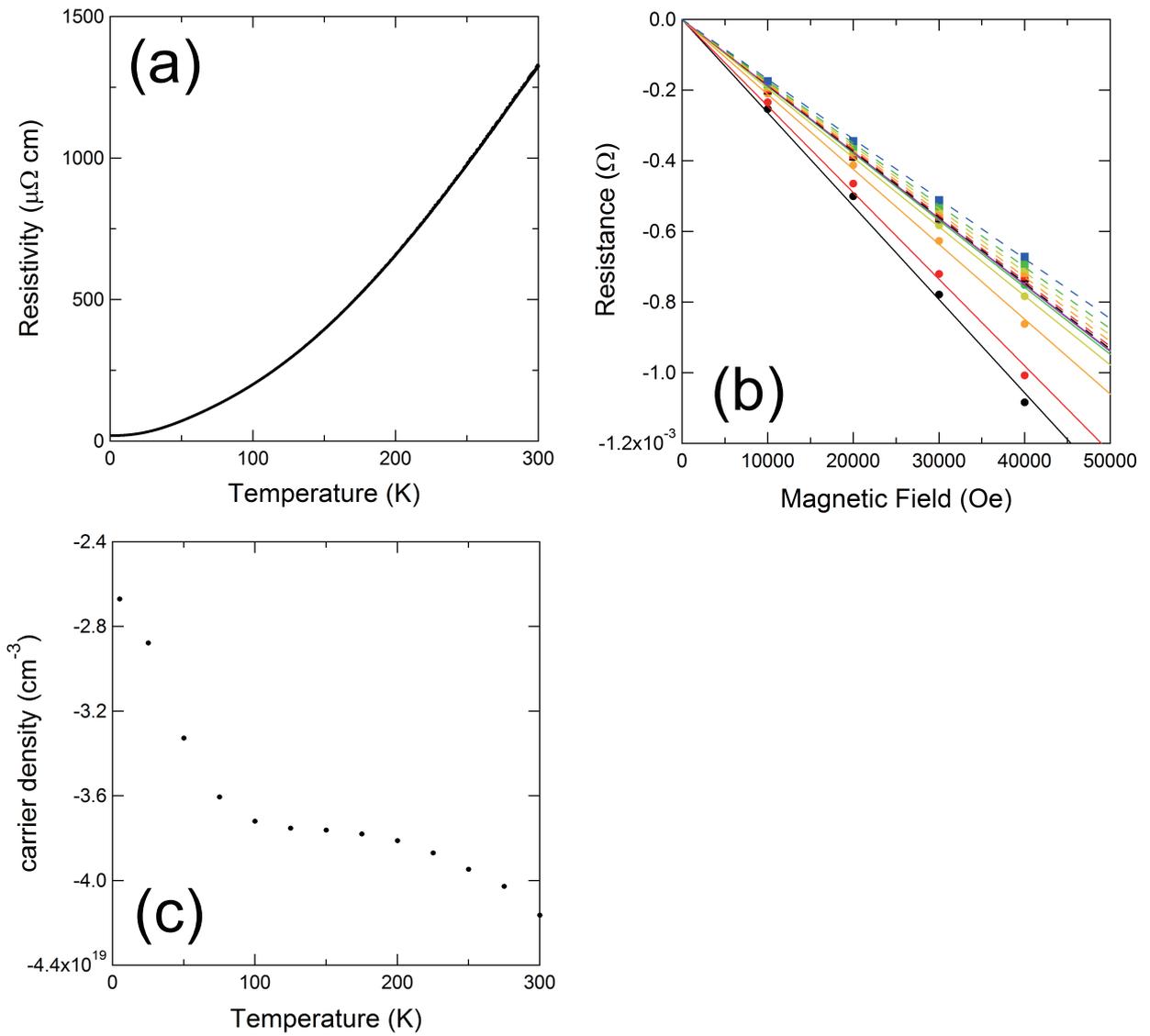


図 2.5: 常圧における $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の伝導特性。 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の伝導特性。(a) 電気抵抗率の温度依存性、(b) ホール抵抗の磁場依存性、(c) キャリア密度の温度依存性。

表 2.1: 試料の室温における抵抗率、ゼーベック係数、キャリア密度、キャリア種のまとめ

試料	抵抗率 ($\mu\Omega\text{cm}$)	ゼーベック係数 (VK^{-1})	キャリア密度 (cm^{-3})	キャリア種 (GPa)
Bi_2Te_3 #1	1700	125	2.7×10^{19}	ホール
Bi_2Te_3 #2	2700	-	7.0×10^{19}	ホール
$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ #1	2200	-250	1.6×10^{19}	電子
$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ #1	1300	-	4.1×10^{19}	電子

2.2 高圧下の放射光 X 線回折実験

2.2.1 ダイヤモンドアンビルセル

実験に用いたスクリー型ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の概略図を図 2.6 に示す。DAC は対向アンビル型の加圧装置のひとつで、図 2.6 の左に示すように試料室となる穴を開けたガスケットをダイヤモンド製のアンビルで挟み、DAC 下部にある加圧ねじを回転させて下部アンビルを押し上げることで試料室に圧力が発生する。試料室には粉末試料および圧力媒体、圧力マーカであるルビーを封入する。DAC の準備では、2 つのアンビルのキュレット面を平行にすることや、ガスケットの穴がアンビル先端の中央にあることが高圧力を発生させる重要なポイントとなる。本研究で使用したガスケットの材料および穴の直径、アンビルのキュレット径、最大発生圧力を表 2.2 に示す。ガスケットには圧力封止の役目があり、一般的に金属平板が用いられる。試料室となるガスケットの穴は、Easy Lab 社製および物質・材料研究機構の所有する放電加工機を用いて作製した。

圧力下で精度の良い結果を得るためには、静水圧性を決める圧力媒体の選択が重要となる。本研究では高い圧力でも静水圧性を保つことのできる He ガスを用いた。He は室温において約 10 GPa で固化するが、He のような不活性ガスは固体でもやわらかい分子結晶のため、固化した後も均一性の良い圧力を保持できる。DAC への He ガス充填は物質・材料研究機構の中野智志主幹研究員の協力のもと、同機構が所有する高圧ガス充填装置を用いておこない、180 MPa に加圧した He ガスを試料室内に封入した [45]。各測定における封入時の圧力は表 2.2 に示す。

試料室内の発生圧力はルビー蛍光法で決定する。1 気圧下でルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) にレーザーを照射すると蛍光線 R_1 、 R_2 を発する。これらの蛍光線の波長は加圧により長波長側へシフトし、He 圧媒体を

使用した静水圧下 55 GPa までの R_1 線の波長シフト量と発生圧力の関係は Mao らにより次式で与えられている [46]。

$$P = \frac{A}{B} \left(1 + \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \right)^B - 1$$

$$A = 1904 \text{ GPa}, \quad B = 7.715, \quad \lambda_0 = 694.15 \text{ nm}$$

ここで λ_0 は R_1 線の 1 気圧での波長、加圧によりシフトした λ は R_1 線の波長である。本研究では試料室内のルビーボールに Ar イオンレーザーを照射し、測定された蛍光線 R_1 の波長を上式に代入して圧力を決定した。

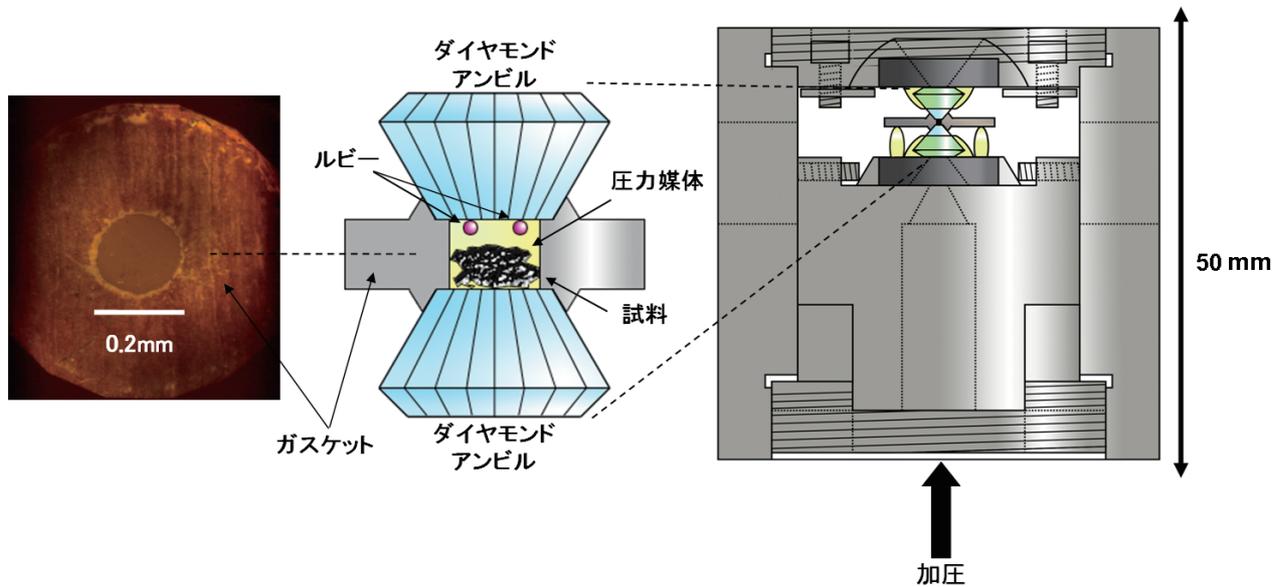


図 2.6: ダイヤモンドアンビルセルの概略図. (左) 試料室付近の顕微鏡写真、(中) ダイヤモンドアンビル付近の拡大図、(右) セル全体の概略図.

表 2.2: 圧力媒体、ガスケット材種類、試料径、キュレット径、封入圧力および最大発生圧力。

試料	圧力媒体	ガスケット材	試料径 (μm)	キュレット径 (μm)	封入時の圧力 (GPa)	最大圧力 (GPa)
Bi_2Te_3 #1	Helium	Rhenium	150	300	0.61	29.8
Bi_2Te_3 #2	Fluorinert	SUS301	200	600	6.17	15.6
$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$	Helium	Tungsten	115	250	0.27	15.5

2.2.2 試料準備と実験条件

本研究では、デバイシェラー法による X 線回折実験を行うために試料を粉末化した。通常、酸化物のような試料は室温において乳鉢などで粉碎され、微粉末化される。しかし Bi_2Te_3 は金属のように延性・展性を持ち、室温での粉末試料作製は困難である。そこで、本研究では延性をもつ物質が低温では脆性を示すことを利用した凍結粉碎法はより試料を粉末化した。図 2.7 に示すように耐摩耗性に優れたアルミナ製乳鉢を液体窒素で冷やしながらか試料を粉碎する。その際、結晶のひずみを防ぐために、すり潰さずに乳棒で軽く叩くようにする。また、冷却された試料に空気中の水分が付着することを防ぐため、グローブバッグ内を窒素ガスフローの状態にして粉碎作業をおこなう。粉碎は試料の粒径が 5–10 μm 程度になるまで、6–10 時間おこなった。

放射光 X 線回折実験は Photon Factory の BL-18C および Photon Factory AR-NE1 において、角度分散法によりおこなった。試料と実験条件を表 2.3 にまとめる。放射光源からの白色光はモノクロメータの Si (111) 面で単色化され、コリメータで試料サイズに合わせて光を切り出されて DAC 内の試料に照射される。試料からの回折線は 300 mm \times 300 mm 程度の 2 次元 X 線検出器イメージング・プレート (IP) で検出した。本研究で得られた $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の常圧におけるデバイシェラーリングを図 2.8 に示す。得られた 2 次元イメージ内に生じるダイヤモンドやルビーからのスポットおよびダイヤモンドアンビルからのコッセル線など必要のない領域は、解析プログラム WinPIP[47] 上で取除いた。その後、WinPIP を用いてデバイリングに沿って積分して 1 次元回折パターンに変換した。DAC 内の試料から IP までの距離はダブルカセット法により求めた。

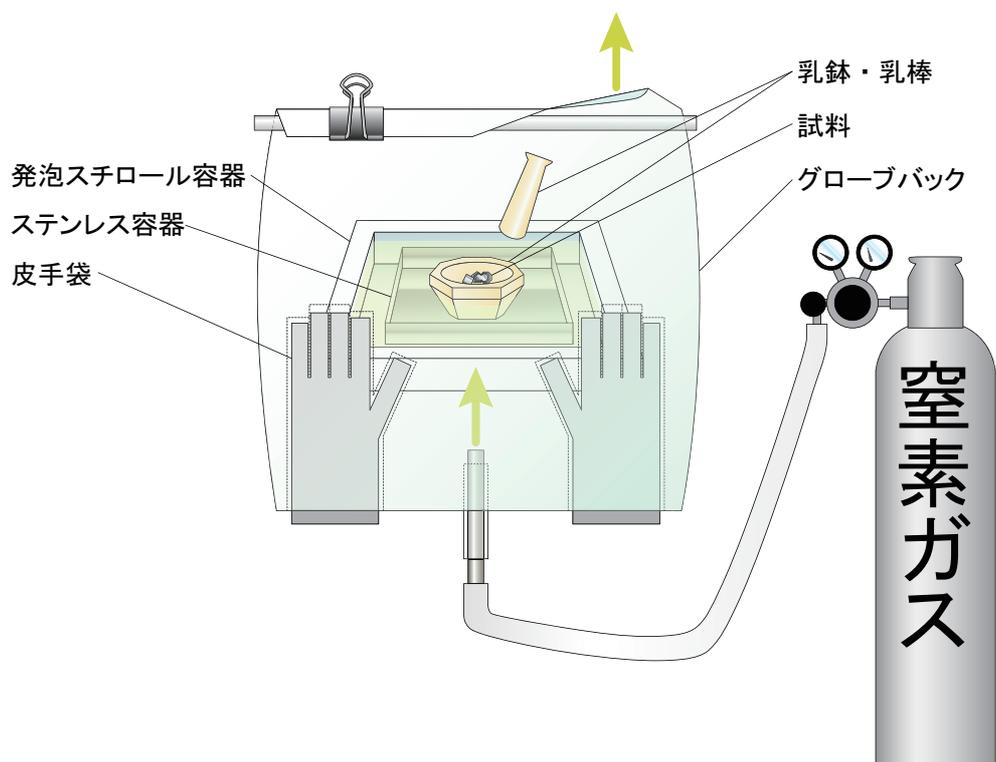


図 2.7: 簡易型グローブバッグの概略図。黄緑の矢印は窒素ガスの流れを示す。

表 2.3: 粉末放射光 XRD の測定条件。

実験/試料	エネルギー (keV)	波長 (Å)	露光時間 (min)	ビームサイズ (μm)
Bi_2Te_3 #1 (加圧過程)	25.62	0.48395	90-540	40
Bi_2Te_3 #2 (減圧過程)	30.17	0.41100	5	100
$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$	30.03	0.41283	15-30	30-50

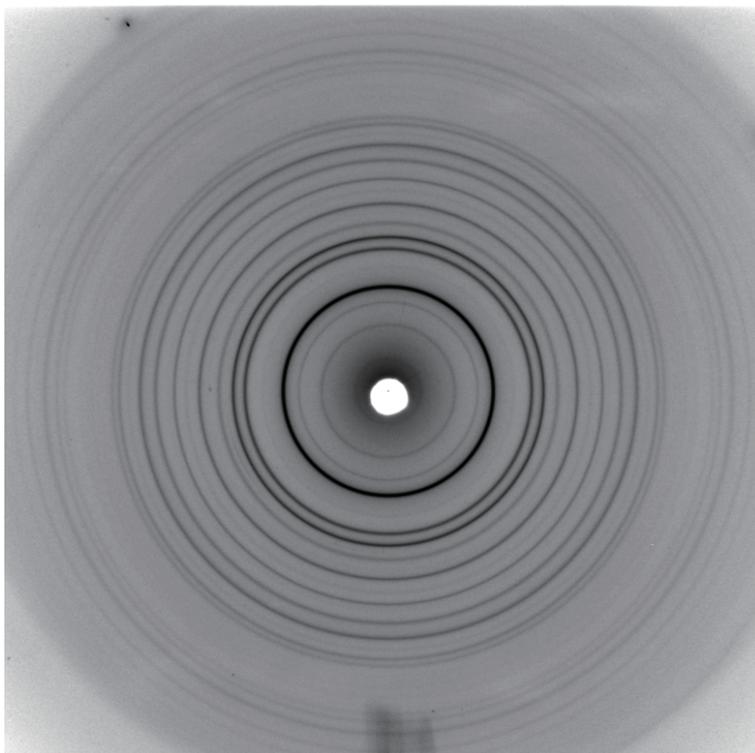


図 2.8: Bi₃₅Te₆₅ の 1 気圧におけるデバイシェラーリング。

2.2.3 リートベルト解析

得られた回折パターンの解析にはリートベルト解析プログラム RIETAN-FP[48] を用いた。リートベルト解析とは、近似結晶構造モデルに基づいて粉末回折の実測パターンを最も良く再現するように計算パターンを決定することで結晶構造のパラメータを得る解析手法である [49]。具体的には、実測回折パターン y_i との残差二乗和 $S(x)$ が最小となるような計算回折パターン $f_i(x)$ を当てはめるために、一連のパラメータ群 x を非線形最小二乗法によって精密化する。パラメータ群には結晶構造パラメータのほか、ピークのプロファイル形状を表現するプロファイルパラメータも含まれる。リートベルト解析の原理を以下に示す。

$$S(x) = \sum_{i=1}^N \omega_i [y_i - f_i(x)]^2$$

ここで、 $S(x)$ は残差二乗和、観測点 i における実測回折強度 y_i 、理論回折強度 $f_i(x)$ 、重み $w_i = 1/y_i$ 、 N は観測点数、 x はパラメータ群である。解析の収束具合を表す指標は R 因子である。 R_{wp} は以下の式で示される。

$$R_{wp} = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_{i=1}^N \omega_i y_i^2}$$

R_{wp} の分子は残差二乗和 $S(x)$ であり、リートベルト解析は R_{wp} を最小となるようにパラメータ群を精密化する解析手法であると言える。フィットの具合が完全であれば R_{wp} ゼロになるが、実験には統計誤差が含まれている。測定値に含まれる統計誤差を考慮した R 因子が R_e であり、統計的に予想される R_{wp} の最小値であると言える。つまり、 $R_{wp} \rightarrow R_e$ を目指して解析を行う。

フィットの具合は R 因子 R_{wp} と R_e を用いて以下の式で定義される。

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e}$$

上式から、 $S = 1$ は精密化が完璧であることを意味し、 $S \leq 1$ は観測強度と理論強度の差が統計誤差内であることを示す。観測強度が大きくなれば統計誤差は小さくなることから、 S 値が大きくなることがわかる。本研究では大型の放射光施設において X 線回折実験を行ったが、観測強度は 2 万を優に超え、 R_e は極めて小さく、 S 値は大きく算出される。このように、 S 値はデータの質に大きく依存する。本研究ではリートベルト解析の収束の良さを表す尺度として、 R_{wp} および S 値を示す。

2.3 電気抵抗測定

常圧および高圧での電気抵抗率の温度依存性は直流四端子法を用いて、0.8–300 K の温度範囲で測定した。抵抗率は試料の結晶の $a - b$ 面内で測定した。冷却には ^3He 循環型の Gifford-McMahon/Joule-Thomson (GM-JT) 式 1 K 冷凍機を用いた。この冷凍機は無冷媒型 Gifford-McMahon 式 4 K 冷凍機に加え、 ^3He を冷媒として小孔から噴出させることで Joule-Thomson 効果を起こして冷却する。 ^3He は閉路を循環するため、実験毎に注ぎ足す必要がない。

1.3 節で述べたように、本研究で使用した試料の Bi_2Te_3 や $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 試料は剥離しやすい。その性質を利用して、試料は全て c 軸方向に剥離させて短冊状に切り出し、直径 0.25 mm の金線を $a - b$ 面内に銀ペーストで接着して 4 つの電極端子を形成した。接触抵抗を減らすため、金線の触れる試料表面は金スパッタをおこなっている。また、脆い試料を大きなバルクで切り出すとクラックが入り正しい抵抗率を測定し難いため、本研究では試料を薄く成形している。試料を冷凍機に取り付ける際に、端子を付けた試料に直接触れて、端子が接着された部分に無理に力がかかると、端子が試料ごと剥離してしまうことがある。そのため、薄いプリント基板の上に両面テープで試料と端子を固定し、冷凍機に取り付ける際はプリント基板のみに触れるようにした。常圧での抵抗率測定のセッティングを図 2.9 に示す。基板の上に両面テープで張り付けられている試料から、銀ペーストで試料に接着された金線が伸び、基板の上にプリントされている 4 つの薄金の上へはんだ付けされている。さらに 4 つの薄金には、それぞ

れ2本の電圧端子 (V) と電流端子 (I) となる被服付き銅線がはんだ付けされており、電圧計と電流源に接続される。試料を取り付けたプリント基板はワニスで冷凍機の試料取付治具に接着した。

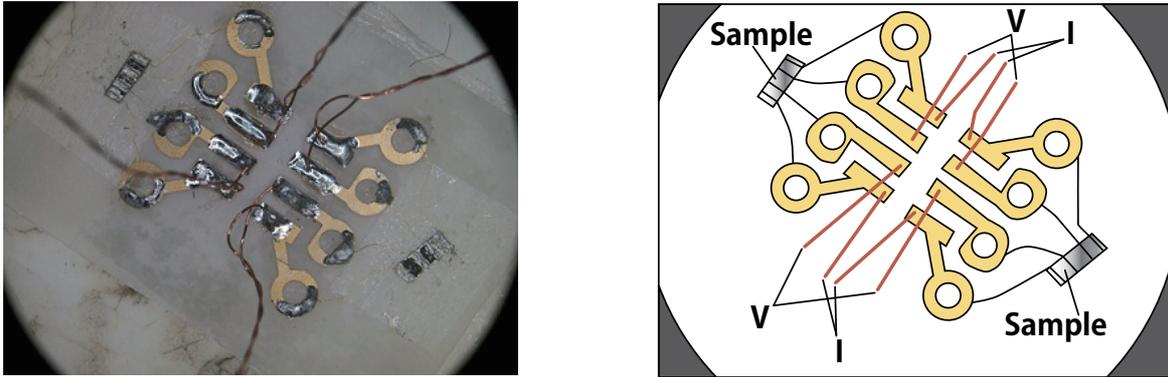


図 2.9: 常圧での電気抵抗測定の設定。写真は $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 試料をプリント基板に取り付けたところである。サンプルから伸びた黒い線は金線、黄色はプリントされた薄金、茶色の線はそれぞれ2本の電圧端子 (V) と電流端子 (I) を表す。

2.3.1 改良型ブリッジマンアンビルセル

3–13 GPa までの圧力測定には改良型ブリッジマンアンビルセルを用いた。ブリッジマンアンビルセルは Bridgman により開発された対向アンビル型の圧力発生装置で、炭化タングステン (WC) のアンビルを用いて 10 GPa 以上の圧力が発生可能である。しかし固体の圧力媒体を用いるために一軸圧縮となりやすく、また圧力分布が生じやすいなど、静水圧性に問題があった。中西らはこの問題の改善策として、試料室にテフロンカプセルを用いることによって液体の圧力媒体を使用可能とし、高い静水圧性を保持できる改良型ブリッジマンアンビルセルを考案した [50]。このセルではカプセルが挿入できるようにアンビル面の中心に窪みがあり、液体の圧力媒体と試料を封入したカプセルをこの窪みにセットして上下から押しつぶす。この圧力装置の部品には非磁性の WC や銅 – ベリリウム (Cu–Be) 合金が用いられており、極低温や強磁場中での利用が可能である。本研究で使用した改良型ブリッジマンアンビルセルの概略を図 2.10 に示す。セルの高さは約 100 mm である。テフロンカプセルの大きさは内径 1.5 mm、外径 2.0 mm、高さ 1.0 mm であり、その中に 1 mm 程度の試料と圧力媒体を封入する。圧力媒体にはフロリナート FC-77 と FC-70 の混合液 (FC-77:FC-70 = 1:1) を用いた。テフロンカプセルの周りには、カプセルの変形を防ぐガスケットの役割を担うパイロフェライトやステンレス板がある。また 4 枚の扇形ステンレス板は、ガスケットの役割に加えて電気抵抗測定の端子としても用いられる。上下のアンビルは加圧時の横ずれを防ぐために真鍮製のアンビルガイドに納め、さらにアンビルとガイ

ドの間には電気的な絶縁を取るためにテフロンシートが挿入されている。これらを Cu-Be 合金製のシリンダーにセットし、ピストンで荷重を印加して試料室内に圧力を発生させる。荷重の印加には油圧式 50 ton プレス機を使用し、荷重速度は専用のコントローラでプログラム制御される。セルの冷却は常温で加圧を行ったのちに行った。低温で加圧すると大きな非静水圧性が生じて試料にひずみが入り、測定の再現性を得るのが困難になるためである。

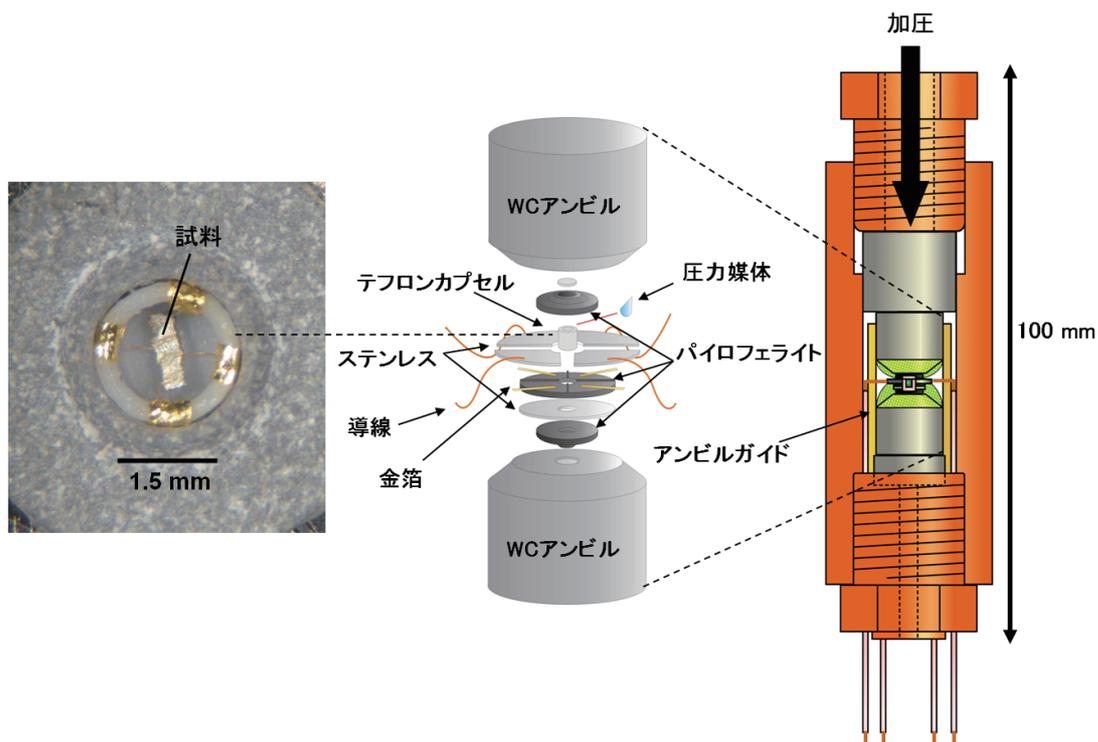


図 2.10: 改良型ブリッジマンアンビルセルの概略図

室温での発生圧力はビスマス (Bi) の構造相転移点 I-II 転移 (2.55 GPa)、II-III 転移 (2.70 GPa)、III-V 転移 (7.68 GPa) を用いて校正した。図 2.11 にビスマスの電気抵抗率の圧力依存性を示す。それぞれの相転移圧力で抵抗率が加圧により急激に変化している。挿入図は相転移圧力における荷重をプロットしたものである。相転移圧力と荷重が線形関係にあるとして、試料室内部の発生圧力を見積もった。表 2.4 は Bi の各相転移圧力での荷重をまとめたものである。Bi の相転移圧力における荷重の平均値は I-II、II-III、III-V 転移でそれぞれ 7.82、8.45、16.97 ton である。また、各相転移における転移圧力の誤差は ± 0.3 、 0.4 、 0.2 GPa である。相転移圧力の平均値とその時の荷重の関係から、試料室内部の発生圧力を見積も

ると次式となる。

$$P = 0.568 \times L - 1.978$$

ここで P は発生圧力 (GPa)、 L は荷重 (ton) である。

表 2.4: Bi の相転移圧力での荷重とその平均値

	荷重 (ton)			
	1	2	3	平均
Bi I-II (2.55 GPa)	8.13	7.25	8.09	7.82
Bi II-III (2.70 GPa)	8.69	7.64	8.77	8.45
Bi III-V (7.68 GPa)	16.6	17.4	16.9	16.97

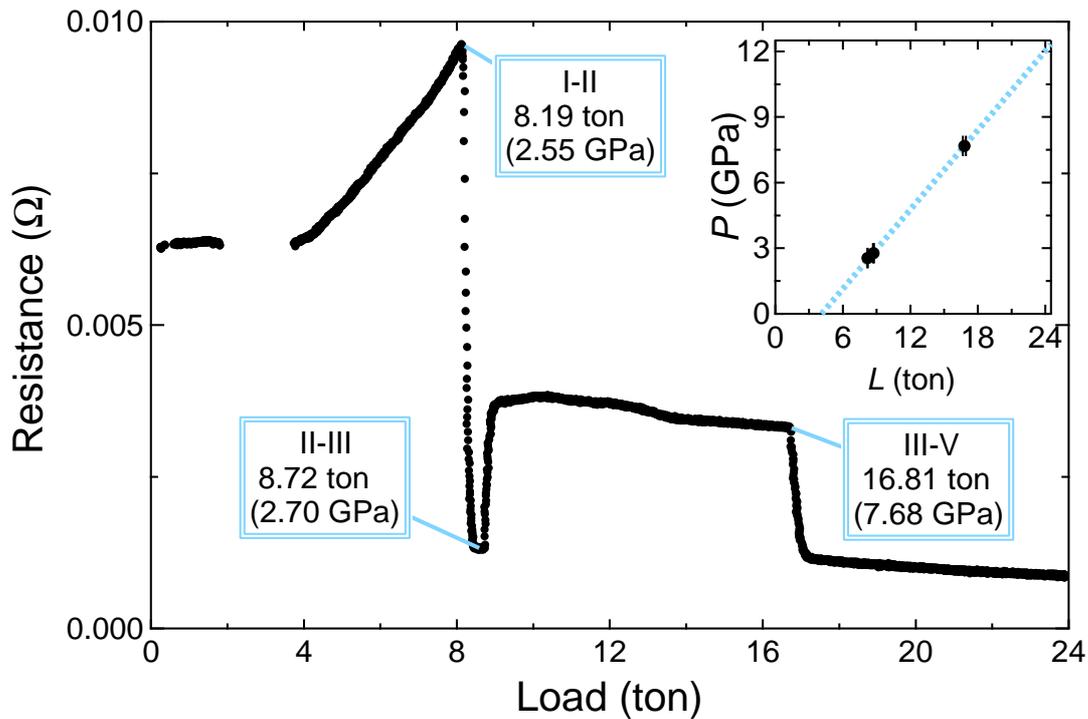


図 2.11: 室温におけるビスマスの電気抵抗率の圧力依存性の一例. 挿入図の黒丸はビスマスの転移圧力における荷重、点線は見積もられた発生圧力較正直線。

低温における発生圧力は鉛 (Pb) の交流磁化率測定から得た超伝導転移温度の圧力変化を用いて較正した。常圧における鉛 (Pb) の超伝導転移温度 T_c は 7.6 K であるが、加圧すると減少することが知られている。そのため、Pb の T_c の圧力変化は高压低温下の圧力較正に用いられる。Pb の T_c は約 2 GPa ま

での加圧では $dT_c/dP = -0.39 \text{ K/GPa}$ で変化するが、2 GPa 以上では圧力変化が一定ではなくなるこ
とが知られている。このことから、福田らは改良型ブリッジマンアンビルセルについて、2 ton から 16
ton までの圧力で Pb を用いた低温下圧力較正を行っている。しかし、ビスマス (Bi) の III-V 転移の起
こる 7.68 GPa (18 ton) を含む 16 ton 以上では低温の圧力較正が行われていない [51]。そこで、本研究
では低温での圧力較正には Bireckoven および Thomasson らの結果を用いた [52, 53]。Bireckoven およ
び Thomasson らは加圧にはダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力媒体には Bireckoven はワセリン、
Thomasson はヘリウムおよびアルコール (メタノール:エタノール = 4 : 1) を用いている。Thomasson
は Pb の T_c の圧力変化は圧力媒体の違いに左右され、アルコールの圧力媒体の場合 14 GPa まででは圧
力の精度が 0.5 GPa 以下であることを報告した。本研究で用いた改良型ブリッジマンアンビルセルの低
温下の圧力較正には、Bireckoven はワセリンおよび Thomasson のアルコールの圧力媒体における T_c の
圧力変化の結果を用いた。改良型ブリッジマンアンビルセルの低温高圧下の発生圧力は高圧下の交流帯
磁率測定により、Pb の T_c の圧力変化により見積もった。図 2.12 はコイルを巻いた Pb をテフロンセルに
セットしたところである。サイズが約 $1.0 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ の Pb 試料に直径 $25 \mu\text{m}$ の被服付き銅線を 2 本
同時に約 40 回巻いた。2 本の銅線はそれぞれのフィールドコイルとピックアップコイルとして使用する。

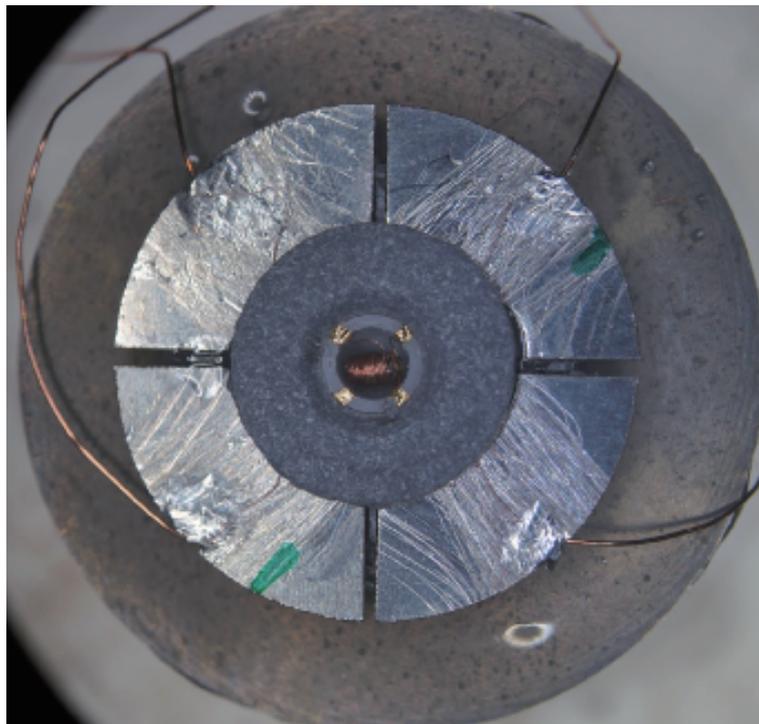


図 2.12: 試料室であるテフロンカップセルにコイルをセットした図。4 本の銅線は 2 本一組になっており、
それぞれピックアップコイルとフィールドコイルである。

図 2.13 に交流帯磁率測定による、Pb の超伝導転移温度の圧力依存性を示す。加圧すると転移開始温

度 T_c^{onset} が減少し、荷重が 9.05、11.5、15.0、17.4、20.7、23.9 ton で T_c^{onset} はそれぞれ 6.0、5.6、5.2、4.9、4.4、4.1 K である。加圧に伴い転移の信号は小さくなるが、これは加圧でコイルが変形し、コイルを通る磁束が減少したことに起因すると考えられる。

Bireckoven および Thomasson らの結果と照らし合わせた低温の発生圧力を図 2.14 に示す。超伝導転移温度から発生圧力を求めると、荷重が 9.05、11.5、15.0、17.4、20.7 および 23.9 ton のとき、発生圧力は平均してそれぞれ 3.56、4.74、6.43、7.58、9.17 および 10.7 GPa である。前述のとおり圧力媒体にアルコールを用いた場合として、14 GPa までの圧力精度は 0.5 GPa 程度であるとした。低温における発生圧力は次式であらわされる。

$$P = 0.481 \times L - 0.783$$

ここで P は発生圧力 (GPa)、 L は荷重 (ton) である。

室温および低温の圧力較正の結果から、高圧になるほど室温と低温の間の圧力差が生じることがわかった。最大荷重 26ton においては室温で約 13 GPa の圧力が発生するのに対して低温では約 12 GPa となる。それゆえ、抵抗率の測定の際の圧力領域においては最大 1 GPa 程度の圧力差が生じる。

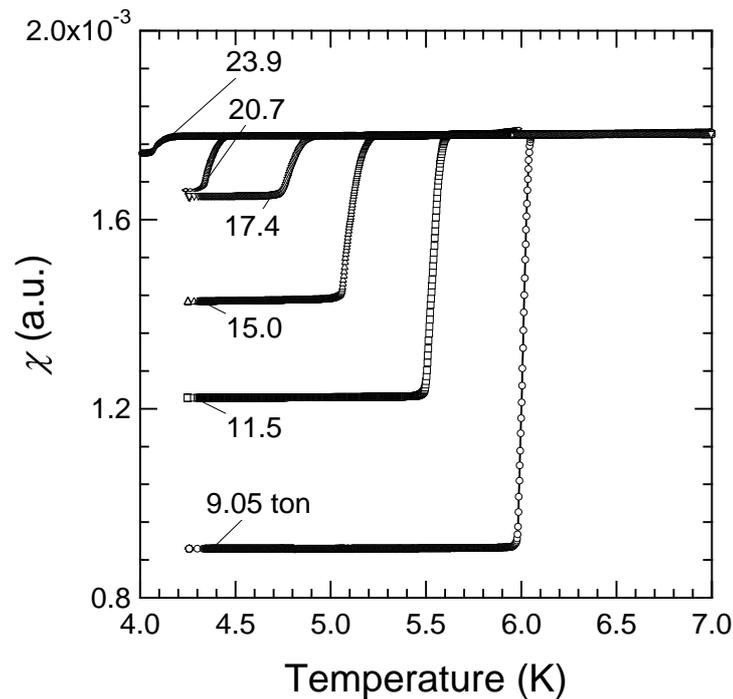


図 2.13: 交流帯磁率測定による鉛の超伝導転移温度の圧力依存性。

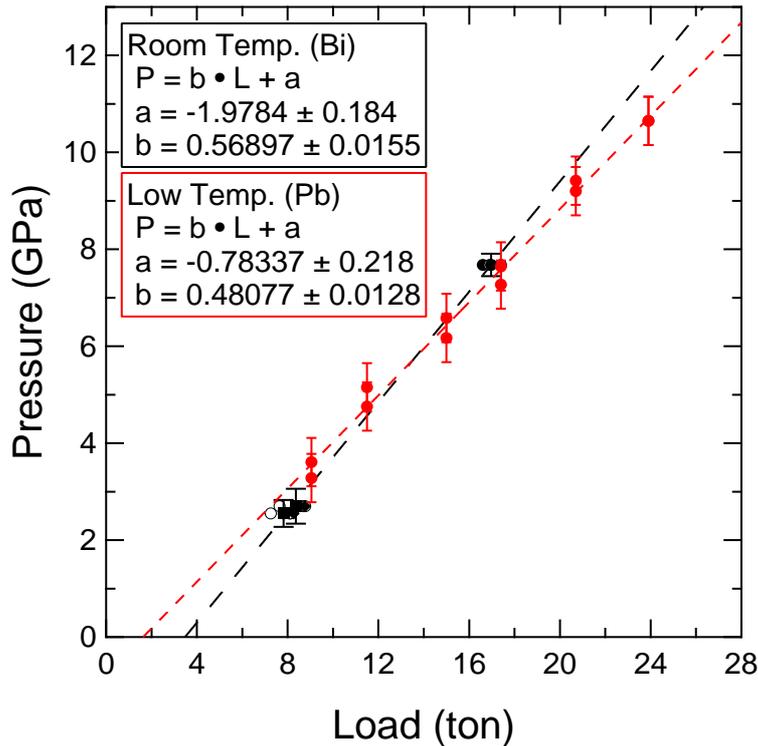


図 2.14: ビスマスと鉛の相転移圧力と荷重の関係。○が Bi の相転移点圧力、その平均を●で示す。赤い●は Pb の T_c から見積もった圧力。黒点線はそれぞれ Bi の相転移点を用いた室温、赤点線は Pb の T_c を用いた低温における圧力較正直線。

2.4 圧力媒体にフロリナートを用いた場合の Bi_2Te_3 の相転移圧力

粉末 X 線回折実験では DAC に封入する圧力媒体にはヘリウムを用いているが、改良型ブリッジマンアンビルセルを用いた電気抵抗測定ではフロリナート混合液を使用している。本研究では伝導と結晶構造の圧力変化を比較するため、各測定で圧力媒体が異なることにより相転移する構造が変わらないことを確認することは重要である。そこで、フロリナートを圧力媒体として高圧下 X 線回折実験を行い、ヘリウムを圧力媒体としたときの Bi_2Te_3 の場合の構造相転移と比較した。

図 2.15、2.16 はそれぞれ圧力媒体としてヘリウム、フロリナート混合液を用いた場合のルビー蛍光の圧力シフトである。DAC へのフロリナートの封入時に加圧しすぎてしまい、6 GPa からの測定となった。また、図 2.17 にヘリウム (○) とフロリナート (●) のルビー蛍光の半値幅の圧力変化を示す。ヘリウムでは測定した 13 GPa まででルビー蛍光のピークの変形などは起こらず、半値幅も約 0.6 nm と一定である。そのため、高い静水圧性が保たれていることがわかる。一方、フロリナートでは加圧によりル

ビー蛍光のピークはブロードニングを起こし、半値幅が約 6–8 GPa で約 0.65 nm から約 0.8 nm と増大し、8 GPa 以上では約 0.8 nm 程度で一定となっている。15 GPa までの測定ではルビー蛍光の R_1 、 R_2 がはっきりと分離しており、比較的良好な静水圧性が保たれていると言える。

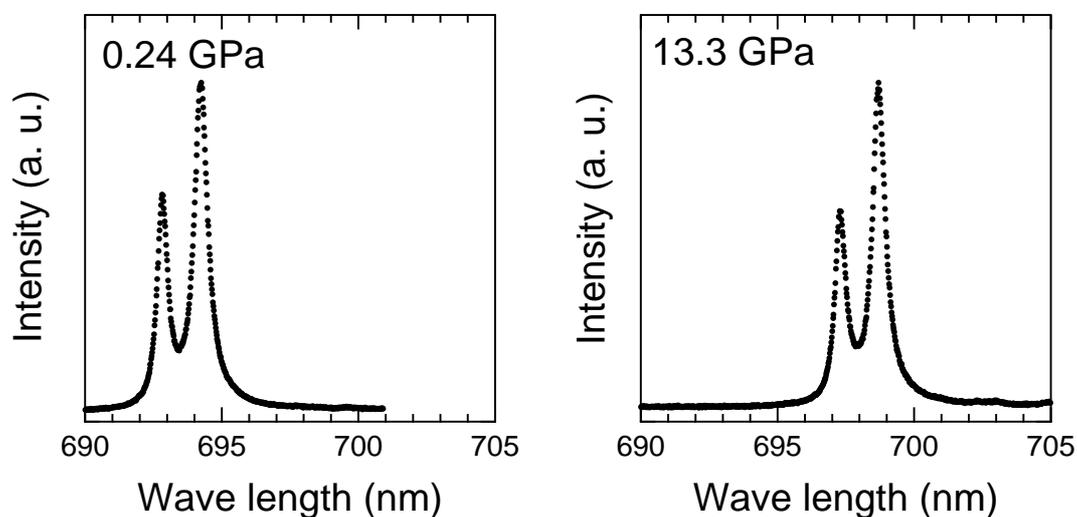


図 2.15: 圧力媒体としてヘリウムを用いた場合のルビー蛍光の圧力シフト。

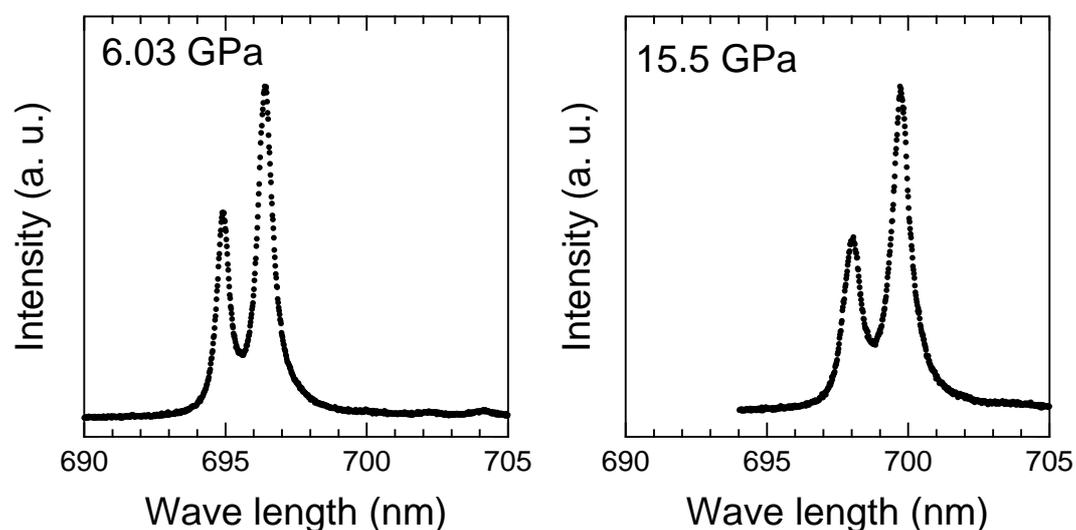


図 2.16: 圧力媒体としてフロリナート混合液を用いた場合のルビー蛍光の圧力シフト。

圧力媒体としてフロリナート混合液を用いた場合の Bi_2Te_3 の回折パターンでの圧力変化を図 2.18 に示す。試料封入圧力である 6.0 GPa で全てのピークは常圧 I 相の $R-3m$ 構造で指数付けで来た。8.0 GPa では高圧 II 相のピークが現れた。加圧により常圧 I 相のピークは減少し、11.4 GPa で高圧 II 相単相と

なる。11.9 GPa では高圧 III 相のピークが現れ、加圧とともに II、III 相のピークは減少した。14.3 GPa では高圧 IV のピークが生じ、15.5 GPa で IV 相の割合が高くなった。この測定でも高圧 III 相単相は得られない。ヘリウムを圧力媒体として用いた場合の Bi_2Te_3 の構造相転移圧は I-II 転移: 約 8 GPa、II-III 転移: 約 13 GPa[54]、III-IV 転移: 約 14 GPa である。両者を比べると、フロリナートの場合で高圧 III 相の出現圧力が 1 GPa 程度低圧である。この結果から、圧力媒体としてフロリナートを用いた場合でも 15 GPa 程度の圧力領域では試料の相転移圧力は 1 GPa 程度の圧力差であることがわかった。また、結晶構造の圧力変化もヘリウムの場合と同様に、常圧相から高圧 II、III、IV 相へ順に変化している。それゆえ、改良型ブリッジマンアンビルセルの測定が可能である圧力領域内では、圧力により生じる高圧相の結晶構造はヘリウムの場合と変わらないと考えられる。

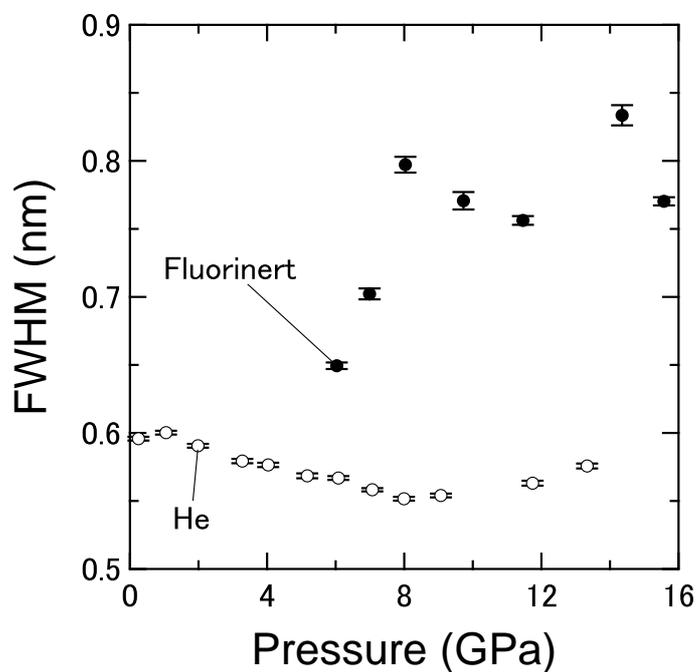


図 2.17: 圧力媒体としてヘリウム (○) とフロリナート (●) を用いた場合のルビー蛍光のピークの半値幅の圧力変化。

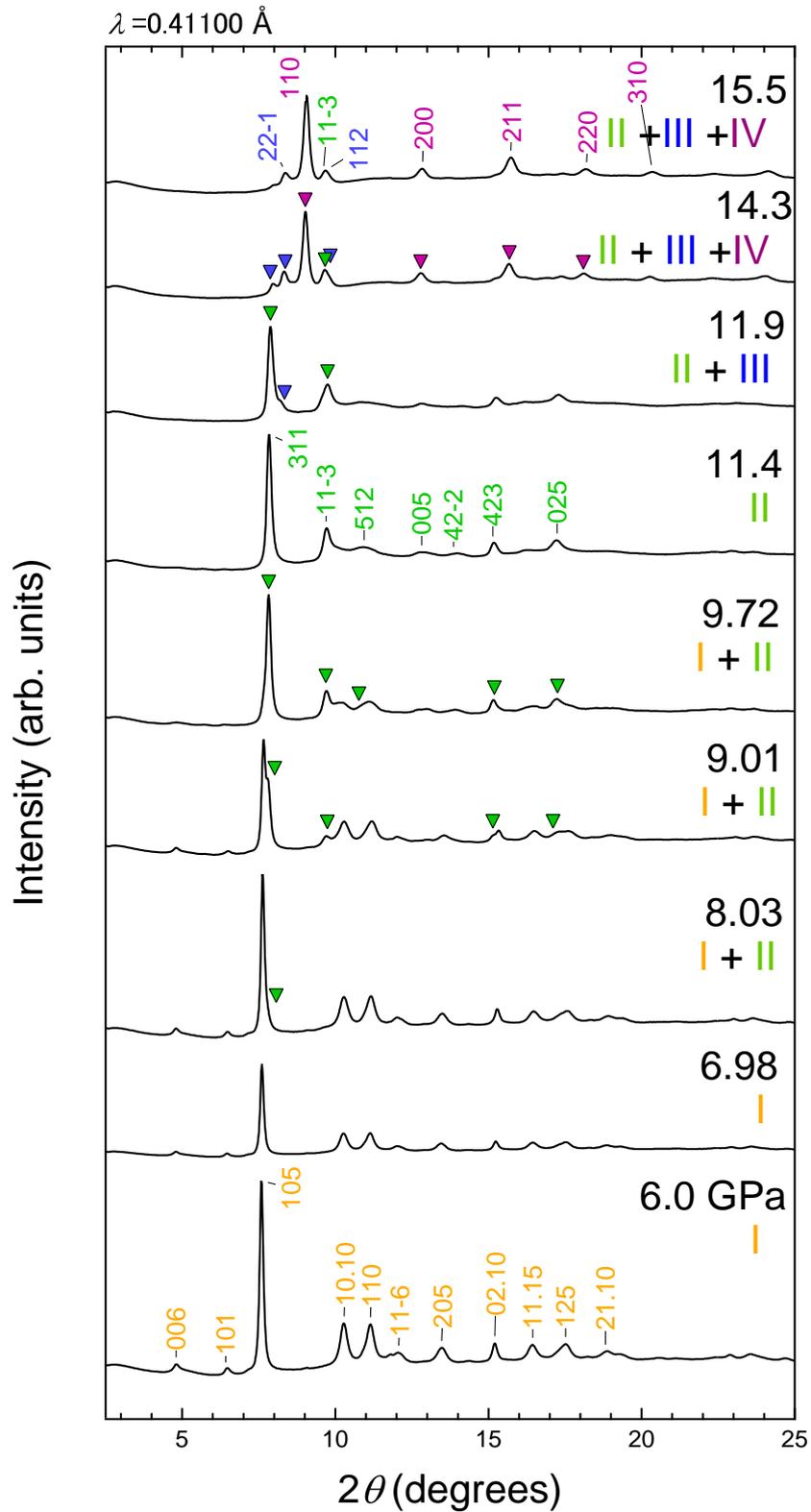


図 2.18: 圧力媒体としてフロリナート混合液を用いた場合の Bi_2Te_3 の回折パターンでの圧力変化。橙、緑、青と紫色の ∇ はそれぞれ常圧相、高圧 II、III と IV 相の高圧相からの反射を示す。

第3章 Bi₂Te₃の圧力効果

3.1 X線回折パターンの圧力変化

本研究では室温高压下の X 線回折実験を 30 GPa までの加圧および減圧過程でおこなった [55]。図 3.1、3.2 にそれぞれ得られた室温下の加圧および減圧過程での X 線回折パターンの圧力変化を示す。試料封入時の 0.6 GPa で検出された全てのピークは常圧相の *R-3m* 構造で指数付けでき、格子定数は $a = 4.3872(8) \text{ \AA}$ 、 $c = 30.516(4) \text{ \AA}$ と得られた。また、以下に示すように高压 II 相から IV 相までの構造相転移の過程は、これまで報告したように再現性よく観測された。14.5 GPa 以上では II、III および IV 相の混合相となる。II 相のピーク強度は加圧に伴い減少し、17.6 GPa 以上の圧力で消失する。20.2 GPa 以上では高压 III 相および IV 相の混合相となる。さらに加圧すると III 相のピーク強度が減少し、III 相の単相を経ることなく、25 GPa で高压 IV 相へと転移が完了する。この IV 相は 30 GPa まで安定に存在する。圧力 30 GPa から減圧すると、回折パターンは圧力に対してヒステリシスを示して可逆的に戻る。高压 III、II 相および常圧相のピークはそれぞれ 10 GPa および 8.4、2.4 GPa から再び現れ、1 気圧に解放すると図 3.2 に示すように *R-3m* 構造の常圧相に戻る。

3.1.1 bcc 構造への相転移とリートベルト解析

高压 IV 相のピークは図 3.1 の 25.2 GPa の回折パターンに示すように bcc 構造で指数付けできる。図 3.3 の二次元回折イメージに示すように、bcc 構造以外の反射は確認されなかった。このことから、高压 IV 相の構造モデルとして考えられるのは、ビスマスとテルル原子が元の化学量論比 (Bi : Te = 2 : 3) を保ちながら bcc サイトをランダムに占有する二元系の固溶体である。そこで我々は、結晶構造の精密化のために空間群 *Im-3m* の bcc 格子サイトをビスマスとテルル原子がそれぞれ 40% と 60% で占有する構造を仮定し、この構造モデルを用いて高压 IV 相のリートベルト解析を行った。リートベルト解析には 23.1、25.2、27.4 および 29.8 GPa で得られた回折パターンを用いた。計算した回折パターンと実測値のフィットの良さを表す尺度は最大値がそれぞれ $R_{wp} = 2.750\%$ 、 $S = 1.121$ である。図 3.4 にリートベルト解析の一例を示す。25.2 GPa での解析では $R_{wp} = 2.730\%$ 、 $S = 0.829$ 、格子定数 $a = 3.5837(2) \text{ \AA}$ であり、仮定した固溶体の構造モデルは回折パターンをよく再現した。このことから、Bi₂Te₃ の高压

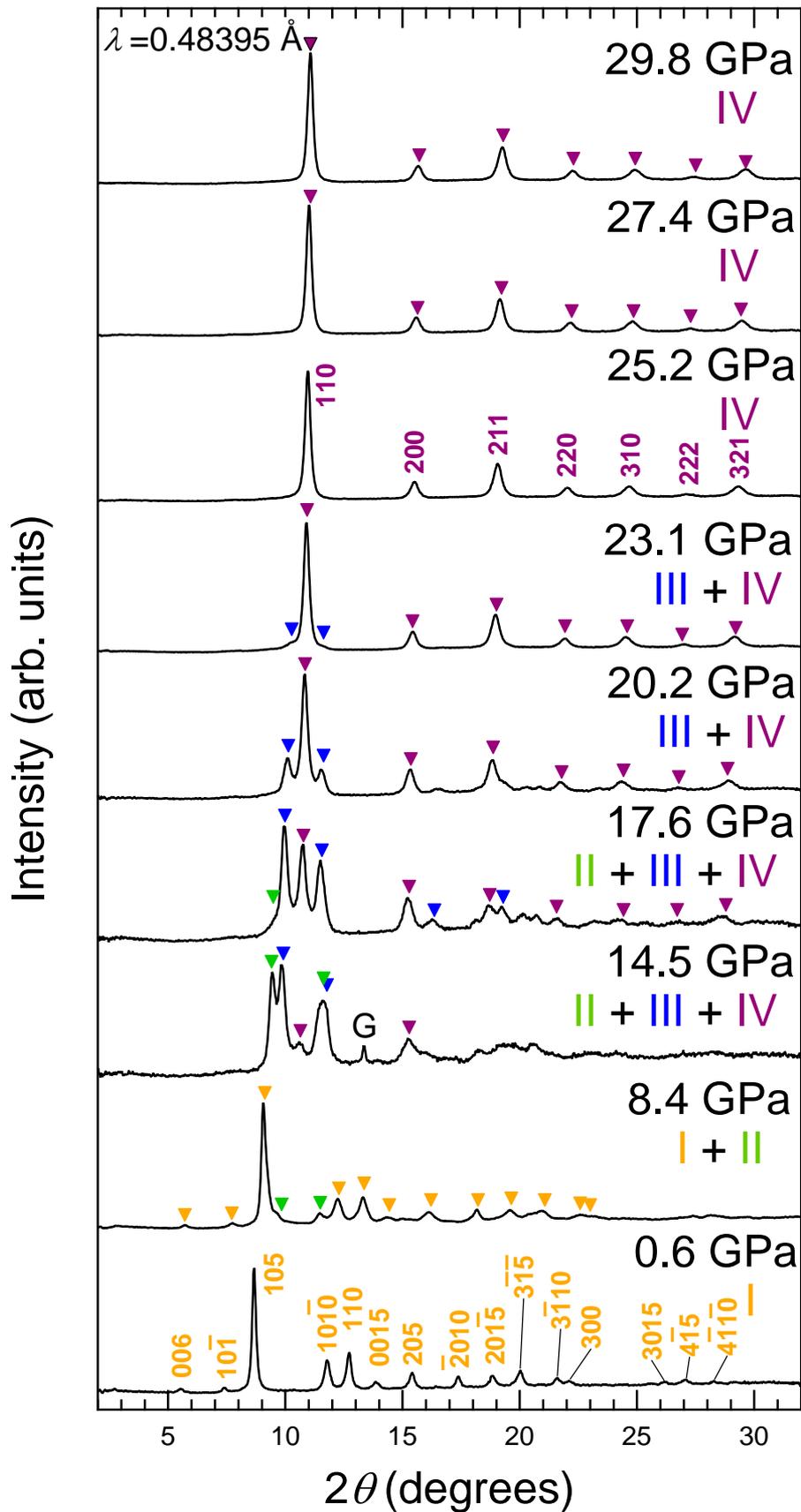


図 3.1: 室温における X 線回折パターンでの圧力変化 (加圧過程)。橙、緑、青と紫色の▽はそれぞれ常圧相、高圧 II、III と IV 相の高圧相からの反射を示す。

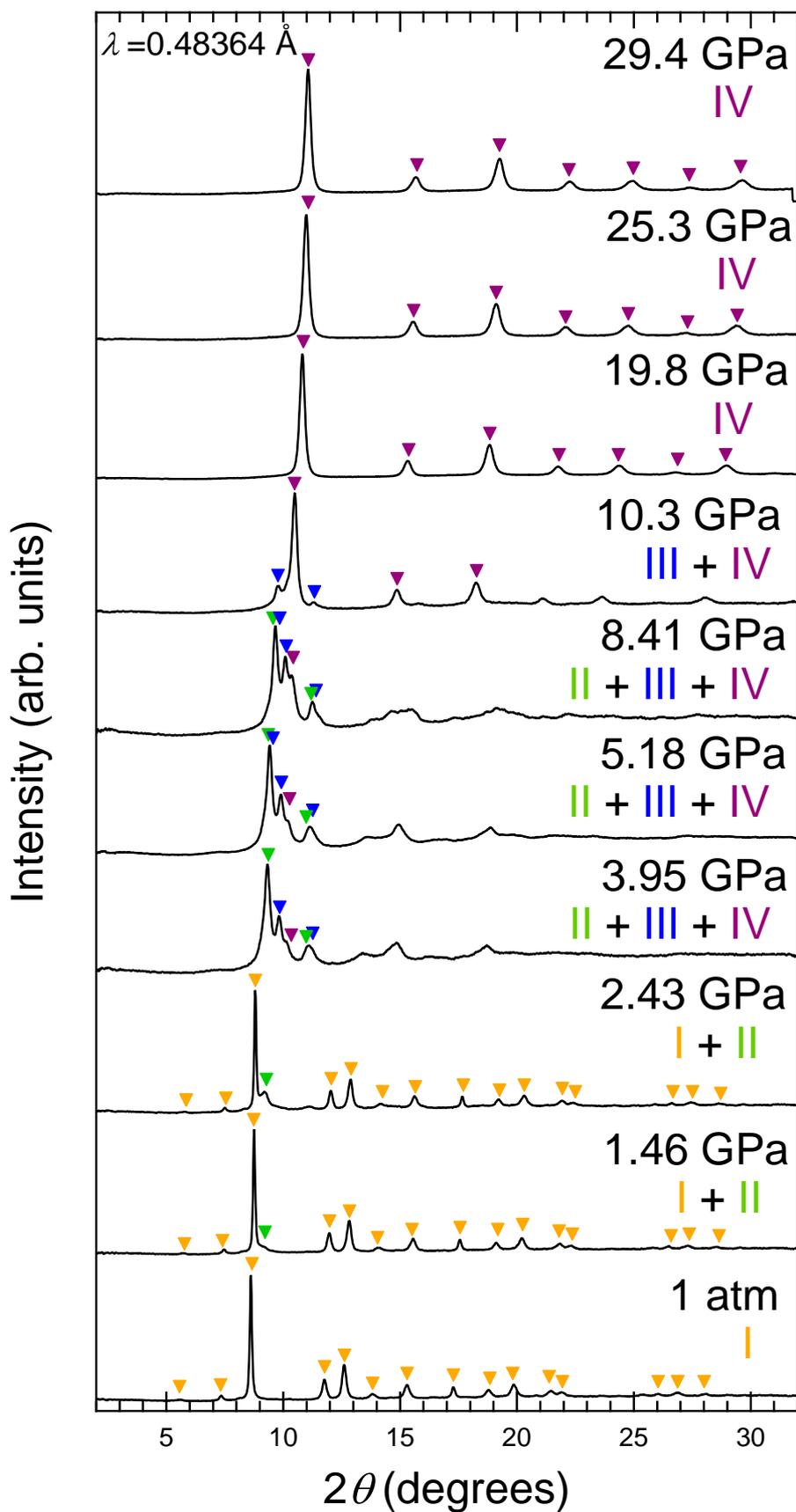


図 3.2: 室温における X 線回折パターンでの圧力変化 (減圧過程)。橙、緑、青と紫色の▽はそれぞれ常圧相、高圧 II、III と IV 相の高圧相からの反射を示す。

IV相はbcc構造を持つBi-Teの二元系の固溶体として説明できることがわかった。

また、同時期にZhuらのグループも Bi_2Te_3 の高圧相の構造解析を行っている[54]。Zhuらは第一原理計算を行い、高圧IV相の構造が空間群 $C2/m$ のnine/ten-fold構造であると報告した。nine/ten-fold構造はBiにTeが9個または10個配位した構造である。この構造はエネルギー的には安定であるが、図3.5の回折パターンに矢印で示すように実験では観測されなかった余分なピークが存在する。これらの余分なピークはBiとTe原子のディスオーダーによって消滅することから、Zhuらも高圧IV相はbcc構造を持つBi-Te固溶体で説明できると報告している。

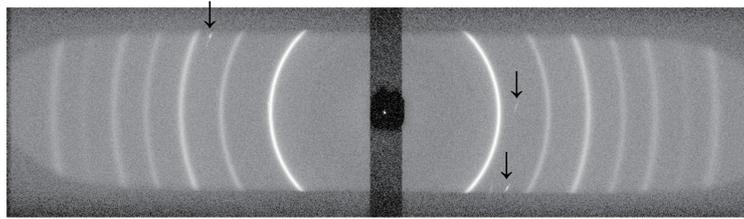


図 3.3: イメージングプレートに記録された25 GPaでの Bi_2Te_3 回折リング。二次元イメージ内の矢印で示したスポットはダイヤモンドアンビルからのコッセル線である。このスポットは一次元化の過程で取り除いた。

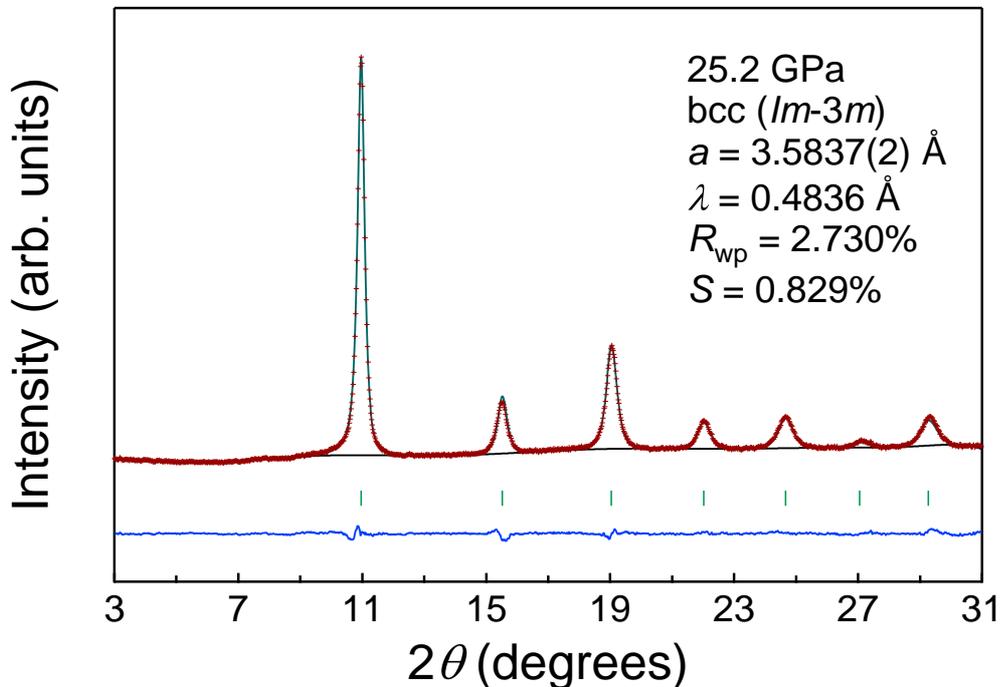


図 3.4: Bi_2Te_3 の回折パターンのリートベルト解析の一例(25.2 GPa)。ドット(赤)、実線(青)、実線(黒)はそれぞれ測定点、残差、バックグラウンドを表す。また、緑線はピークの位置を示す。

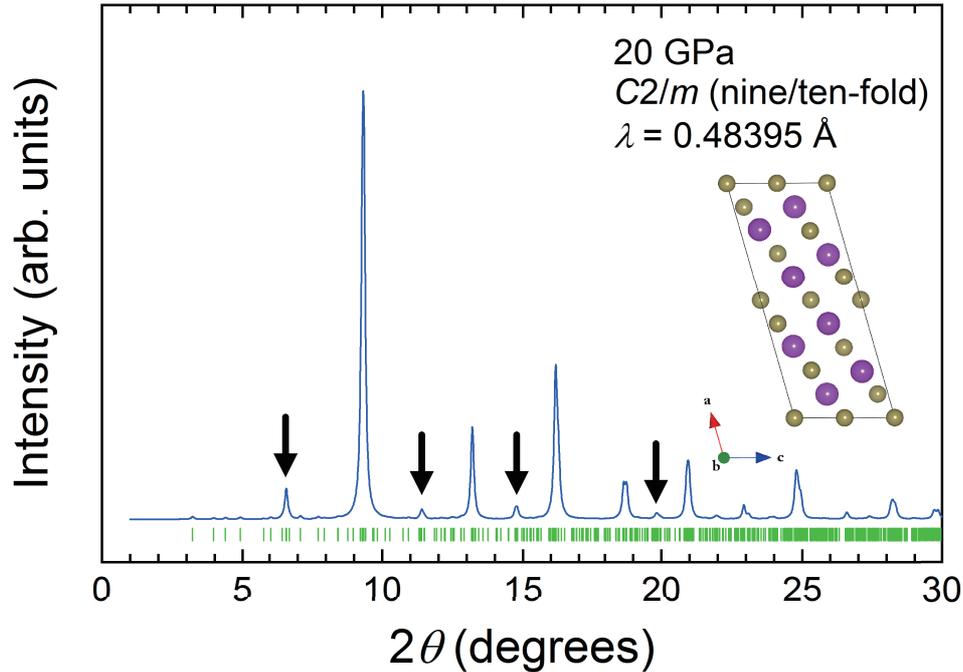


図 3.5: Zhu らが理論計算から求めた 20 GPa における Bi_2Te_3 の高圧 IV 相の結晶構造と、回折パターンのシミュレーション [54]。青の実線と緑の縦線はそれぞれ回折パターンのシミュレーションの結果とピーク的位置を示す。また、黒い矢印は bcc 構造を持つ Bi-Te 固溶体では説明できない反射を示す。

3.1.2 ベガード則を用いた高圧 IV 相の均質性の検証

次にベガード則を用いて Bi_2Te_3 の高圧 IV 相の Bi-Te 系固溶体の均質性を評価した。ベガード則とは原子を剛体球と仮定し、一定の温度において格子定数と構成元素濃度との間に線形関係が成り立つという固溶体の特性を表す法則である [56, 57]。 Bi_2Te_3 の構成元素である単体ビスマスとテルルもまた、高圧力下では bcc 構造を形成する [58, 59]。よって、我々はベガード則に則り、これらの単体元素の bcc 構造の原子体積を用いて化学量論比 (Bi : Te = 2 : 3) の固溶体の原子体積 V_{Vegard} を算出し、実験的に得られた IV 相の原子体積 V_{exp} と比較した。 bcc 構造の Bi と Te の原子体積は [58, 59] の文献より、それぞれ first-order Murnaghan と Vinet の状態方程式より内挿および外挿して求めた。図 3.6 に Bi_2Te_3 の V_{exp} と V_{Vegard} 、 bcc 構造のビスマスとテルルの原子体積の圧力依存性を示す。実験で得られた原子体積 V_{exp} がベガード則からどの程度逸脱しているかを評価するために、 $V_{\text{dev}} = 1 - V_{\text{Vegard}} / V_{\text{exp}}$ を定義する。図 1.6 をみてわかるように、 V_{exp} は観測した全ての圧力領域で V_{Vegard} を上回っており、この領域での V_{dev} の最大値は $V_{\text{dev}} = 0.048$ となり約 5% のずれがある。

一方、 Bi_2Te_3 と同じく圧力下で bcc 構造を形成するビスマス-アンチモン合金 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0.15$)

についても同様に評価した [60, 61]。Bi_{1-x}Sb_x は常圧で典型的な二元系の全率固溶体であり、この系では高圧下の bcc 構造においても原子体積がベガード則に従う [60, 61]。両者の結果の差から、圧力下でベガード則が成立するか否かは元素間の結合性に依存している可能性があると考えた。常圧では V 族元素同士の固溶体である Bi_{1-x}Sb_x は共有結合を持つ [62]。一方、V 族と VI 族元素の化合物である Bi₂Te₃ は Bi-Te 結合方向に存在するイオン成分によって通常の共有結合より強いイオン-共有結合を持つとされている [63]。Bi₂Te₃ の高圧 IV 相の原子体積のベガード則からの逸脱は、本研究での圧力領域でこのイオン-共有結合が局所的に残っていることを示唆する。

IV 相の局所的な結合性や原子配列については Zhu らの報告と併せて次のようにも考えられる。Zhu らは高圧 II、III 相の結晶構造は常圧相の構造が圧力により歪んだ構造であると報告しており、II、III 相への転移は基本的に原子拡散を必要としない。一方、IV 相への転移により bcc 構造の各サイトに原子がランダムに配置されるのであれば、原子拡散が起こっていることが推測され、この場合は減圧しても元の常圧相に戻るとは考えにくい。しかし実際には IV 相から減圧すると再び元の常圧相の構造に戻ることから、原子が bcc サイトに完全にランダムに配置されているとは考えにくく、この結果からも局所的には強い結合性が残っていることが示唆される。

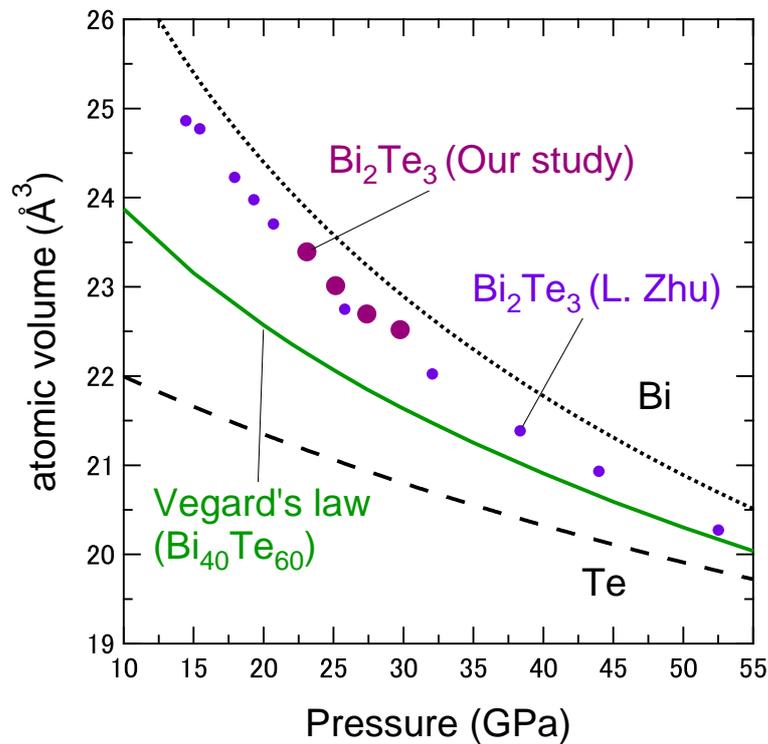


図 3.6: Vegard 則から求めた bcc 構造の原子体積の圧力依存性の比較。点線と破線はそれぞれ bcc 構造の Bi と Te の原子体積を表す [58, 59]。実線は Vegard 則から求められた原子体積を示す。

3.1.3 高圧 II、III 相の結晶構造解析

本研究では高圧 II、III 相の構造を決定していない。しかし、ほぼ同時期に Zhu らにより第一原理計算および高圧下 X 線回折実験が行われ、 Bi_2Te_3 の高圧 II、III 相の結晶構造についてそれぞれ空間群 $C2/m$ および $C2/c$ をもつ構造モデルが提案された [54]。そこで産業技術総合研究所の藤久氏の協力のもと、Zhu らが報告した II、III 相の構造モデルを用いて、これまでに得られた高圧 II、III 相の回折パターンを検証した [64]。

本研究では、リートベルト解析を行うにあたり、Zhu らによる高圧 II 相 ($C2/m$ 構造) のユニットセルを格子パラメータ β が 90° に近くなるように取り直した。そして、II 相単相の 11.7 GPa における回折パターンを用いて $C2/m$ 構造でリートベルト解析を行った。図 3.7 に高圧 II 相のリートベルト解析の結果を示す。実測値と計算結果は良く一致し、 $R_{\text{wp}} = 5.940\%$ 、 $S = 2.718$ であった。11.7 GPa における高圧 II 相の格子定数は、 $a = 14.684(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 4.0912(8) \text{ \AA}$ 、 $c = 9.020(3) \text{ \AA}$ 、体積 $V = 541.9(3) \text{ \AA}^3$ 、角度 $\beta = 90.32(1)^\circ$ と得られた。

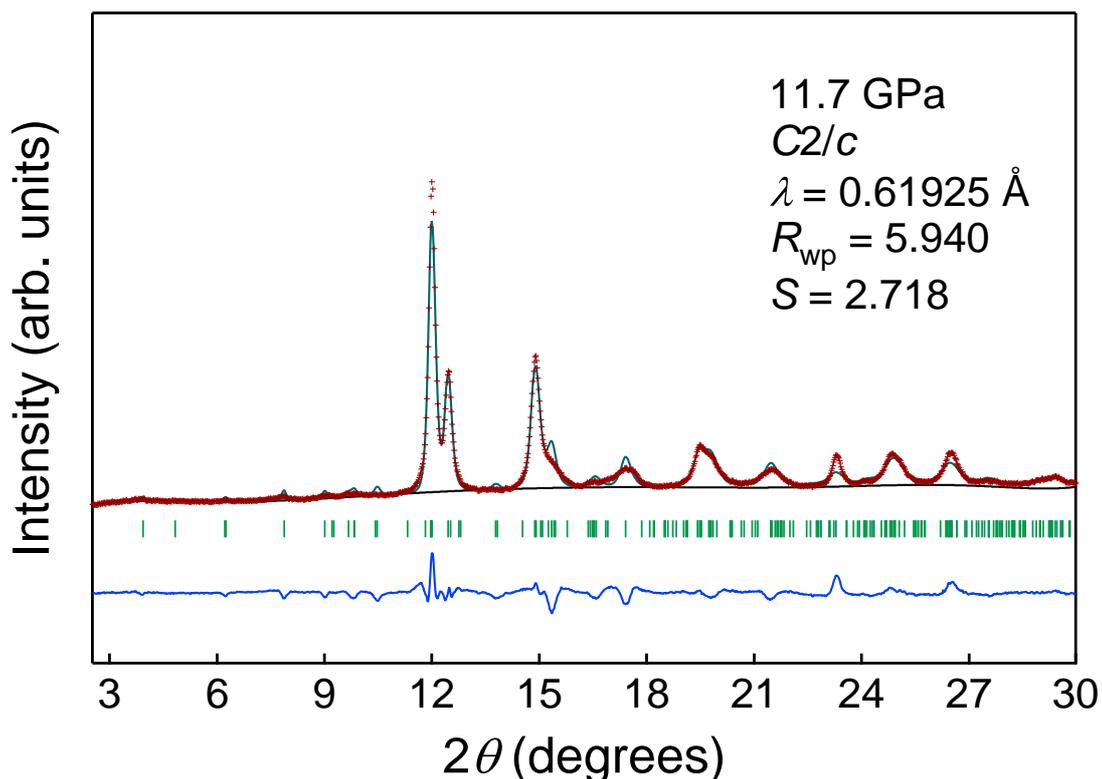


図 3.7: Bi_2Te_3 の 11.7 GPa における高圧 II 相のリートベルト解析結果 ($C2/m$ 構造)。ドット (赤)、実線 (青)、実線 (黒) はそれぞれ測定点、残差、バックグラウンドを表す。また、緑線はピークプロファイルの位置を示す。

高圧 III 相 ($C2/c$ 構造) については、Zhu らの論文に記載された原子座標が誤表記であったために正しい座標に修正して解析した。また、1.2.1、3.1.1 節で述べたように、III 相単相の回折パターンは得られていない。そのため、III 相の割合が多いと考えられる 16.5 GPa の回折パターンを用い、II、III および IV 相の混相としてリートベルト解析を行った。図 3.8 に解析の結果を示す。実測値と計算結果は良く一致し、 $R_{wp} = 5.329\%$ 、 $S = 2.593$ である。また、16.5 GPa の回折パターンに含まれる各相の割合は、II 相: 10.9%、III 相: 87.1%、IV 相: 1.87% と得られた。16.5 GPa における III 相の格子定数は $a = 9.976(7) \text{ \AA}$ 、 $b = 6.889(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 10.339(7) \text{ \AA}$ 、体積 $V = 503.2(6) \text{ \AA}^3$ 、 $\beta = 134.91(3)^\circ$ と得られた。

これらの結果から図 3.9、3.10 に示すように、高圧 II、III 相はそれぞれ Zhu らの提案した空間群 $C2/m$ 、 $C2/c$ の単斜晶構造で問題なく説明できることがわかった。

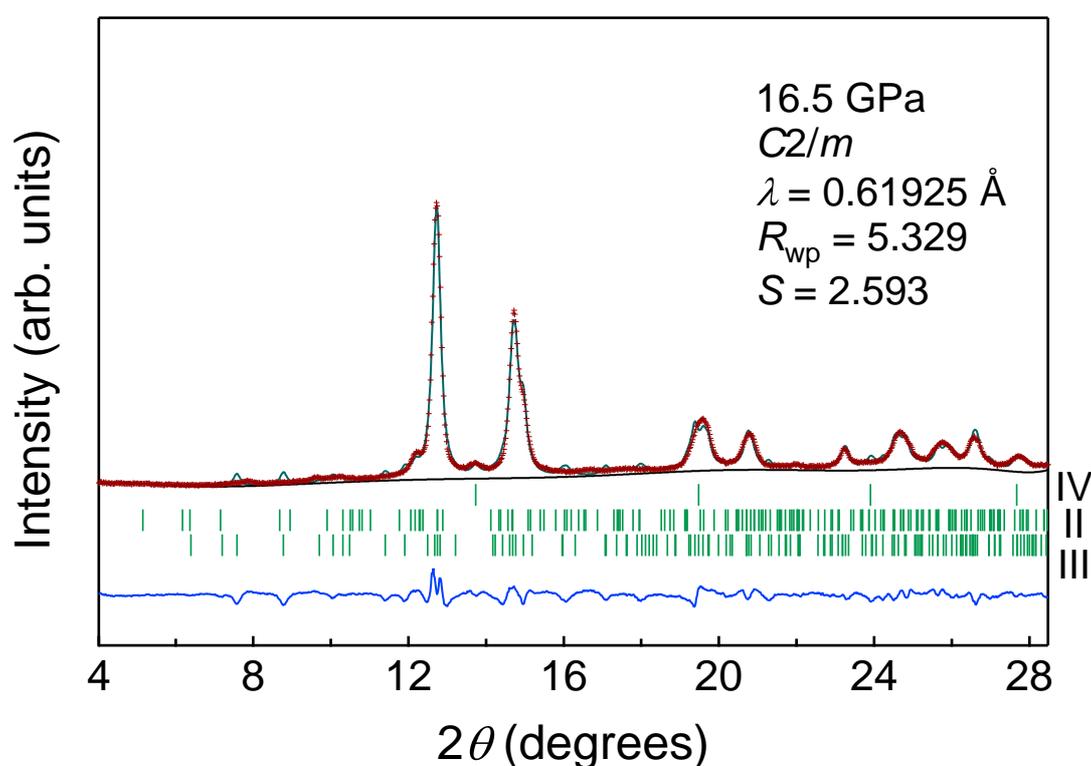


図 3.8: Bi_2Te_3 の 16.5 GPa における高圧 II ($C2/m$ 構造)、III ($C2/c$ 構造) および IV 相 ($Im-3m$ 構造) 混相のリートベルト解析結果。ドット (赤)、実線 (青)、実線 (黒) はそれぞれ測定点、残差、バックグラウンドを表す。また、緑線は上から IV、II と III 相のピーク位置を示す。

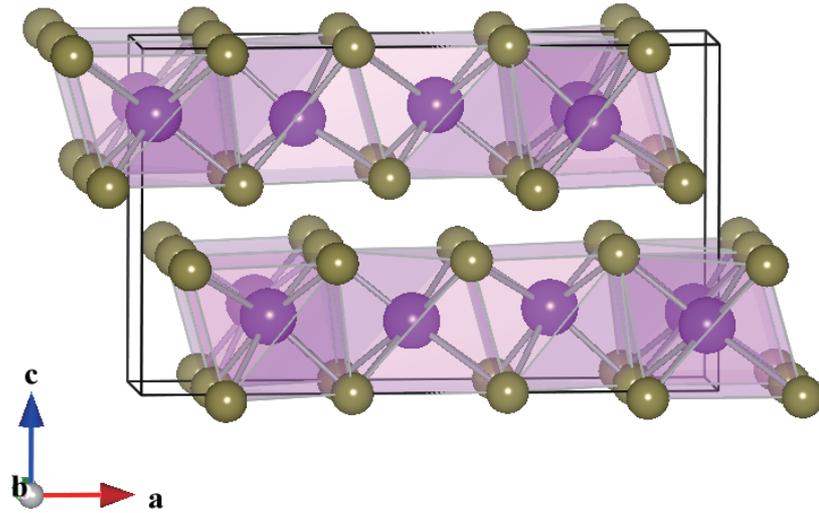


図 3.9: Bi_2Te_3 の高圧 II 相 ($C2/m$ 構造)

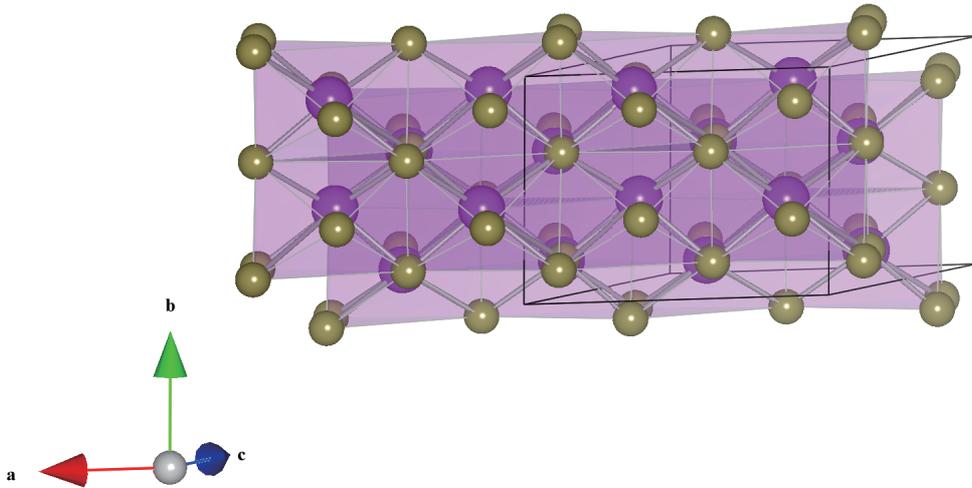


図 3.10: Bi_2Te_3 の高圧 III 相 ($C2/c$ 構造)

これらの結果から Bi_2Te_3 の室温における結晶構造の圧力変化をまとめると図 3.11 のようになる。 Bi_2Te_3 は常圧で $R-3m$ 構造を持つが、加圧すると 8 GPa 付近で $C2/m$ 構造に相転移する。高圧 II 相は 12 GPa 付近で単相となる。高圧 III 相 ($C2/m$ 構造) は 13 GPa 付近で生じるが、14.5 GPa で高圧 IV 相 ($Im-3m$ 構造) が出現する。高圧 II 相および III 相は 18 GPa および 23 GPa 程度まで残るため、III 単相は得られない。それ以上の圧力で高圧 IV 相単相となる。

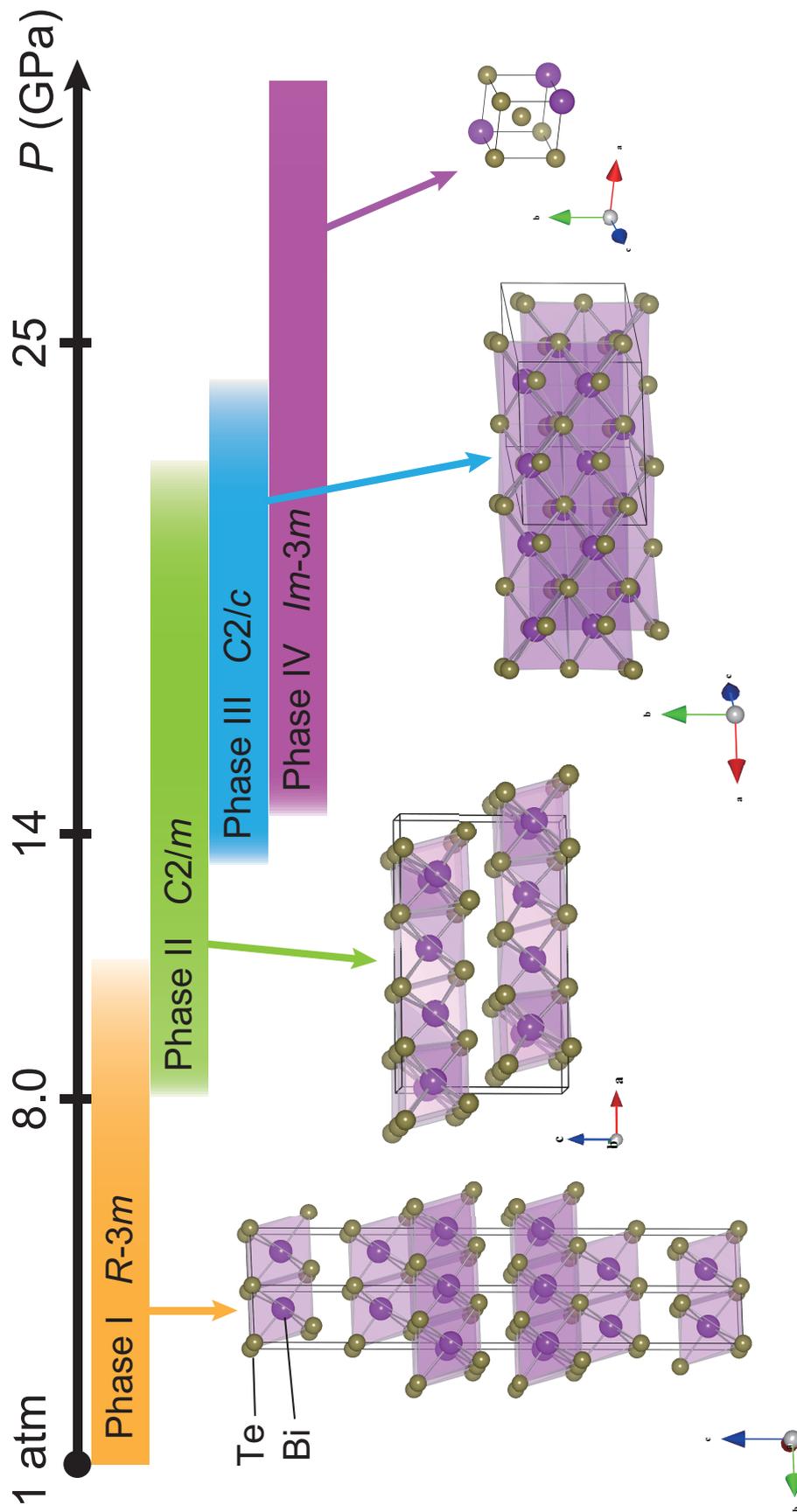


図 3.11: 室温における Bi_2Te_3 の結晶構造の圧力変化。

3.1.4 秩序配列をもつ高圧 IV 相の結晶構造モデルの提案

本研究では、実験結果から推測される高圧 IV 相の構造モデルとして bcc 格子からなる置換型合金構造モデルを提案した。ただし、3.1.2 節でも述べたように、IV 相において Bi と Te 原子は完全に無秩序配列しているとは考えにくく、秩序構造の低圧相から残る強い結合性により局所的には秩序的に配列している可能性がある。また、高圧 IV 相を減圧すると秩序配列した低圧相に戻るため、高圧 IV 相の結晶構造モデルは置換型合金構造ではなく秩序配列からなる構造である可能性も考えられる。そこで、本研究では産業技術総合研究所の藤久氏の協力のもと、秩序配列をもつ高圧 IV 相の結晶構造モデルを検討した。

高圧 IV 相の構造モデルは、高圧 III 相の $C2/c$ 構造を 30 GPa まで圧縮した状態を初期構造として、30 GPa および 300K の条件下で分子動力学シミュレーションから求めた。その結果、高圧 IV 相は空間群 $P-1$ の対称性をもつ三斜晶構造であると推測された。この構造は高圧 III 相からのわずかな原子変位で得られ、構造相転移の過程で原子拡散を必要としない。そのため、減圧しても元の常圧相に戻ることが容易であると考えられる。密度汎関数理論 (DFT) 計算によれば、25 GPa における $P-1$ 構造モデルの格子パラメータはそれぞれ $a = 5.9052 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.8985 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.8092 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 109.8131^\circ$ 、 $\beta = 102.7108^\circ$ 、 $\gamma = 62.7290^\circ$ である。また、原子は $2i(x, y, z)$ の Wyckoff 位置を占有する。原子座標はそれぞれ $\text{Bi}^{\text{I}}(0.45030, -0.25468, 0.89381)$ 、 $\text{Bi}^{\text{II}}(-0.05361, 0.24820, 0.90368)$ 、 $\text{Te}^{\text{I}}(-0.15083, 0.75213, 0.69638)$ 、 $\text{Te}^{\text{II}}(-0.24914, 0.24920, 0.49833)$ 、 $\text{Te}^{\text{III}}(-0.34875, -0.25185, 0.29779)$ である。図 3.12 に秩序配列をもつ高圧 IV 相の構造モデルを示す。図 3.12(a) の黒い実線で示されたユニットセル内には 4 つの Bi 原子と 6 つの Te 原子が含まれ、ユニットセルあたりの分子数は $Z = 2$ である。図 3.12(b) に赤い実線で示すように、原子配列は局所的には bcc 構造となる。

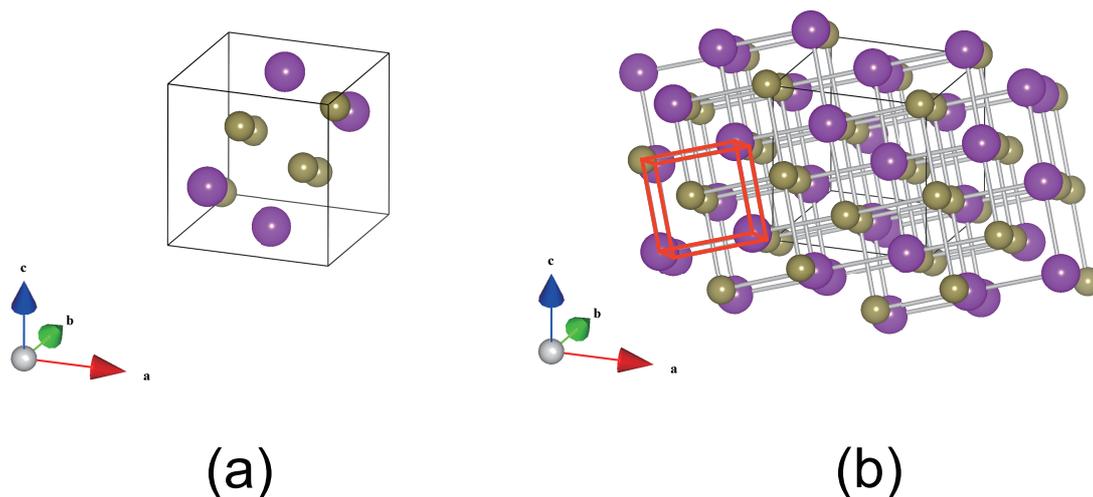


図 3.12: 秩序構造をもつ Bi_2Te_3 の高圧 IV 相の結晶構造モデル。黒い実線はユニットセルを表す。赤い実線は bcc 構造のひとつのユニットを表す。ユニットセルあたりの分子数は $Z = 2$ である (a)。赤い実線で示すように、局所的には bcc 構造をとる (b)。

次に、この $P-1$ 構造モデルを用いて高圧 IV 相の回折パターンについてリートベルト解析を行った。リートベルト解析を行う際に注意しなければならないことは、この構造モデルの対称性の低さである。三斜晶構造は対称性が低く、解析時に可変にできる格子パラメータは a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ の 6 つがある。また、実測ではそれぞれ一本に見えるピークプロファイルに三斜晶構造からのたくさんのピークを全て落とし込まなければならない。そのため、すべての構造パラメータを可変にして計算を行うとパラメータ同士に強い相関が現れ、計算が収束しても物理的には信頼しにくい結果となる。そこで、本研究では格子パラメータ a 、 b 、 c の圧力変化を安定にするために、 α 、 β 、 γ は圧力変化しないものとして固定して解析した。すなわち、高圧 IV 相のユニットセルが等方的に圧縮すると仮定した。具体的には、まず、回折パターンがほぼ高圧 IV 相となる 23 GPa で a 、 b 、 c のみを可変として解析を行った。23 GPa における解析の初期値としては理論計算より求められたものを用いた。リートベルト解析の結果、実測値は計算した回折パターンで良く再現でき、 $R_{\text{wp}} = 4.690\%$ 、 $S = 1.904$ となった。次に、より高圧側での初期値は以下のように見積もった。IV 相での原子体積の圧力変化は、 $Im-3m$ 構造での解析によって得られている。そこで、23 GPa の体積を基準にして、高圧側では相対的な体積変化からユニットセル一辺あたりの減少率を算出し、23 GPa で得られた $P-1$ 構造の格子パラメータを用いて各圧力での解析の初期値を見積もった。 $P-1$ 構造モデルを用いてリートベルト解析を行った結果の一例を図 3.13 に示す。計算した回折パターンと実測値は良く一致し、25.2 GPa で $R_{\text{wp}} = 5.397\%$ 、 $S = 1.633$ 、格子定数は $a = 5.921 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.938 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.871 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 110.1^\circ$ 、 $\beta = 102.8^\circ$ 、 $\gamma = 62.41^\circ$ 、体積は $V = 229.6 \text{ \AA}^3$ で

ある。Zhu らの報告した nine/ten-fold 構造では、図 3.5 に示した実験値と一致しないピークを消すために原子拡散を必要とした。一方、この $P-1$ 構造モデルでは図 3.13 の低角度側の 5.8° 付近に実測値と一致しない小さなピークがあるものの、結晶が秩序構造をもった状態で測定した回折パターンを説明することができる。しかし、図 3.14 に示したように最高圧の 29.8 GPa では $R_{wp} = 7.605\%$ 、 $S = 2.297$ となり、残差をみると加圧に伴って実測値と計算値のずれがやや増加していることがわかる。このことから、高圧 IV 相は $P-1$ 構造で説明できるが、格子の圧力変化は等方的でないと考えられる。この三斜晶構造モデルをさらに検証するためには、高圧 IV 相でセルを加熱してアニーリングを行い、各ピークプロファイルを明確にして格子パラメータを収束しやすくする必要がある。

最後に、本節における秩序構造の高圧 IV 相の結果も含めて、実験および理論から求められた Bi_2Te_3 の各相の原子体積の圧力依存性を図 3.15 に示す。本研究においてリートベルト解析により求められた原子体積は、それぞれ次のシンボルでプロットしてある：常圧相 (○)、高圧 II (Δ)、III (\square) および IV (\diamond) 相。高圧 IV 相に関しては $Im-3m$ 構造の原子体積をプロットしているが、本節で求めた $P-1$ 構造の原子体積はプロットされているシンボル \diamond の大きさの中におさまる。実線は藤久氏による DFT 計算により予測された各相の原子体積の圧力依存性 [64] を示す。理論計算では無秩序構造の計算は行えないため、高圧 IV 相の原子体積に関しては秩序構造である $P-1$ 構造の原子体積についてプロットした。× は Zhu らが実験的に得た各相の原子体積を表す [54]。各相で原子体積は実験・理論とも良く一致している。

リートベルト解析で使用した各圧力での構造パラメータは付録に示す。

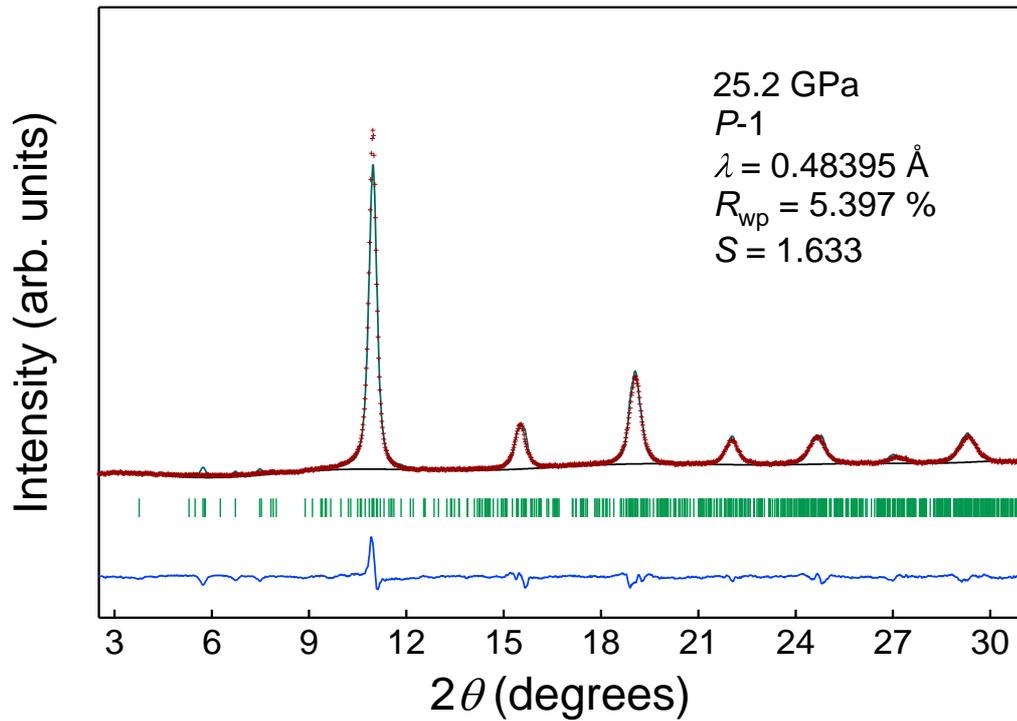


図 3.13: 25.2 GPa における高圧 IV 相の X 線回折パターンを *P*-1 構造モデルを用いてリートベルト解析した結果。ドット (赤)、実線 (青)、実線 (黒) はそれぞれ測定点、残差、バックグラウンドを表す。また、緑線はピークの位置を示す。

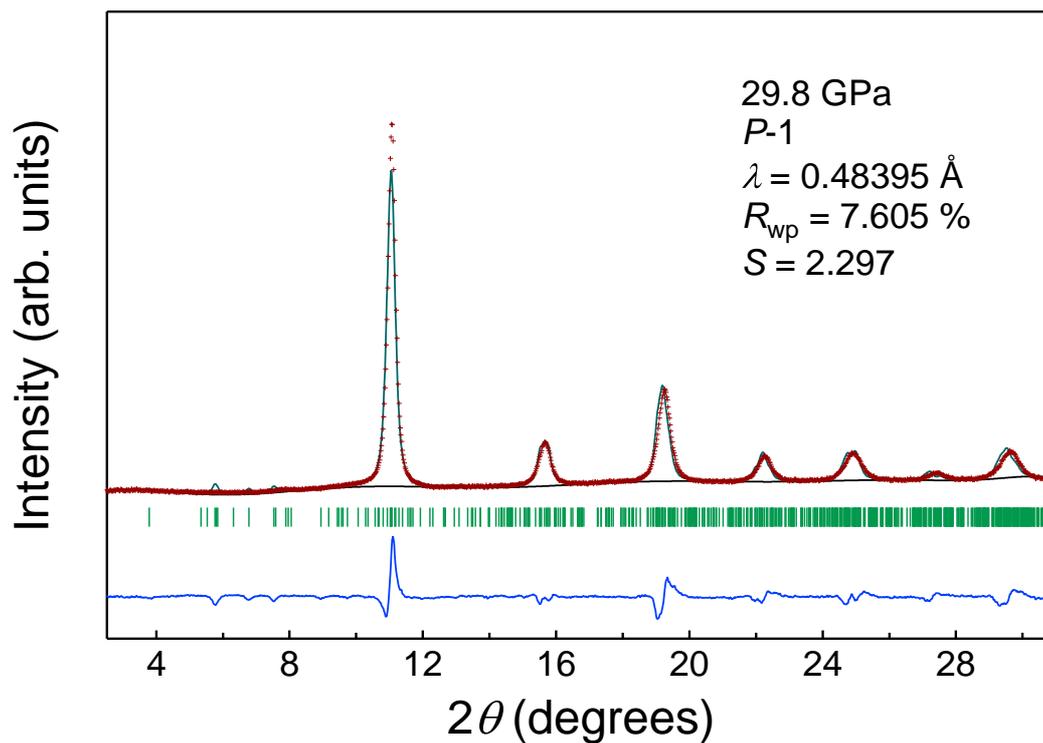


図 3.14: 29.8 GPa における高圧 IV 相の X 線回折パターンを *P*-1 構造モデルを用いてリートベルト解析した結果。ドット (赤)、実線 (青)、実線 (黒) はそれぞれ測定点、残差、バックグラウンドを表す。また、緑線はピークの位置を示す。

3.2 六方晶構造における電気抵抗率の温度依存性

Bi_2Te_3 の常圧相での超伝導を検証するため、異なる 2 つのサンプルで 0.8 K から室温の温度領域で 3–8 GPa までの電気抵抗率の温度依存性を測定した。図 3.16 に Bi_2Te_3 の 3–6 GPa における抵抗率の温度依存性を示す。抵抗率はすべての圧力領域で冷却に対して減少する正の温度依存性を示した。室温付近では加圧に対して抵抗率が減少しているが、低温では上昇する。3–5 GPa では超伝導が観測されなかった。しかし、図 3.16 の挿入図に示すように、6 GPa では 5 mA において 2.5 K で抵抗率の急落が観測された。この急落は電流を増加させると消失することから、超伝導であると考えられる。1 mA では 3.5 K 以下で抵抗率が急落するが、2.5 K 以下では抵抗率が $240 \mu\Omega\text{cm}$ で一定となる。これは 6 GPa では試料が部分的に超伝導となっており、超伝導でない部分の残留抵抗が観測されていると考えられる。

図 3.17 に Bi_2Te_3 の 3–8 GPa までの抵抗率の温度依存性を示す。抵抗率は図 3.16 の試料と同様に、全ての圧力領域で正の温度係数を示した。室温付近の抵抗率は測定した全圧力領域で加圧に対して減少する。低温付近では 3–6 GPa の圧力領域では抵抗率が上昇するが、高圧 II 相への構造相転移に伴って、7、8 GPa では ρ vs. T が大きく減少して直線となり、金属的な挙動を示した。4–7 GPa では最低温付近で抵抗率の折れ曲がりが見られるが、電流依存性を示さないため、超伝導は起こっていないと考えられる。8 GPa では 2.8 K で抵抗率が急落し、ゼロ抵抗が観測された。5 mA で測定された 6、8 GPa での超伝導 $T_c^{\text{onset}} = 2.3, 2.8$ K は、我々が以前に報告した値と良く一致する [26]。

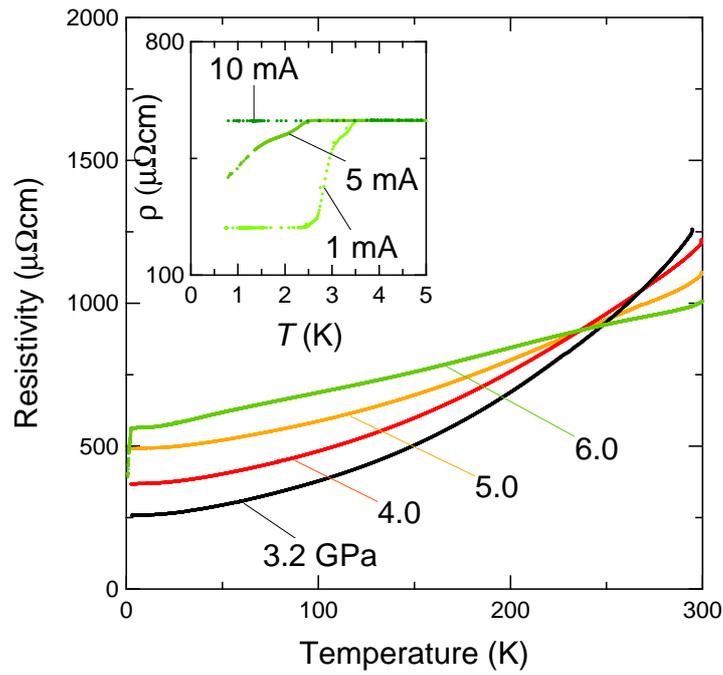


図 3.16: 高圧下の 3-6 GPa の電気抵抗の温度依存性。挿入図は 6 GPa での抵抗率の電流依存性を超伝導転移温度付近で拡大したもの。

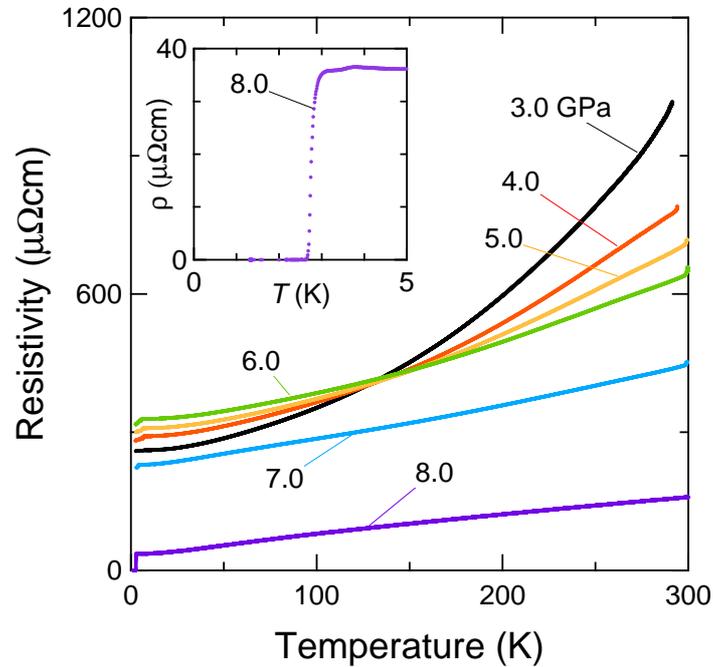


図 3.17: 高圧下の 3-8 GPa の電気抵抗の温度依存性。挿入図は 8 GPa での抵抗率の温度依存性の超伝導転移温度付近の拡大図。

3.3 考察

3.3.1 Bi₂Te₃ の高圧下結晶構造の決定と常圧相における超伝導

図 3.18 に 30 GPa までの Bi₂Te₃ の高圧での電気抵抗測定と X 線回折実験の結果をまとめる。

化学量論組成 Bi₂Te₃ の 2 つの異なる試料について抵抗率の温度依存性を測定したが、一方の試料では常圧相の圧力領域である 6 GPa で超伝導の兆候がみられた。しかし、もう一方では 7 GPa まで超伝導が現れず、構造相転移の起こる 8 GPa においてゼロ抵抗が観測された。測定装置は同じ改良型ブリッジマンアンビルセルを用いているため、超伝導の現れる圧力の違いは圧力セルや圧力媒体などの実験条件の違いによるものではなく、Bi₂Te₃ 試料ごとにキャリア密度が異なることが原因だと考えられる。本研究で使用した Bi₂Te₃ のキャリア密度は常温常圧で $6.5 \times 10^{18} - 3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、このキャリア密度の範囲は Il'ina らおよび Zhang らの報告した *p* 型 Bi₂Te₃ 試料のキャリア密度 [22, 23, 32] を含む。しかし、Zhang らにより報告された 3 GPa から現れる超伝導は、本研究では観測されなかった。また、ごく最近、Zhang ら [33] から Bi₂Te₃ の単結晶試料を提供された寺井らにより、高圧下の交流磁化率測定が行われた [65]。しかし、寺井らの測定では、超伝導の体積分率は 7 GPa で ~80%、8 GPa 以上で ~100% と得られ、7 GPa 以上の圧力領域のみで超伝導転移が観測された。この臨界圧力は構造相転移圧力とよく一致することから、寺井らは Bi₂Te₃ の圧力誘起超伝導は構造相転移に起因すると報告した。一方、Zhang らの報告では、交流磁化率測定により 5.8 GPa で ~50% が報告されている [33]。そのため、我々は Zhang らの報告した常圧相の 3 GPa 以上で現れる超伝導は、試料に非静水圧性が印加されたことにより現れた常圧相と高圧相の混相状態に起因するものだと考えられると結論付けた。本研究で観測された化学量論比 Bi₂Te₃ の 6 GPa において観測された超伝導の兆候も、非静水圧性が生じているために起こっており、化学量論比 Bi₂Te₃ の圧力誘起の超伝導は常圧相において生じないと考えられる。

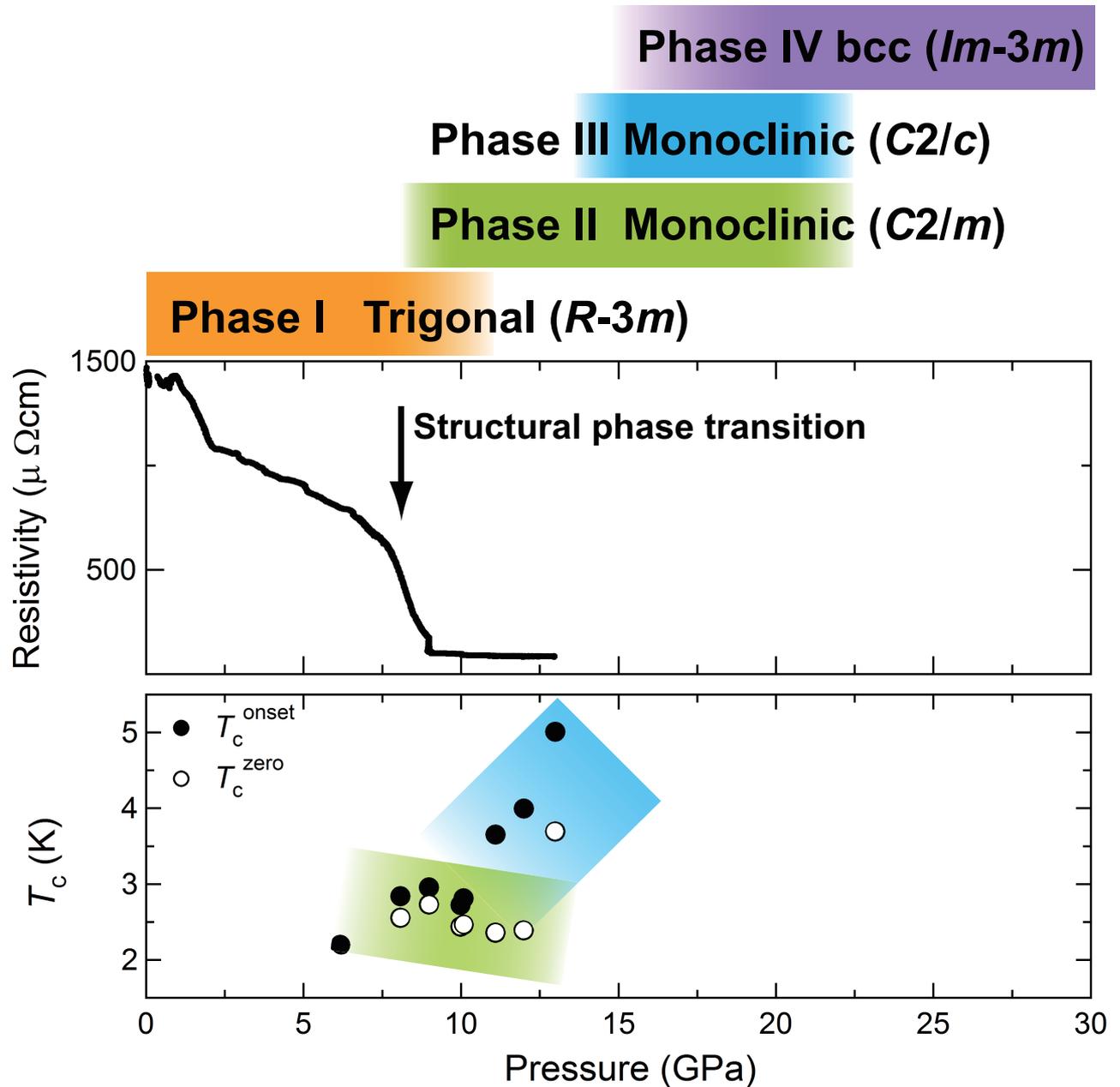


図 3.18: 化学量論比 Bi_2Te_3 の (上段) 室温での結晶構造、(中段) 室温での抵抗率、(下段) 超伝導転移温度の圧力変化。

第4章 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の圧力効果

我々は、3章において化学量論比の Bi_2Te_3 の常圧相は超伝導を示さないと結論付けた。しかし、1.2.1節で述べた Il'ina らの報告以降、キャリア種が電子である Bi_2Te_3 試料を用いた圧力誘起の超伝導の報告はない。そのため、本研究では Te 組成を 5 at.% 増やし、キャリア種を電子とした非化学量論組成 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の常圧相および高圧相における圧力誘起超伝導を探索した。

4.1 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の圧力誘起超伝導

4.1.1 室温における電気抵抗率の圧力依存性

図 4.1 に室温における抵抗率の圧力依存性を示す。図中の矢印は抵抗率の温度依存性を測定するために高圧セルをクランプした圧力を表わす。試料の室温常圧における抵抗率は約 $1000 \mu\Omega\text{cm}$ である。抵抗率は加圧すると 2 GPa 付近まで減少するが、2 GPa 以上では上昇傾向を示した。3 GPa でクランプすると抵抗率は約 $200 \mu\Omega\text{cm}$ と大きく上昇した。さらに加圧すると 7 GPa まで上昇する。しかし、7 GPa でクランプすると抵抗率は $250 \mu\Omega\text{cm}$ ほど急激に減少した。8 GPa でクランプすると、さらに $50 \mu\Omega\text{cm}$ ほど減少するが、9 GPa 以上では減少率は緩やかとなる。

図 4.2 に $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗の温度依存性は圧力領域 3–13 GPa、温度領域 0.8–300 K で測定した。測定した全圧力領域で抵抗率は正の温度係数を示す。 ρ vs. T 曲線は 3–6 GPa で加圧に伴い上昇する。7 GPa では室温で抵抗率が大きく減少したことに伴い ρ vs. T 曲線も減少したが、抵抗率の温度依存性の挙動は上に凸を示す。8 GPa 以上では ρ vs. T がさらに減少し、抵抗率が冷却に対して直線に減少する金属的な挙動を示した。また、5 GPa では低温領域において抵抗率の減少がみられ、6 GPa 以上ではゼロ抵抗を示して超伝導へと転移した。図 4.3 と 4.4 にそれぞれ圧力領域 6–9 GPa と 8–2 GPa の超伝導転移温度付近の拡大図を示す。図 4.3 の挿入図に示すように、5 GPa における抵抗率の減少は 2 K 以下で観測された。電流を小さくすると減少率が大きくなり、さらに加圧した 6 GPa ではゼロ抵抗が観測された。これらのことから、5 GPa での抵抗率の減少は圧力誘起超伝導であると考えられる。図 4.3 に示すように、6–8 GPa では鋭い超伝導転移が観測された。しかし、図 4.4 に示すように、9 GPa 以上の圧力では転移がブロードとなり、抵抗率が多段で減少する。

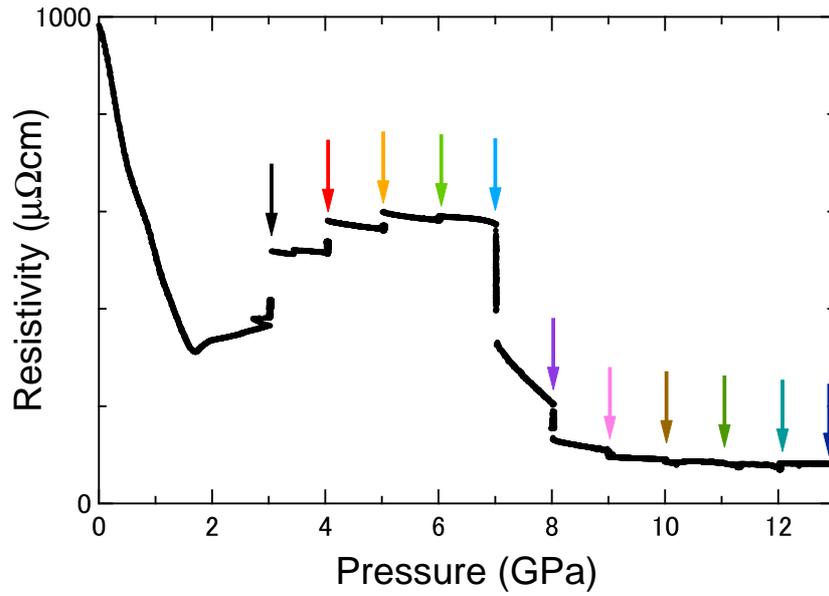


図 4.1: $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ 室温における電気抵抗率の圧力依存性。矢印はセルをクランプした圧力を示す。矢印の色は図 4.2 の各圧力における抵抗率の温度依存性のデータと一致する。

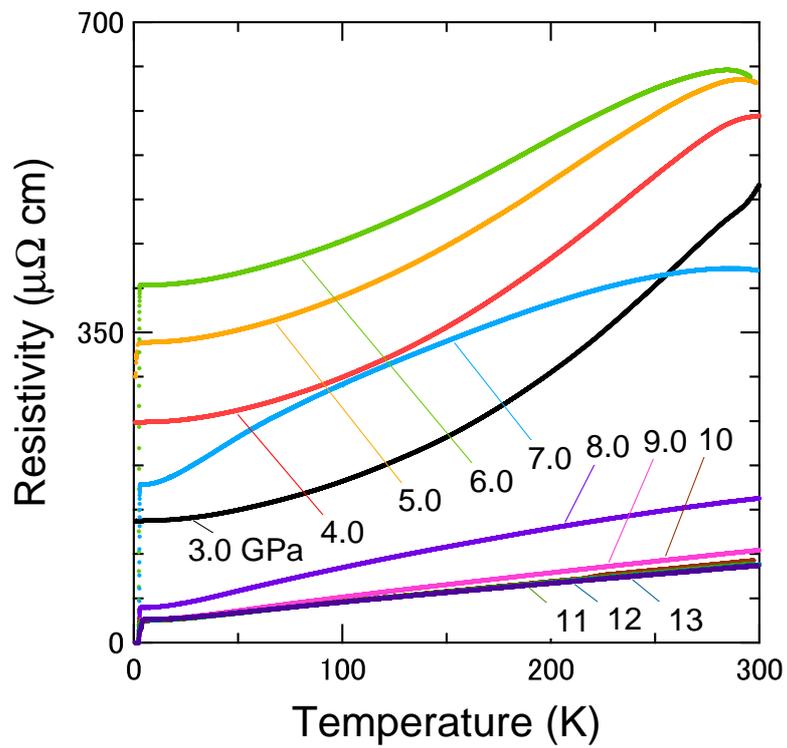


図 4.2: 電気抵抗率の温度依存性。

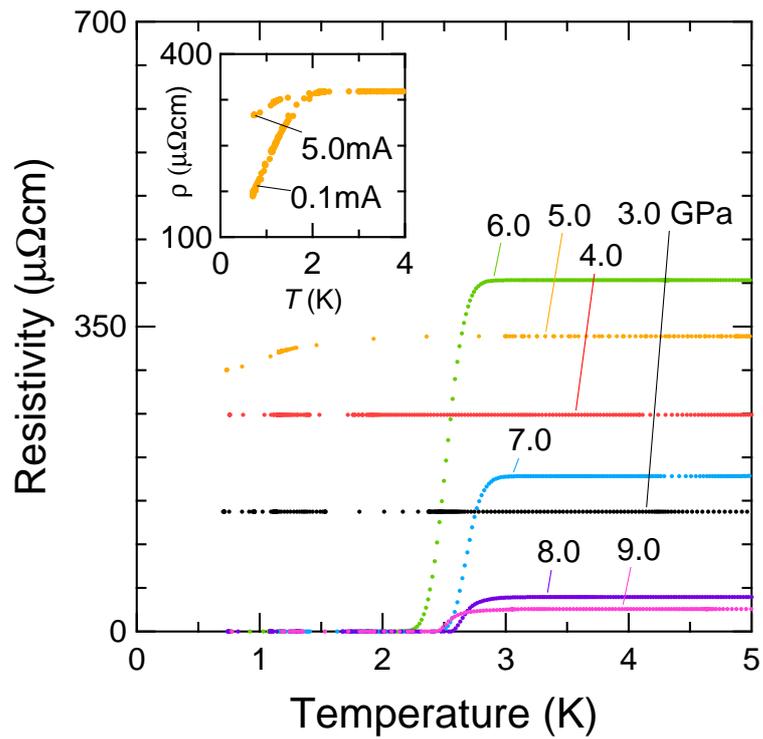


図 4.3: 電気抵抗率の温度依存性の超伝導転移温度付近の拡大図 (6–9 GPa)。

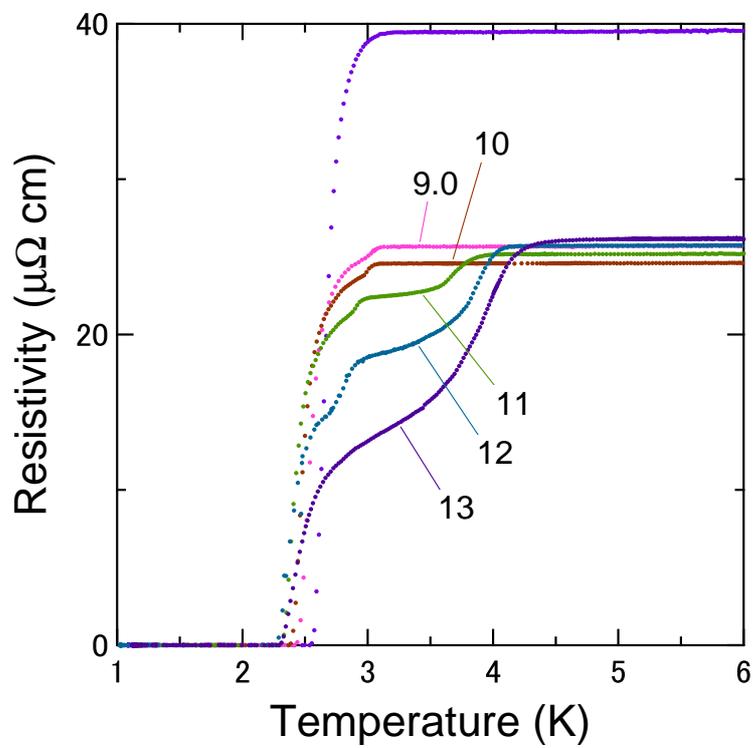


図 4.4: 電気抵抗率の温度依存性の超伝導転移温度付近の拡大図 (8–12 GPa)。

4.1.2 超伝導転移温度の圧力効果

$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の超伝導転移温度の圧力依存性を図 4.5 に示す。図中の●と○はそれぞれ一つ目の超伝導転移温度 T_c^{onset} とゼロ抵抗となった温度 T_c^{zero} を示す。比較のため化学量論比の Bi_2Te_3 の T_c^{onset} と T_c^{zero} をそれぞれ×と+でプロットした。前節 4.1.1 で述べたように、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ は 9 GPa 以上で超伝導転移が加圧によりブロードとなる (図 4.4)。そのため、最も高温側での転移開始温度を T_c^{onset} とし、二つ目の超伝導転移温度 (11 GPa で 2.6 K 付近) を ⊗、三つ目 (11 GPa で 2.9 K 付近) を ⊕ としてプロットした。 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の T_c^{onset} は 5 GPa から現れ、加圧に対して上昇傾向を見せるが、8 GPa 付近と 10 GPa 付近で不連続に上昇する。 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ では Bi_2Te_3 と比べて T_c^{zero} が約 2 GPa 低圧の 6 GPa で現れた。 T_c^{zero} は 6 GPa から 8 GPa まで緩やかに上昇し、8 GPa から 11 GPa で減少するが、12 GPa 付近で再度上昇する。 Bi_2Te_3 では T_c^{onset} と T_c^{zero} がそれぞれ 10、12 GPa 付近で急激に上昇するが、この増加は高圧 III 相への転移によるものと考えた。そのため、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の T_c^{onset} の 10 GPa 付近における急激な上昇と T_c^{zero} のわずかな上昇も高圧相の出現によるものと考えられる。最高圧力である 12 GPa 付近では Bi_2Te_3 が $T_c^{\text{onset}} = 5.1$ K、 $T_c^{\text{zero}} = 3.7$ K であるのに対して、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ では $T_c^{\text{onset}} = 4.2$ K、 $T_c^{\text{zero}} = 2.3$ K である。 Bi_2Te_3 に比べて、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の T_c^{onset} は最高圧力で約 1 K 低く、 T_c^{zero} の ⊗ は 8–9 GPa で上昇し、10–11 GPa で減少したあと 12 GPa で再度上昇する。⊕ は 10–12 GPa で加圧に対して減少する。また、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の超伝導転移は 9 GPa 以上で多段で減少するのに対して、 Bi_2Te_3 は転移が 10 GPa 以上でブロードになるものの、多段で落ちることはない。

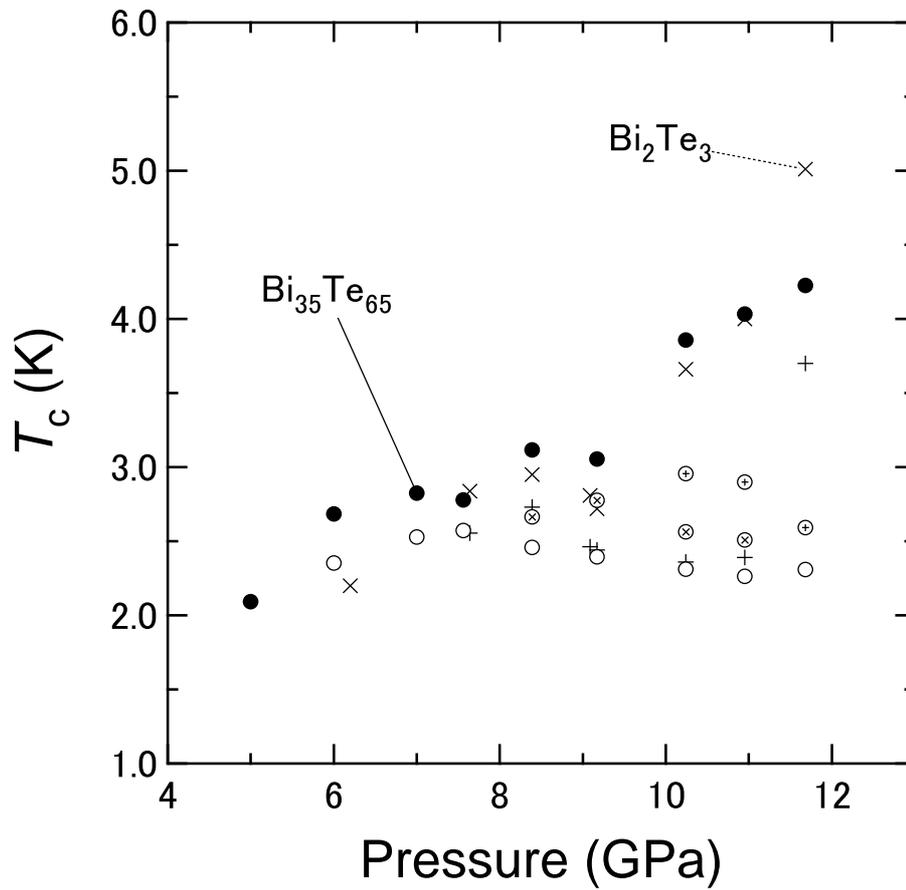


図 4.5: $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ と Bi_2Te_3 の超伝導転移温度 T_c の圧力依存性の比較。 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$: ●と○はそれぞれ最高温側の超伝導転移温度 T_c^{onset} とゼロ抵抗となった温度 T_c^{zero} を示す。また、二つ目の超伝導転移温度を ⊗、三つ目を ⊕ とする。 Bi_2Te_3 : 比較のため化学量論比の Bi_2Te_3 の T_c^{onset} と T_c^{zero} をそれぞれ × と + でプロットした。

4.2 高圧下 X 線回折実験

$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の超伝導転移は Bi_2Te_3 に比べ 2 GPa ほど低圧で起こっている。 Bi_2Te_3 は構造相転移により圧力誘起超伝導が起こると考えられる。そのため、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ について室温高圧下 X 線回折実験を行い、高圧相への転移圧力を調べた。

4.2.1 X 線回折パターンの圧力変化

$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の X 線回折パターンの圧力変化を図 4.6 に示す。図中の G はガスケットからの反射を表す。加圧によりガスケットの穴が圧縮され、X 線がガスケットにも照射されてしまい、1.98、4.03 GPa でガスケットの回折線が生じている。一気圧における回折パターンは Bi_2Te_3 の常圧相と同様に $R\bar{3}m$ 構造で説明できる。8 GPa までは常圧相が安定であるが、9 GPa 付近で常圧相の最強線である 105 反射の高角側と、10-10 反射の底角側の 8、 10° に異なる高圧相のピークが出現した。加圧すると常圧相のピーク強度は減少し、新たな高圧相のピークが増加する。13.3 GPa では常圧 I 相のピークが低角度側 5、 6.5° に残っているが、ほぼ高圧相単相となる。この高圧相は Bi_2Te_3 の高圧 II 相である $C2/m$ 構造で説明できる。この結果から、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の高圧 II 相への転移は 9 GPa から 11.7 GPa の間で起こり、 Bi_2Te_3 に比べて 1–2 GPa 程度高圧で構造相転移が開始することが分かった。

4.2.2 常圧相の構造パラメータの圧力変化

$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の常圧相について 9.07 GPa までリートベルト解析を行い、構造パラメータの圧力変化を調べた。 Bi_2Te_3 では試料内の原子の数を 100 としたときに、内包される Bi と Te 原子数の比は 40 対 60 である。それに対して、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ では仕込み組成で 35 対 65 であり、 Bi_2Te_3 に比べて Te 原子が 5 at.% ほど多い。しかし、本研究で行った実験精度では実際に Bi と Te 原子がどのサイトをどのような割合で占有するかを決定することは困難である。そこで本研究では、 Bi_2Te_3 から $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ への Te 原子の含有率の増加は回折パターンに影響しないとして、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の回折パターンの解析には原子数の比が 40 対 60 である Bi_2Te_3 の構造モデルを用いた。図 4.7、4.8 に $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の格子定数 a と c とユニットセル体積 V の圧力変化を示す (●)。比較のために Bi_2Te_3 のデータを○で表す。計算した回折パターンと実測値のフィットの良さを表す尺度は最大値がそれぞれ $R_{\text{wp}} = 4.05\%$ 、 $S = 2.20$ である。一気圧における $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の格子定数は $a = 4.3892(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 30.353(6) \text{ \AA}$ 、体積は $V = 506.4(1) \text{ \AA}^3$ である。 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の格子定数および体積は加圧に伴い減少し、1 気圧に比べて 9.07 GPa で a 、 c 、 V がそれぞれ 5.75%、4.31%、14.9% 減少する。図 4.9、4.10 に $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ と Bi_2Te_3 の Bi と Te^{II} サイトの z 座標と原子間距離の圧力依

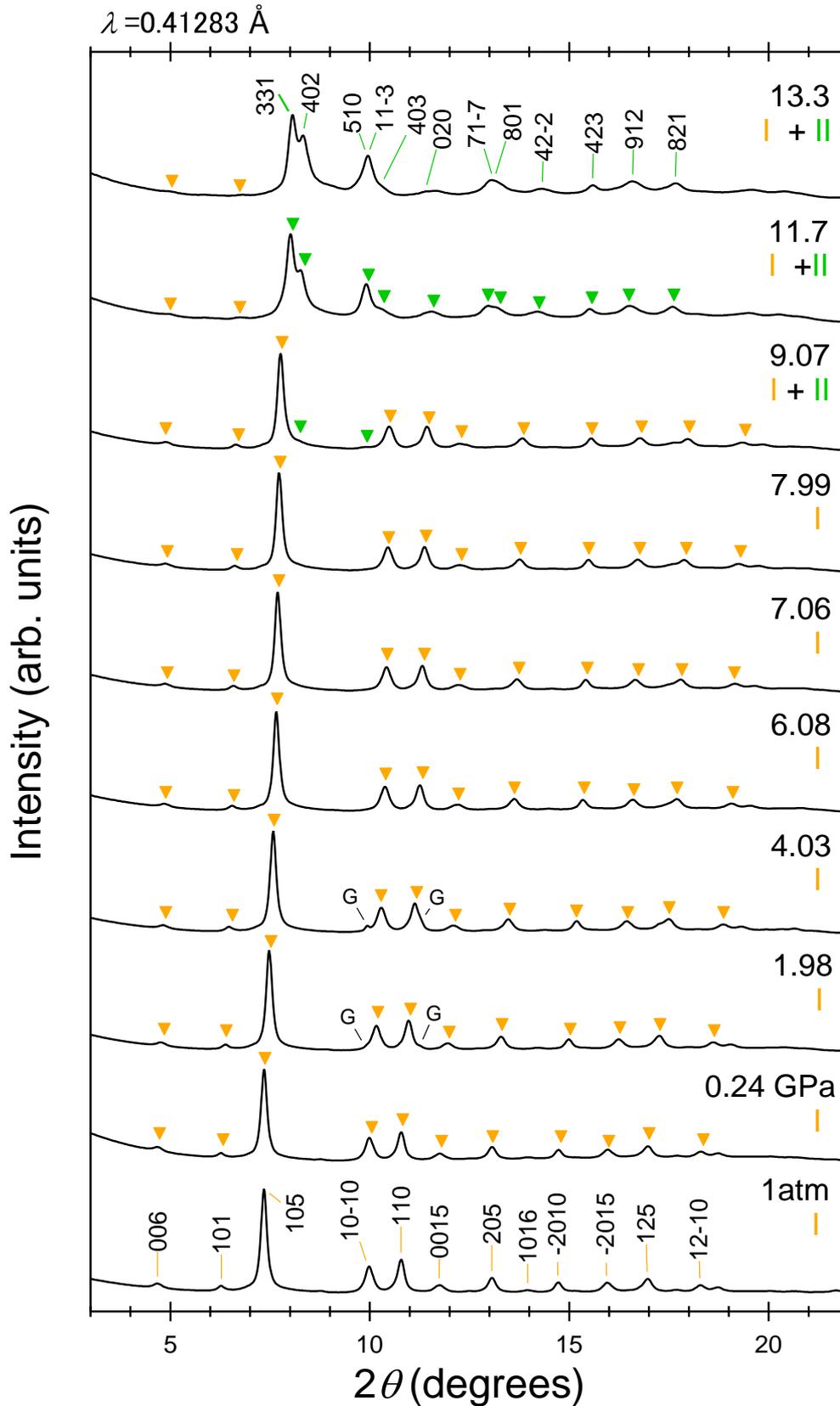


図 4.6: 室温における $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の X 線回折パターンへの圧力変化。橙と緑の ∇ はそれぞれ常圧相、高圧 II、III と IV 相の高圧相からの反射を示す。G はガスケットからの反射を表す。

存性と原子間距離の圧縮率を示す。 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の原子座標 Bi_z と Te_z^{II} の値は Bi_2Te_3 と同様に加圧に伴い増加していくが、6 GPa 以上で一定となる。また、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の原子間距離 Bi-Te^{I} 、 Bi-Te^{II} については Bi_2Te_3 と圧力変化と圧縮率ともによく一致している。しかし、常温常圧において $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}$ は Bi_2Te_3 より大きく、測定した全圧力領域でも $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}$ が Bi_2Te_3 の原子間距離より大きい。また、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}$ は 6 GPa 以上で圧縮されにくくなる。

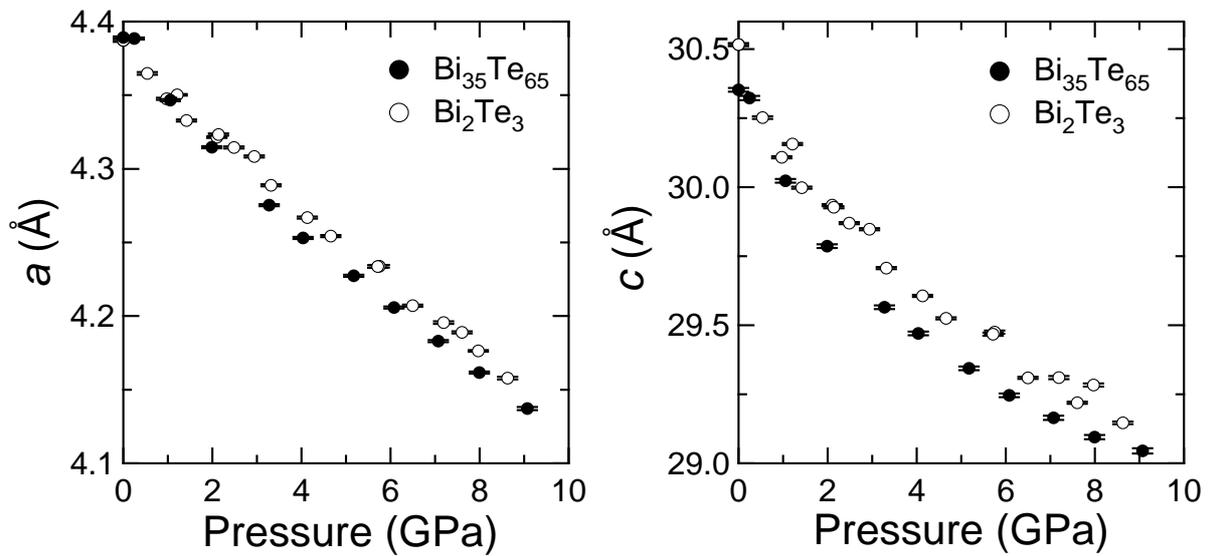


図 4.7: 常圧相における格子定数 a の圧力依存性。●は $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ 、○は Bi_2Te_3 のデータを表す。

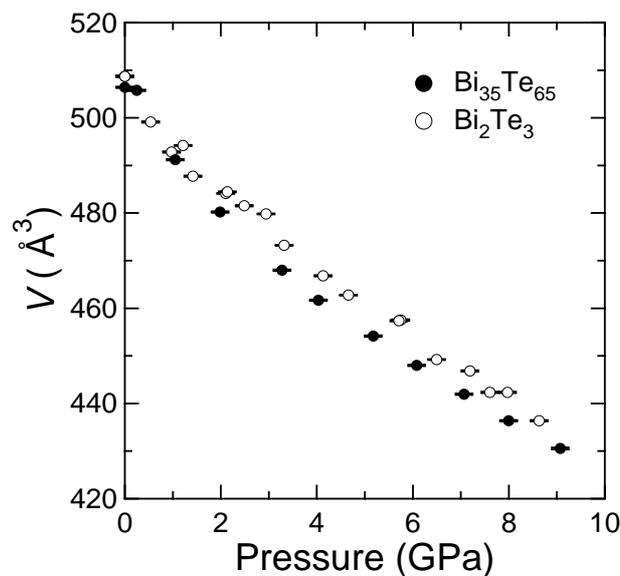


図 4.8: 常圧相におけるユニットセル体積 V の圧力依存性。●は $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ 、○は Bi_2Te_3 のデータ表す。

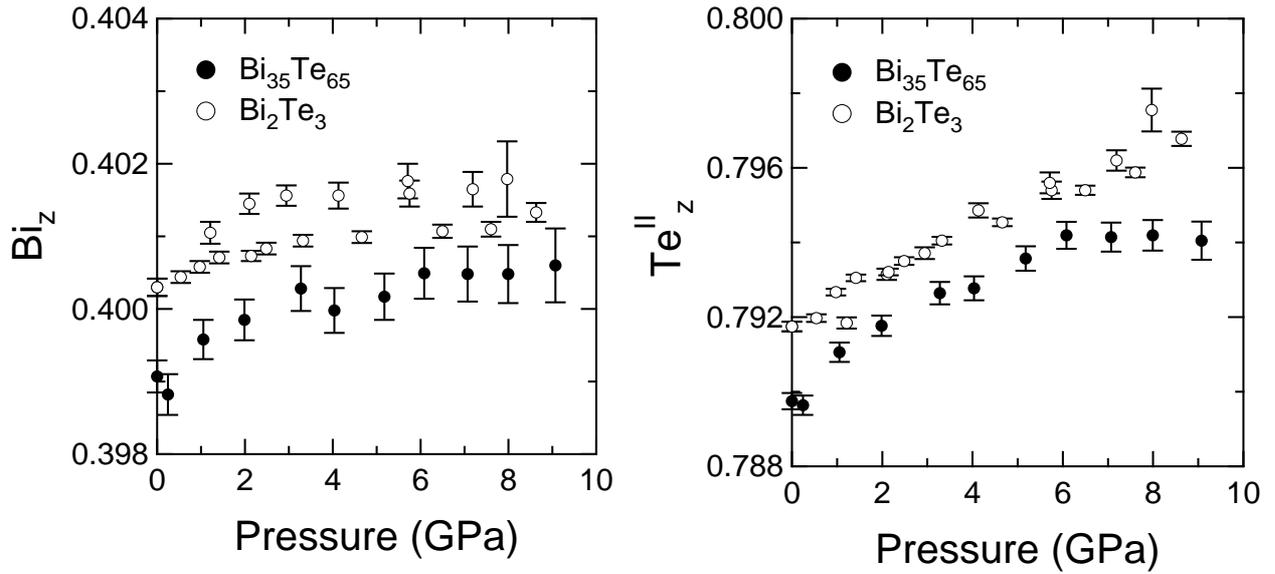


図 4.9: 常圧相における原子位置の圧力依存性。左図は Bi サイトの z 座標、右図は Te^{II} サイトの z 座標である。●は $Bi_{35}Te_{65}$ 、○は Bi_2Te_3 のデータを表す。

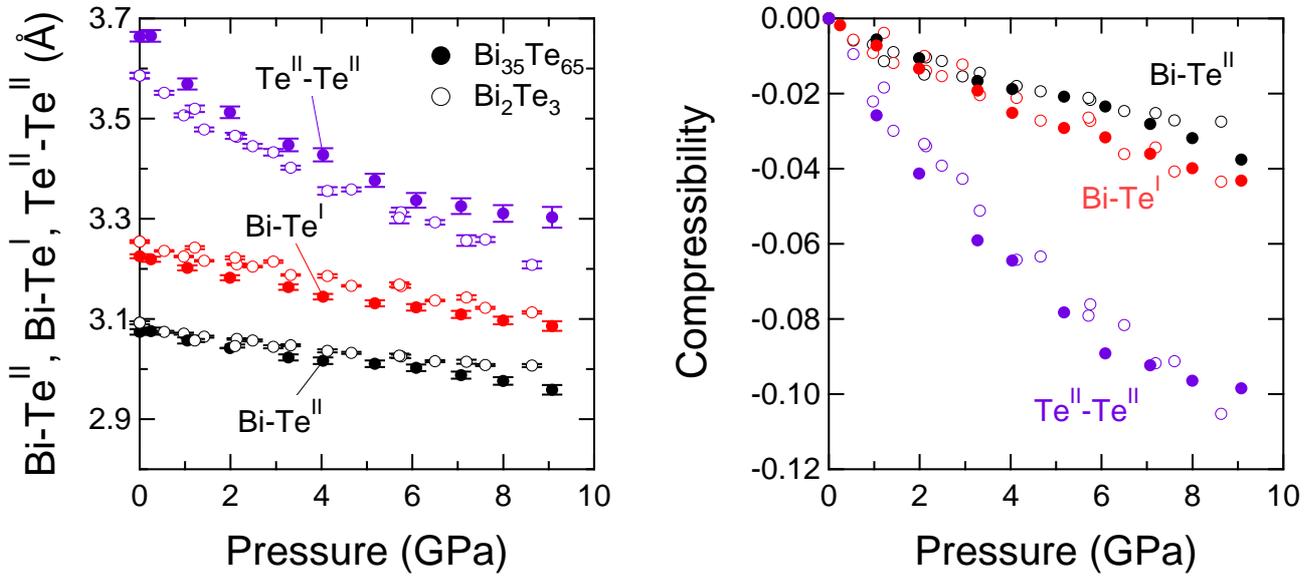


図 4.10: 常圧相における (左図) 原子間距離 $Bi-Te^I$ 、 $Bi-Te^{II}$ 、 $Te^{II}-Te^{II}$ の圧力変化と (右図) 原子間距離の圧縮率。●は $Bi_{35}Te_{65}$ 、○は Bi_2Te_3 のデータを表す。

4.3 考察

4.3.1 Bi₃₅Te₆₅ の常圧相の構造パラメータの圧力変化 – Bi₂Te₃ との比較

一気圧における Bi₂Te₃ の格子定数は $a = 4.3872(8)$ Å、 $c = 30.516(4)$ Å、体積は $V = 508.6(1)$ Å³ である [26]。格子定数 a は Bi₂Te₃ と Bi₃₅Te₆₅ でほぼ一致するが、 c と体積 V は Bi₃₅Te₆₅ の方がそれぞれ 0.5%、0.4% 小さい。この原因として考えられるのが、試料の組成の割合である。化学量論比の Bi₂Te₃(Bi₄₀Te₆₀) に比べて、Bi₃₅Te₆₅ は Te 組成が 5% 程度多い。構成元素の原子半径はそれぞれ Bi: 1.82 Å、Te: 1.7 Å であり、Te の原子半径が若干小さい [66]。そのため、Bi₂Te₃ に比べて Te 組成が 5% ほど多い Bi₃₅Te₆₅ では格子定数 c と体積 V が小さいと考えられる。

また、一気圧だけでなく測定した全圧力領域で Bi₂Te₃ に比べて Bi₃₅Te₆₅ の体積が小さい。そのため、Bi₃₅Te₆₅ が常圧相から高圧相への構造相転移を起こすためには、Bi₂Te₃ の相転移圧より高い圧力が必要となる。それゆえ、Bi₃₅Te₆₅ の高圧相への相転移圧力は 9–11.7 GPa の間で起こり、Bi₂Te₃ の相転移圧の 8 GPa に比べて高圧となると考えられる。

Bi₃₅Te₆₅ の体積弾性率はリートベルト解析で求めた体積の圧力変化に Murnaghan-type の状態方程式 [67] を適用して求めた。Murnaghan-type の状態方程式は次式で表される。

$$P = \left(\frac{B_0}{B'_0} \right) \times \left(\exp \left[-B'_0 \times \ln \frac{V}{V_0} \right] - 1 \right) \quad (4.1)$$

ここで P (GPa) は圧力、 B_0 (GPa) は体積弾性率、 B'_0 は B_0 の圧力微分係数、 V_0 (Å³) は一気圧における体積である。

図 4.11 に一気圧から 9 GPa までの圧力範囲で体積の圧力変化に 4.1 式を適用した結果を示す。Bi₃₅Te₆₅ の体積弾性率およびその圧力微分係数はそれぞれ $B_0 = 32.8(8)$ GPa、 $B'_0 = 6.1(3)$ と求められた。一方、Bi₂Te₃ の一気圧から 7.6 GPa まで 4.1 式を適用した場合は、 $B_0 = 39(1)$ GPa、 $B'_0 = 4.7(6)$ である。

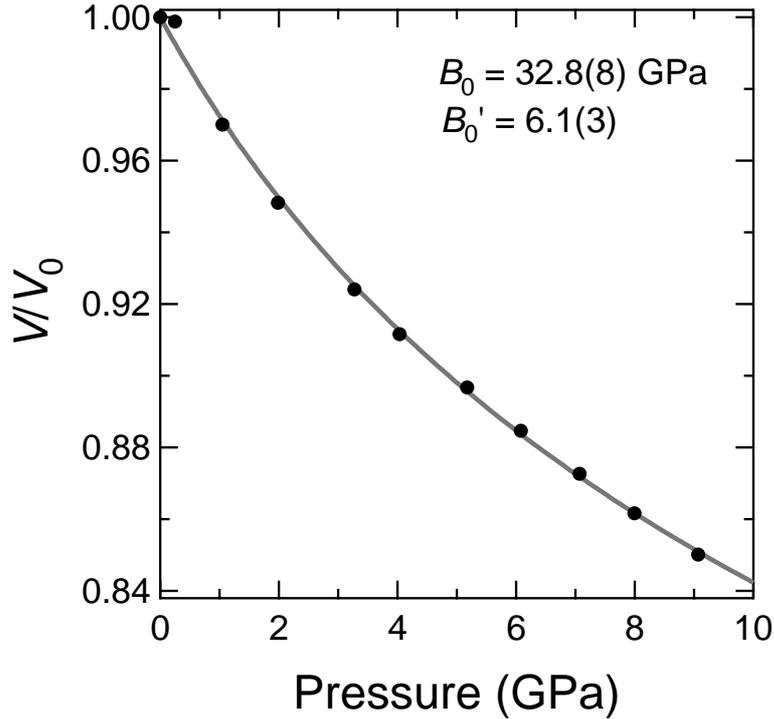


図 4.11: $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の常圧相の体積弾性率 B_0 。実線はユニットセル体積を V_0 で規格化したものに 4.1 式を適用した曲線。

4.3.2 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の高圧下における超伝導

$\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の高圧下の電気抵抗測定と室温下 X 線回折実験の結果を図 4.12 にまとめる。

電気抵抗測定の結果、図 4.12 中段に示したように、室温下 7 GPa 以上で抵抗率が急激に減少した。超伝導転移を示した 5–6 GPa では室温における抵抗率が $600 \mu\Omega\text{cm}$ と比較的大きく、抵抗率が加圧に対して減少しておらず、この圧力領域では Bi_2Te_3 は常圧相であることがわかる。しかし、低温においては 5 GPa 以上で超伝導が観測されており、6 GPa 以上でゼロ抵抗を示す。一方、X 線回折実験からは常圧相から高圧 II 相への構造相転移は 9 GPa 付近で起こることが明らかになった。これらの結果を照らし合わせると、5–6 GPa で観測された超伝導は常圧相のものであると考えられる。また、7 GPa での抵抗率の急落の原因として考えられるのは構造相転移である。X 線回折実験と電気抵抗測定では異なる圧力発生装置を用いており、試料に印加される圧力は完全に同じではない。X 線回折実験ではヘリウムを圧力媒体として粉末試料を加圧している。一方、電気抵抗測定では液体のフロリナート混合液を用いてバルクの試料を加圧しており、抵抗率の温度依存性を測定するためにクランプした圧力で冷却と昇温を繰り返している。そのため、試料に歪みがいり、構造相転移が 2 GPa 程度低い圧力から始まっている可

能性も考えられる。しかし、図 4.2 からわかるように、3–6 GPa では ρ vs. T 曲線の形が加圧に対して一定に変化しているが、7 GPa では上に凸の挙動を示している。これは 6 GPa までの圧力では常圧相の抵抗率の温度依存性のみを観測しているが、7 GPa では新たに生じた別の高压相が現れていることを示唆する。

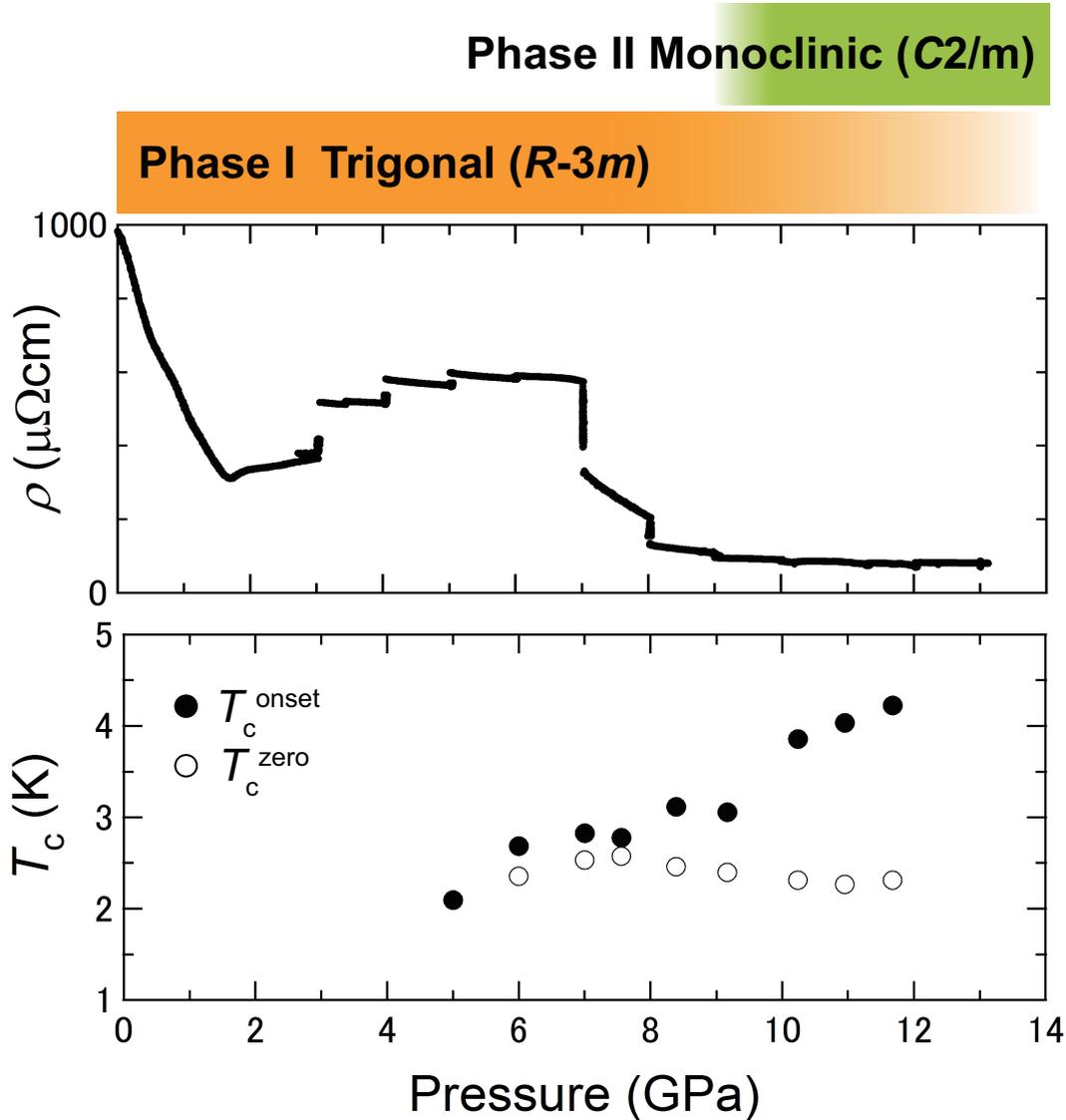


図 4.12: 非化学量論比 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の (上段) 結晶構造、(中段) 抵抗率、(下段) 超伝導転移温度の圧力変化。

4.1.1、4.1.2 節で述べたように、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ では 9 GPa 以上の圧力で超伝導が多段で転移し、 T_c^{onset} が加圧に対して不連続に変化することから、この圧力領域で常圧相と高压相が混合状態になっていると考えられる。 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の T_c^{onset} の圧力変化を各高压相に対応しているとする、図 4.13 のようになる。黄、緑、青のラインはそれぞれ常圧相、高压 II、III 相の超伝導転移温度の圧力変化を示す。5 GPa から生じる常圧相の超伝導である T_c^{onset} は 5–7 GPa まで上昇したのち、7–8 GPa で減少する。ここで注意した

いのは、5 GPa での超伝導はゼロ抵抗が観測されていないことである。つまり、この圧力では超伝導の体積分率が非常に小さいことから、試料に流す電流の大きさを超伝導転移温度が容易に変わってしまい、この圧力における正しい転移温度を得られていないことになる。そのため、5 GPa で得られた転移温度は常圧相の超伝導を示す黄のラインには含まなかった。5 GPa で正しい転移温度を得るためには電流を流さない測定、たとえば高压下の比熱測定や磁化率測定などを行う必要がある。常圧相の超伝導は8–11 GPa での ⊗ で示されるように加圧に対してさらに減少し、12 GPa 付近で消失する。回折パターンでの圧力変化 (図 4.6) からわかるように、室温下 11.7 GPa ではほぼ高压 II 相単相となっており、常圧相の超伝導 (⊗) が消失する圧力と近い値である。8 GPa 以上での T_c^{onset} の不連続な上昇は、高压 II 相への構造相転移に起因すると考えられる。高压 II 相の超伝導を示す 8–9 GPa での T_c^{onset} および 10–12 GPa での ⊕ の減少は、高压 II 相の超伝導転移温度が負の温度係数をもつことを示唆する。また、10 GPa 以上での T_c^{onset} の急激な上昇は、高压 II 相より高い T_c を持つ高压 III 相への構造相転移によるものと考えられる。注意したいのは、10 GPa 以上の T_c^{onset} の急激な上昇は、高压 III 相の超伝導転移温度が正の温度依存性を持っていることを示すものではないということである。つまり、10 GPa で高压 II 相から III 相へと転移が開始し、加圧に伴って II 相より高い T_c をもつ III 相が主相となる過程で T_c が上昇しているにすぎないと考えられる。しかし、X 線回折実験の結果からわかるように、高压 III 相単相となる圧力範囲は存在しないため、III 相の T_c の圧力依存性を決定するのは難しいと予想できる。

次に、 Bi_2Te_3 と $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の超伝導の転移幅 ($\Delta T_c = T_c^{\text{onset}} - T_c^{\text{zero}}$) の比較から $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の常圧相の超伝導の存在について考察する。4.1.2 節の図 4.5 に示すとおり、 Bi_2Te_3 の超伝導転移は 7–10 GPa までの圧力で転移幅は $\Delta T_c \sim 0.4$ K とシャープである。しかし、高压 III 相の出現により 10–12 GPa では $\Delta T_c \sim 1.6$ K とブロードとなる。このことから、 Bi_2Te_3 の 7–10 GPa の圧力範囲では高压 II 相の超伝導のみを観測しており転移幅がシャープであるが、10–12 GPa では高压 II および III 相の混合相となって超伝導がブロードとなっていると推測できる。一方、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ では 6–8 GPa では常圧相のみの超伝導のみが現れているため、転移幅が $\Delta T_c \sim 0.4$ K とシャープである。しかし、8–10 GPa では、常圧相に加えて高压 II 相の超伝導が現れるため転移幅が $\Delta T_c \sim 0.7$ K とブロードとなる。さらに、10 GPa 以上では常圧相と高压 II 相に加えて III 相の超伝導も観測しているため、転移幅がさらにブロードとなり、 $\Delta T_c \sim 1.9$ K である。これらの結果を比べても、 Bi_2Te_3 とは異なり、 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ では常圧相が超伝導を示すことが示唆される。

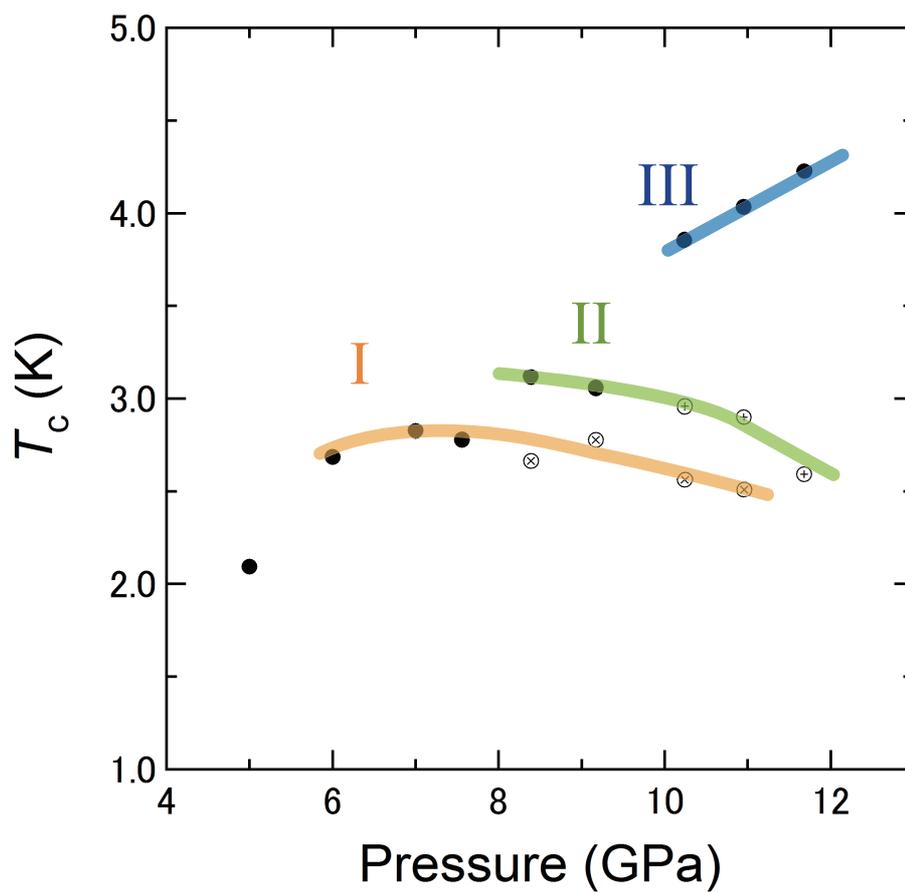


図 4.13: 超伝導転移温度と結晶構造の圧力変化の比較から求めた $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の各高圧相の超伝導転移温度の圧力依存性。黄、緑、青のラインはそれぞれ常圧相、高圧 II、III 相の超伝導転移温度の圧力変化を示す。

第5章 Bi₂Te₂Seの圧力効果

5.1 Bi₂Te₂Seの電気抵抗率の温度依存性

図 5.1 に一気圧と 3 GPa における電気抵抗率の温度依存性を示す。抵抗率は負の温度依存性を示し、室温での抵抗率は約 0.035 Ω cm である。最低温の 300 mK では約 1.2 Ω cm を示したことから、この試料はバルクの絶縁性の高い良質な試料であることがわかる。3 GPa まで加圧すると、 ρ vs. T 曲線は全体が大きく減少して正の温度依存性を示す。

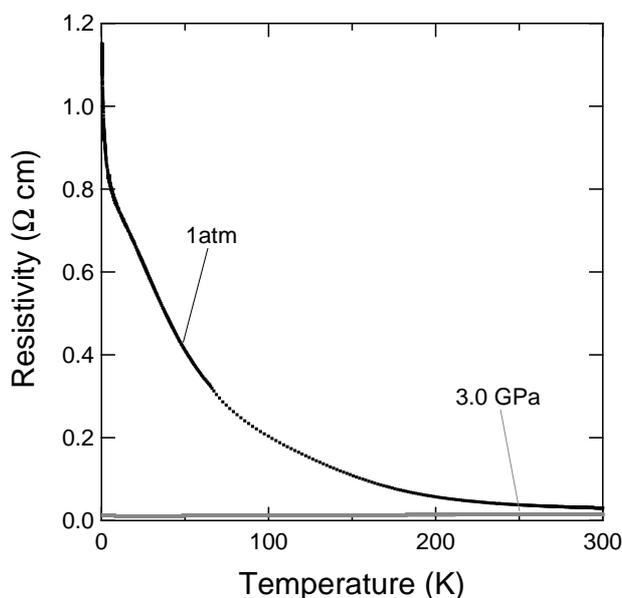


図 5.1: Bi₂Te₂Se の常圧と 3 GPa における電気抵抗率の温度依存性。

室温における Bi₂Te₂Se の圧力変化を図 5.2 に示す。抵抗率は 3 GPa まで大きく減少し、3–8 GPa では緩やかに減少した。さらに加圧した 8–9 GPa では抵抗率が大きく減少した。図 5.3 に 3–9 GPa の抵抗率の温度依存性 ρ vs. T を示す。抵抗率は常圧で負の温度依存性を示すが、加圧した 3 GPa では正の温度依存性へ変化した。さらに 3–7 GPa では加圧するにしたがって室温付近では抵抗率が減少するが低温では上昇し、正から負の温度依存性へと連続的に変化していく。7 GPa から 8 GPa への加圧により ρ vs. T 曲線が減少方向へシフトし、低温では超伝導転移と考えられる抵抗率の急激な減少が観測され

る。さらに 9 GPa では抵抗率は大きく減少し、再び正の温度依存性を示す。9 GPa では抵抗率は冷却に対して直線的に減少する、金属的な温度依存性を示す。図 5.4 に抵抗率の温度依存性の超伝導転移温度付近の拡大図を示す。8 GPa では試料に流す電流が 1 mA で 2.8 K 以下で抵抗率の急激な減少が観測された。しかし、最低温 0.8 K で $3.57 \mu\Omega\text{cm}$ の残留抵抗があり、ゼロ抵抗は観測されていない。しかしこの抵抗率の急落は電流を増加させると抑制される。このことからこの抵抗率の急落は超伝導転移であると言える。超伝導転移開始温度 T_c^{onset} は 8、9 GPa でそれぞれ 2.8 K であり、加圧に対して変化はない。8 GPa 以上ではセルと試料に電気的な導通が起こっていたが、抵抗率の温度依存性や超伝導転移温度が加圧に対して連続的に変化しており、測定可能であるとした。図 5.5 に 9.2–12 GPa における抵抗率の温度依存性の超伝導転移温度付近の拡大図を示す。9.2、12 GPa ではゼロ抵抗が観測されているが、11 GPa では 2.9 K で抵抗率が急落し、1.8 K から最低温の 1.1 K まで約 $30 \mu\Omega\text{cm}$ の残留抵抗が観測された。11 GPa でゼロ抵抗が観測されなかった理由として、セルと試料の間の導通が挙げられる。しかし、9 および 12 GPa ではゼロ抵抗が観測されており、11 GPa で 1.8 K 以下の温度領域で残留抵抗が一定であった。このことから、11 GPa における T_c^{zero} の値は 2.9 K 以下での抵抗率の急落と、1.8 K 以下で一定となっている残留抵抗 $30 \mu\Omega\text{cm}$ の交点とした。

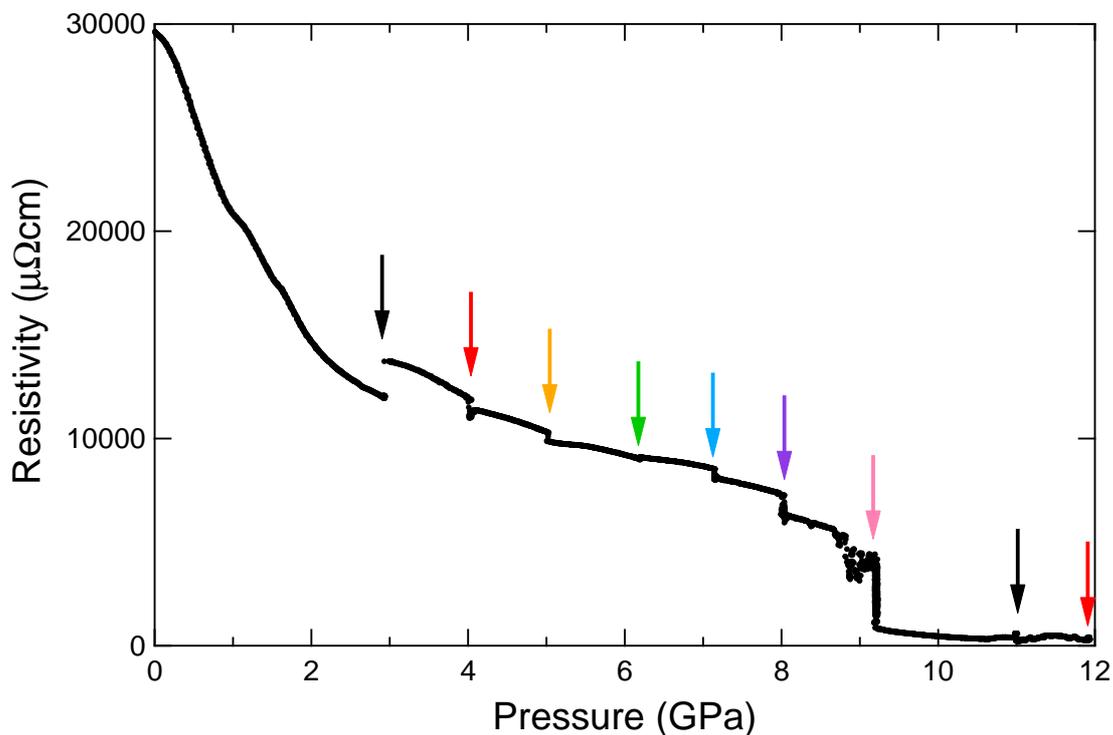


図 5.2: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の室温における抵抗率の圧力依存性。8 GPa 以上でセルと試料の間に電気的な導通が起こり、9 GPa 付近で電気抵抗が荒れている。

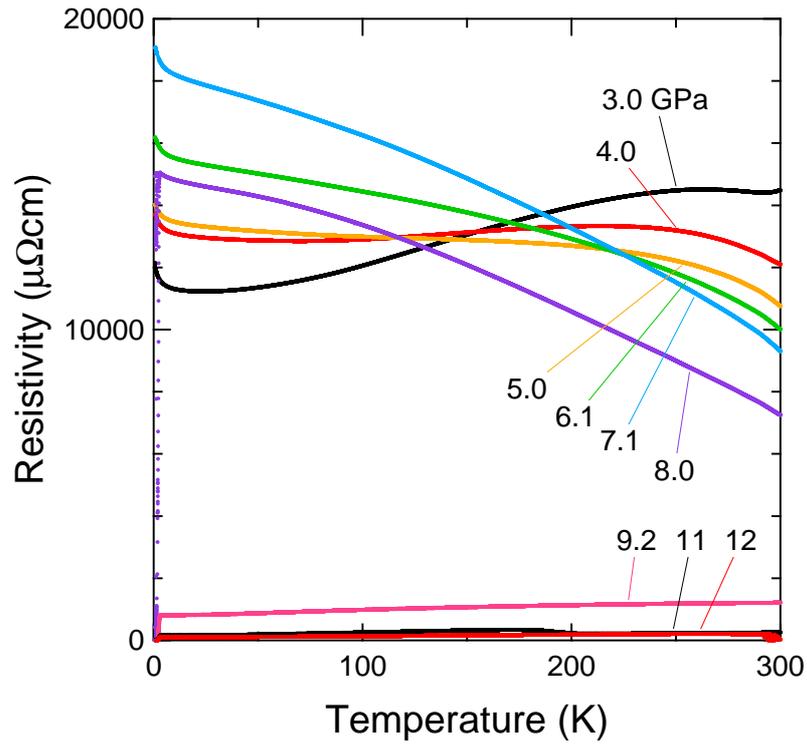


図 5.3: Bi₂Te₂Se の電気抵抗率の温度依存性 (3–12 GPa)。

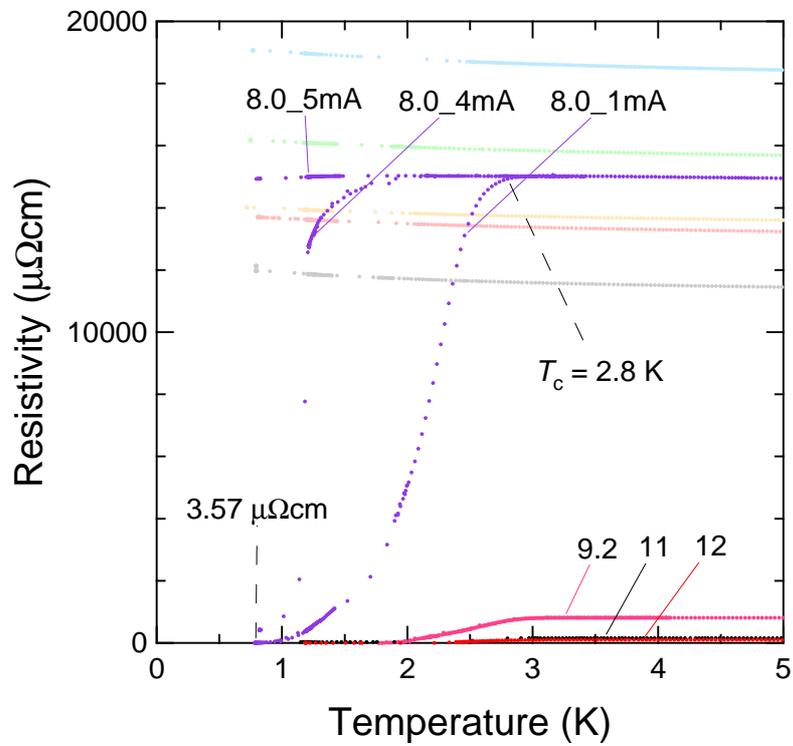


図 5.4: Bi₂Te₂Se の 8 GPa における超伝導転移の電流依存性。

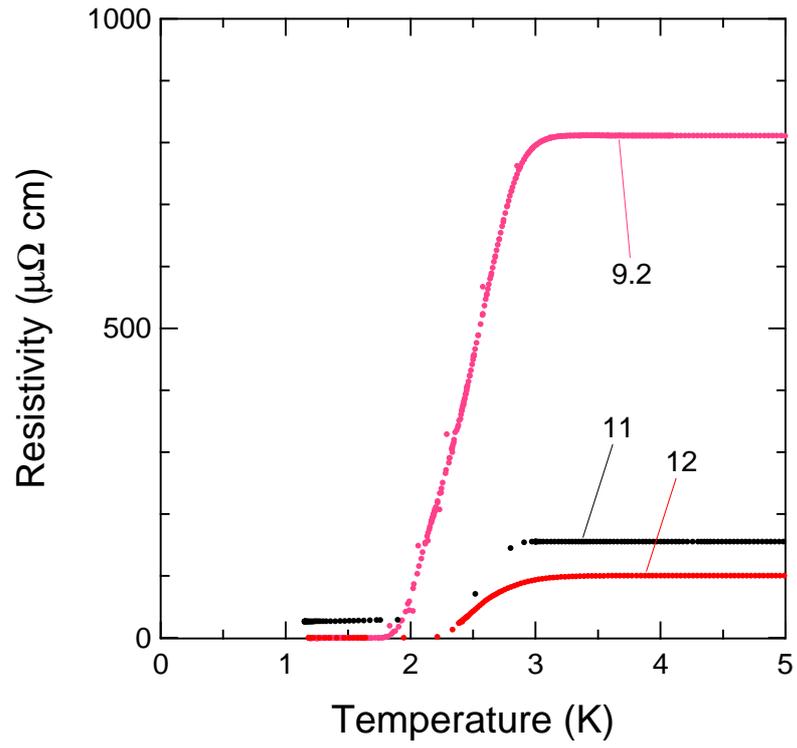


図 5.5: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の電気抵抗率の温度依存性の超伝導転移温度付近の拡大図 (9.2–12 GPa)。

5.2 Bi₂Te₂Se の常圧および高圧下粉末 X 線回折パターン

次に、超伝導の生じる圧力領域における Bi₂Te₂Se の結晶構造を調べるために、室温において高圧下 X 線回折実験を一気圧から 14.0 GPa まで行った。得られた一気圧での回折パターンを用いて、リートベルト解析を行うと、計算した回折パターンと実測値のフィットの良さを表す尺度は $R_{wp} = 9.073\%$ 、 $S = 5.445$ である。格子定数はそれぞれ $a = 4.295(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 30.00(1) \text{ \AA}$ 、体積 $V = 479.5(1) \text{ \AA}^3$ であった。1.3 節で述べたように、文献 [69] によると Bi₂Te₂Se 常温常圧における格子定数はそれぞれ $a = 4.3067 \text{ \AA}$ 、 $c = 30.0509 \text{ \AA}$ であり、本研究で得られた結果とよく合っていると云える。

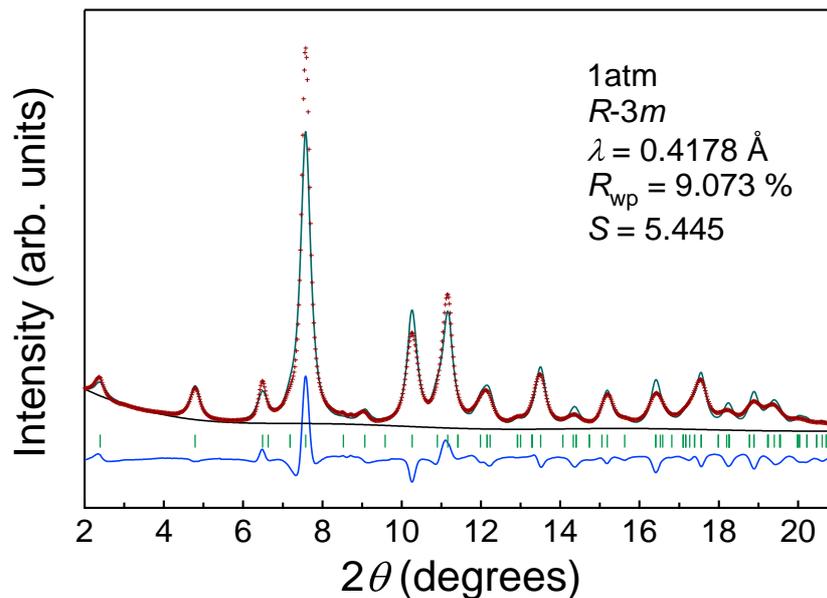


図 5.6: 常温常圧における Bi₂Te₂Se のリートベルト解析結果。ドット (赤)、実線 (青)、実線 (黒) はそれぞれ測定点、残差、バックグラウンドを表す。また、緑線はピーク位置を示す。

Bi₂Te₂Se の常圧下の粉末 X 線回折実験の結果を図 5.7 示す。Bi₂Te₂Se の常圧相は 1.3 節で述べたように Bi₂Te₃ や Bi₂Se₃ と類似の結晶構造を持ち、空間群 $R-3m$ の対称性をもつ (図 1.10 中央)。室温においては常圧相は 9.9 GPa まで安定である。10.8 GPa では常圧相と異なる高圧相のピークが、常圧相の最強線の 105 反射と 10-10 反射の間の 8.4、10.1° に現れた。14.0 GPa では高圧 II 相の割合が増えたものの、常圧相の反射も残っており、この圧力ではまだ常圧相と高圧 II 相の混相となっていると考えられる。10.8 GPa で新しく現れた Bi₂Te₂Se の高圧 II 相の構造は、ピークの位置や回折パターンの形状から、Bi₂Te₃ の高圧 II 相と同様に $C2/m$ 構造で説明できると推測される。しかし、実験の試料準備の際に凍結粉碎を十分に行えなかったためか、観測されたピークのプロファイルがブロードとなり、ピークを分離して正しい構造パラメータを得ることが難しい。そのため、本研究では高圧 II 相の構造解析は行っていない。

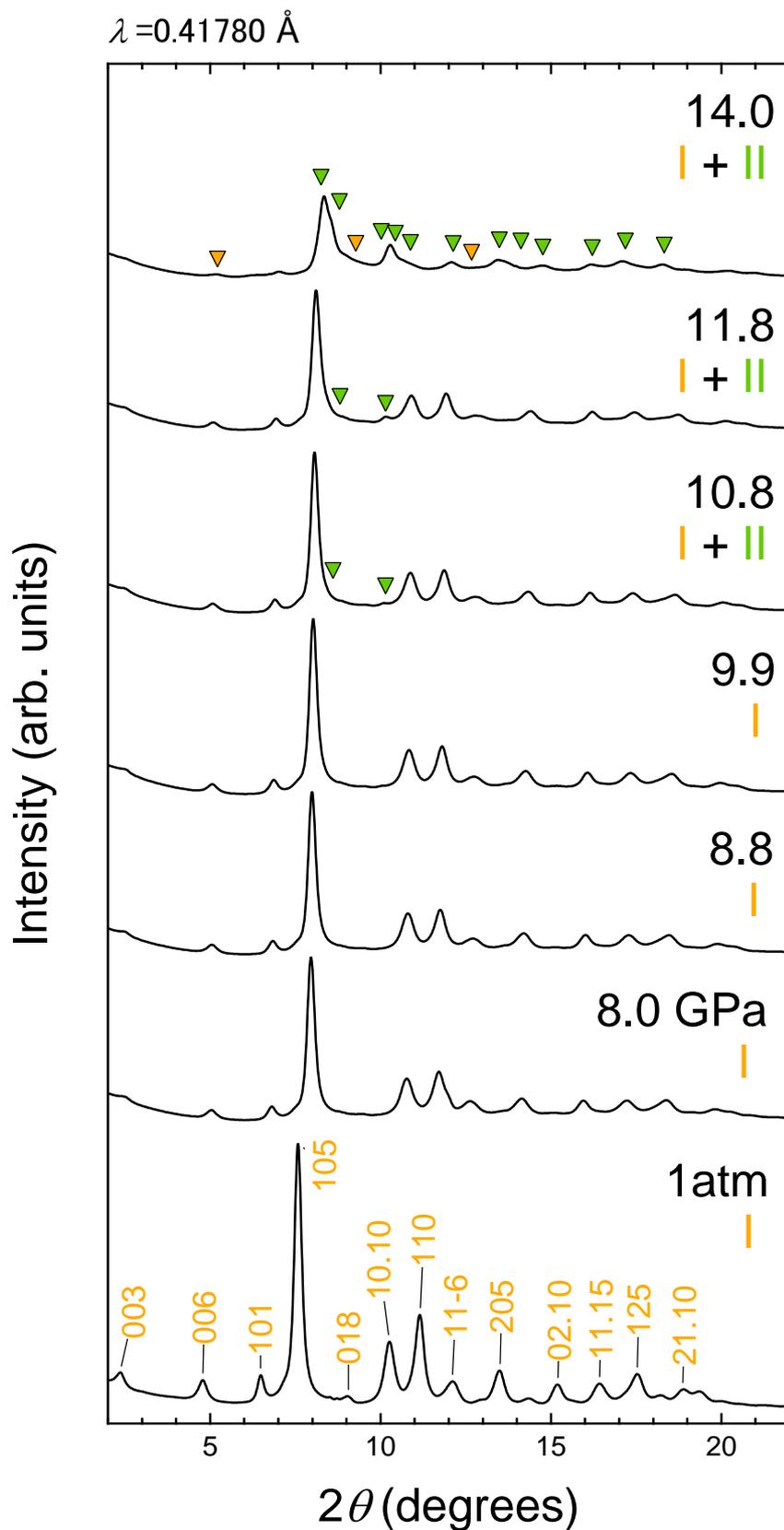


図 5.7: 室温における $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の X 線回折パターンでの圧力変化。橙と緑の ∇ はそれぞれ常圧相、高圧 II、III と IV 相の高圧相からの反射を示す。

高压下の回折パターンからは、リートベルト解析により格子定数 a 、 c のみを得た [68]。一気圧から 9.9 GPa までの $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の格子定数の圧力変化を図 5.8 に示す。格子定数 a は加圧に対して連続的に減少し、一気圧から 9.9 GPa までで 5.49% 圧縮された。一方、 c 軸は 8.0 GPa まででは連続的に減少し、一気圧から 9.9 GPa までで 5.23% 圧縮された。しかし、 c 軸の圧力変化は 8.8 GPa で不連続を示す。これは、図 5.7 に示す回折パターンからははっきりとはわからないものの、8.8 GPa で高压 II 相への構造相転移が始まっている可能性を示唆する。つまり、8.8 GPa では常圧相と高压 II 相の混相となっており、常圧相のみを用いて回折パターンをフィッティングしても、正しい構造パラメータに収束していない。そのため、8.8 GPa で c 軸の圧力変化が不連続となっていると考えられる。

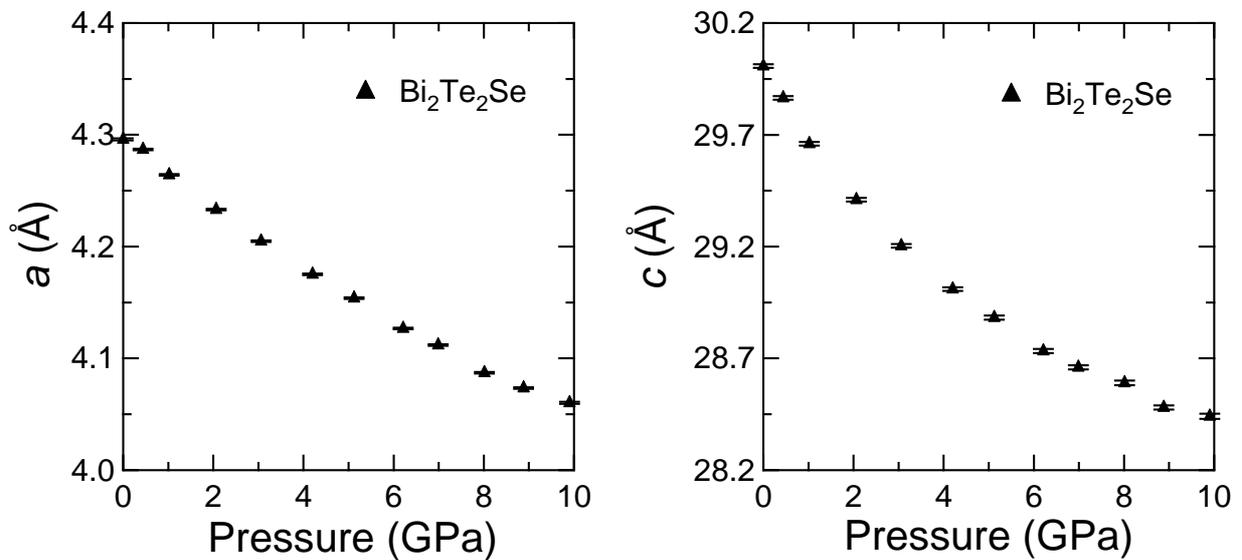


図 5.8: 室温における $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の格子定数の圧力変化 [68]。

5.3 考察

図 5.9 に一気圧から 8.0 GPa までの圧力範囲で体積の圧力変化に 4.1 式を適用した結果を示す。Bi₂Te₂Se の体積弾性率およびその圧力微分係数は、それぞれ $B_0 = 31.2(6)$ GPa、 $B'_0 = 6.1(2)$ と求められた。節で述べたように、Bi₃₅Te₆₅ と Bi₂Te₃ の常圧相の体積弾性率とその圧力微分係数はそれぞれ $B_0 = 32.8(8)$ GPa および $B'_0 = 6.1(3)$ 、 $B_0 = 39(1)$ GPa および $B'_0 = 4.7(6)$ である。体積弾性率を比べると、Bi₂Te₂Se は Bi₃₅Te₆₅ や Bi₂Te₃ に比べて加圧に対する圧縮率が大きいことが分かった。

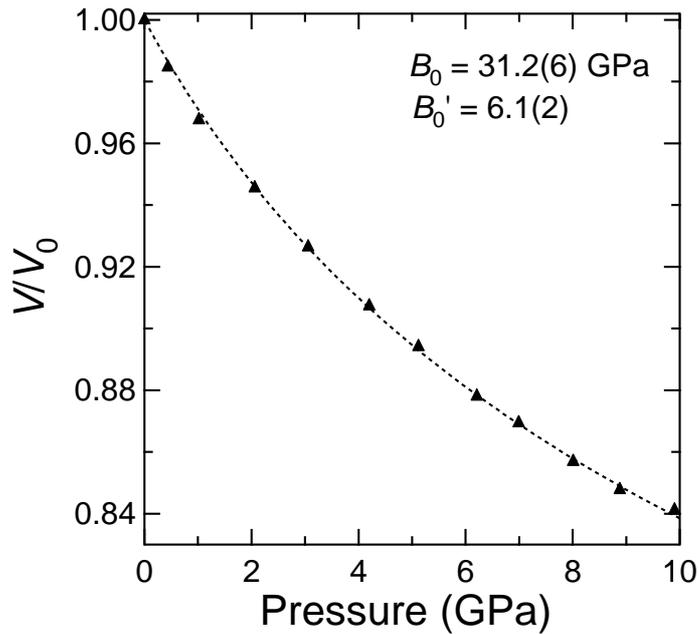


図 5.9: Bi₂Te₂Se の常圧相の体積弾性率 B_0 。点線はユニットセル体積を一気圧における体積 V_0 で規格化したものに Murnaghan の状態方程式 (4.1 式) を適用した曲線。 V_0 は一気圧におけるユニットセル体積を表す。

5.3.1 励起エネルギーの圧力依存性

Bi₂Te₂Se のバルクの価電子帯から不純物バンドへの励起エネルギー Δ を求める。一気圧において測定した抵抗率の温度依存性をアレニウスプロットに直すと図 5.10 となる。直線は半導体の伝導を表す式 $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/2k_B T)$ を用いて、温度領域 150–300 K でフィッティングした結果である。直線フィッティングの傾きから励起エネルギー Δ を求めると、一気圧下 150–300 K での $\Delta = 29$ meV と得られた。1.3 節で述べたように Ren らは一気圧下 150–300 K で $\Delta \approx 30$ meV であると報告しており [35]、本研究の結果とよく一致する。各圧力の抵抗率の温度依存性から Δ の圧力依存性を求めた結果を図 5.11 に●で

示す。各圧力での Δ の値は表 5.1 に示す。圧力範囲 1atm P 3 GPa では抵抗率の温度依存性を測定していないため、 Δ の圧力依存性は求められなかった。一気圧では $\Delta = 29$ meV であるが、3 GPa で抵抗率が正の温度係数を示すことからわかるように、加圧すると $\Delta = 2.3$ meV と大きく減少する。3 GPa から 7 GPa では Δ は加圧に対して増加するが、8 GPa で再度減少する。9.2 GPa 以上では抵抗率の温度依存性が直線的となったため、 Δ は見積もることができない。図 5.11 に示したように、7–8 GPa での Δ の減少率から Δ が消失する圧力を外挿して求めた。その結果、 Δ は 10 GPa 付近で消失すると予想される。最近、Akrap により $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ のバルクのバンドギャップ E_g の圧力依存性が実験的に求められた [70]。図 5.11 に Akrap らにより報告された E_g の圧力依存性を \circ で示す。 E_g は 4.5 GPa までほとんど変化しないが、4.5 GPa 以上で急激に減少した。 E_g の加圧に対する減少率を外挿して E_g の消失する圧力を見積もると、10 GPa であることが報告された。このバルクの E_g の消失する圧力は、我々が外挿から求めた Δ の消失する圧力に良く一致する。

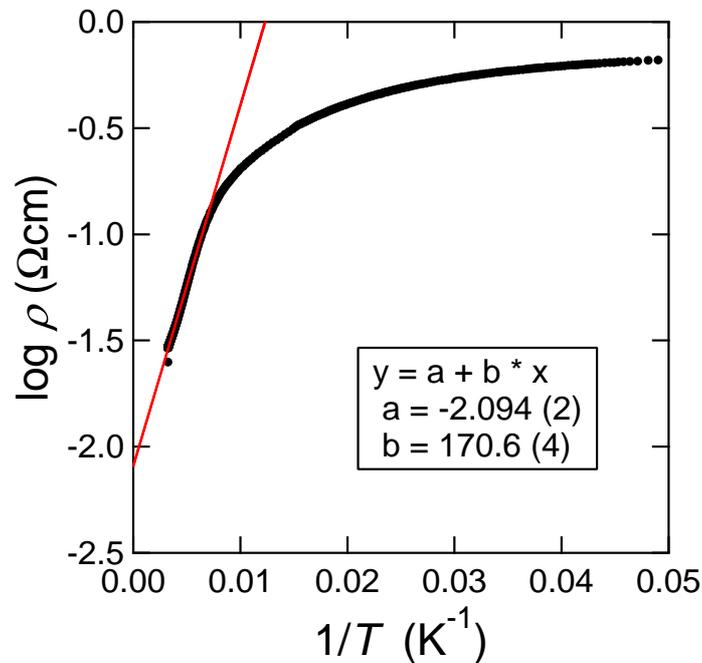


図 5.10: 一気圧における抵抗率の温度依存性のアレニウスプロット ($\log \rho$ vs. $1/T$)。直線は半導体の抵抗率と励起エネルギーの関係の式 $\rho = \rho_0 \exp(E_g/2k_B T)$ を示す。

表 5.1: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の励起エネルギーの圧力変化

圧力 P (GPa)	励起エネルギー Δ (meV)
1atm	29.4
3	2.32
4	16.5
5	30.9
6	34.6
7	40.4
8	24.5

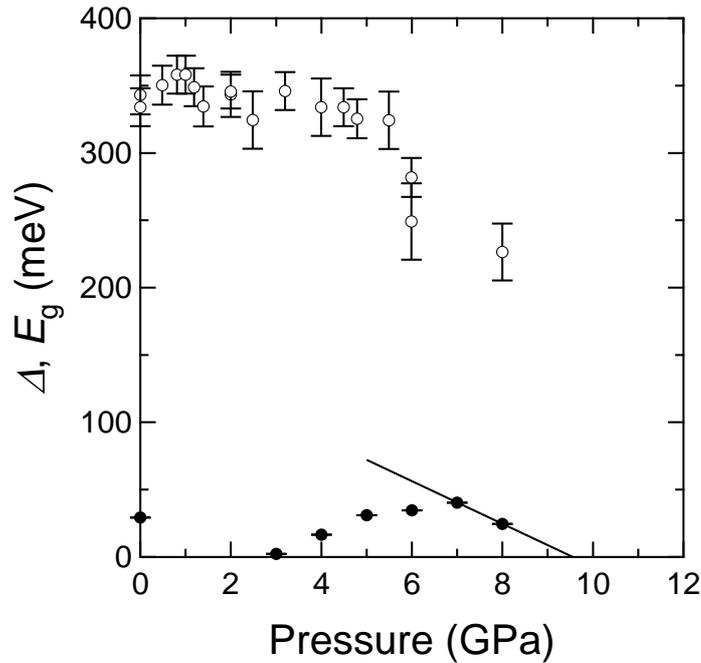


図 5.11: ●は抵抗率の温度依存性より見積もった輸送ギャップ Δ の圧力依存性を示す。実線は Δ が消失する圧力を外挿して求めたものである。また、○はバルクのバンドギャップ E_g の圧力依存性 [70] を示す。

図 5.12 に格子定数の比 c/a の圧力依存性を示す。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の c/a は 3 GPa 付近で極小を示す。つまり、 $P < 3$ GPa では c 軸より a 軸の圧縮率が大きく、 $P > 3$ GPa では a 軸より c 軸の圧縮率が大きいということである。この圧力領域では X 線回折実験と電気抵抗測定で試料に印加される圧力が同じであると仮定して、励起エネルギー Δ と格子定数の比 c/a の圧力依存性を比較した。すると、 $P < 3$ GPa では

Δ は減少し、 $P > 3$ GPa では 7 GPa まで Δ は増加した。その後、 c/a の圧縮率が 1 を超えた 8 GPa 以上では Δ は減少した。Akrap らは、理論計算により c 軸のみの圧縮では E_g は減少せず、 a 軸と c 軸の geometry が重要であることを報告した [70]。このことから、 c/a の圧縮率が逆転する 4 GPa 以上で Δ が減少したことは、 a 軸と c 軸の geometry が変化したこと、すなわち a 軸の圧縮率が c 軸の圧縮率より大きくなることに起因すると推察できる。8 GPa 以上ではバルクのバンドギャップ E_g の減少に伴って、励起エネルギー Δ も減少したと考えられる。

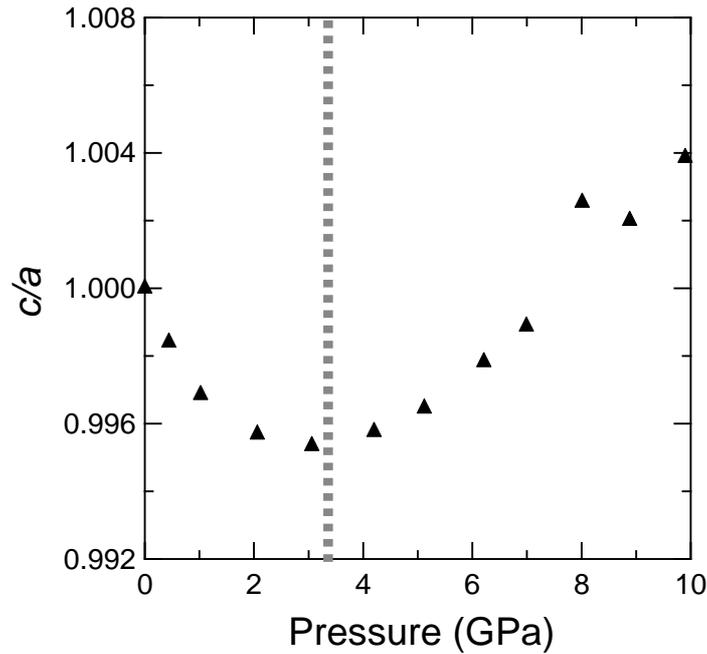


図 5.12: 室温における $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の格子定数の比 c/a の圧力変化 [68]。

5.3.2 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の常圧相での超伝導

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の高圧下の電気抵抗測定と室温下 X 線回折実験の結果を図 5.13 にまとめる。

4.3.2 節でも述べたが、X 線回折実験と電気抵抗測定では試料に印加される圧力が完全に同じではない。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の常圧相から高圧 II 相への構造相転移の開始圧力は X 線回折実験からでは 10.8 GPa 付近であった。しかし、電気抵抗測定では室温下 9.2 GPa で抵抗率が大きく下がっており、この圧力で構造相転移が起こっていると考えられる。すなわち、X 線回折実験と電気抵抗測定では約 1 GPa の圧力差があることがわかった。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ では低温において 8 GPa 以上で超伝導が観測されており、9 GPa 以上でゼロ抵抗を示した。この 8 GPa における超伝導が常圧相のものであるかどうかを判断することは難しい。しかし、図 5.3 の ρ vs. T 曲線を見ると、8 GPa の ρ vs. T 曲線は常圧相である 7 GPa での ρ

vs. T 曲線をそのまま低抵抗側へシフトさせた形状をしている。また、超伝導によって急落する直前の 3 K 付近での抵抗率も約 $12500 \mu\Omega\text{cm}$ と高いうえ、この値に比べると、抵抗率の急落後の残留抵抗が $3.57 \mu\Omega\text{cm}$ と低い。そのため、8 GPa の超伝導は常圧相のものである可能性がある。しかし、図 5.4 に示したように、8 GPa での超伝導は 5 mA という比較的小さい値の電流によって抑制されてしまう。これは、超伝導の体積分率がとても小さいことを示す。つまり、常圧相が超伝導を示したわけではなく、高压 II 相が若干析出したことにより超伝導が観測された可能性も示唆される。

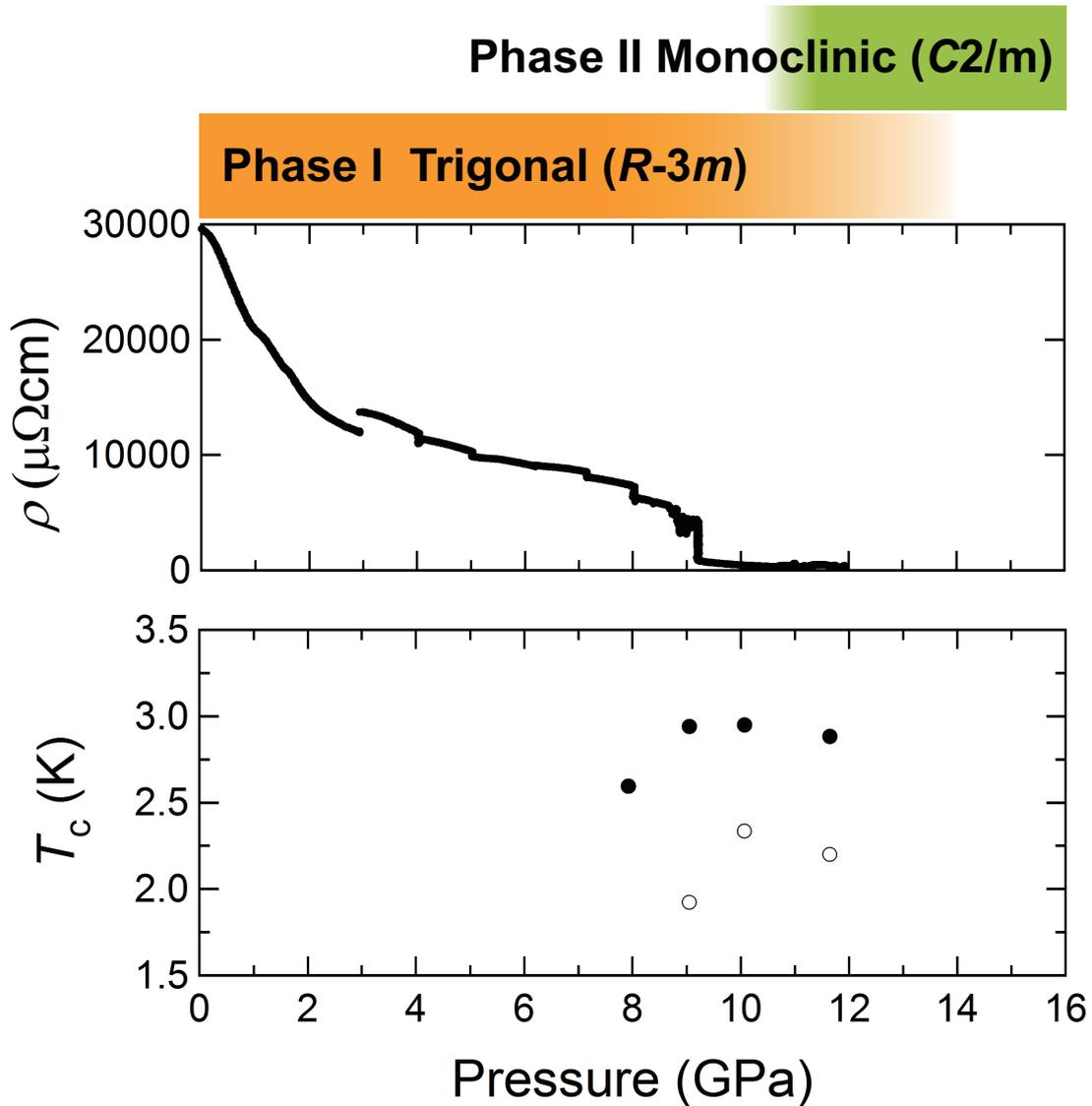


図 5.13: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の (上段) 結晶構造、(中段) 抵抗率、(下段) 超伝導転移温度の圧力変化。

第6章 考察

これまでに得た Bi_2Te_3 [26] と本研究で得た $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の一気圧および高圧下の結晶構造パラメータと、Zargarova らにより報告された Bi_2Se_3 [71] の一気圧における構造から、Bi-Te-Se 系化合物の高圧 II 相への構造相転移の機構を考察する。

表 6.1 に一気圧における Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 Bi_2Se_3 の構造パラメータを示す。 Bi_2Te_3 および $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 Bi_2Se_3 は常温常圧下で空間群 $R\bar{3}m$ の対称性をもち、 Bi_2Te_3 の Te^{I} サイトを Se で置換すると $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ となり、さらに Te^{II} サイトを Se で置換すると Bi_2Se_3 となることはすでに 1.3 節で述べた。Te 原子に比べて、Se 原子の原子半径は小さい [66]。そのため、類似した結晶構造を持つこれらの物質は Te 原子が Se 原子に置換されていくことで格子定数が減少していく。 Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 の常温常圧の格子定数を比較すると、 Bi_2Te_3 に比べて Bi_2Se_3 の格子定数は a 、 c がそれぞれ 4.7%、5.9% 減少している。Te 原子を Se で置換していくと、 Bi_2Te_3 のユニットセルの c 軸方向に積層している quintuple layer $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Bi}\text{-Te}^{\text{I}}\text{-Bi}\text{-Te}^{\text{II}}$ の Te^{I} layer が Se layer で置き換わることとなる。それゆえ、置換していくとい a 軸より c 軸方向の減少率の方が大きい。たとえば、 Bi_2Te_3 から Bi_2Se_3 へ置換した時の a 軸、 c 軸の減少率はそれぞれ 4.7%、5.9% となり、 c 軸方向の減少率が大きい。

図 6.1 に実験的に得られた常温常圧下での $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ の格子定数 a 、 c およびユニットセル体積 V 、原子間距離 $\text{Bi}\text{-Te}^{\text{I}}$ 、 $\text{Bi}\text{-Te}^{\text{II}}$ 、 $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}$ の x 依存性を示す。 $x = 0, 0.33, 1$ でそれぞれ Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 Bi_2Se_3 のデータを示す。 x の増加により Bi_2Te_3 から Bi_2Se_3 へと構造パラメータが直線的に変化すると仮定して、直線でフィットしたものを破線で示す。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の格子定数 a 、 c 、ユニットセル体積 V および原子間距離 $\text{Bi}\text{-Te}^{\text{II}}$ は良く直線に乗る。しかし、原子間距離 $\text{Bi}\text{-Se}^{\text{I}}$ は直線で予想される値より 3.36% 短く、逆に $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}$ は 2.05% 長い。つまり、quintuple layer の中心である Bi_2Te_3 の Te^{I} が Se 原子で置換され、急激に Bi 層と Se^{I} 層が接近した。それにより quintuple layer 同士の結合である Te^{II} 層と Te^{II} 層の間が伸びたと考えられる。1.3 節で述べたように、 $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}$ 間は弱い Van der Waals 力で結合している。一方、3.1.2 節で述べたように、 $\text{Bi}\text{-Te}^{\text{II}}$ 間の結合は他の原子間距離 $\text{Bi}\text{-Te}^{\text{I}}$ 、 $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}$ と比べて強い [63]。そのため、 $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}$ に比べて、 $\text{Bi}\text{-Te}^{\text{II}}$ は $\text{Bi}\text{-Se}^{\text{I}}$ 間の急激な減少に影響されなかったと考えられる。 $\text{Bi}\text{-Te}^{\text{I}}$ 間の結合の強さは他の原子間距離に比べて $\text{Bi}\text{-Te}^{\text{II}}$ 間の距離が短いことや、4.2.2 節の図 4.10 で示すように $\text{Bi}\text{-Te}^{\text{II}}$ が最も圧力に対して圧縮しにくいことから明らかである。

表 6.1: 一気圧における Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 Bi_2Se_3 の構造パラメータ

	Bi_2Te_3 [26]	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	Bi_2Se_3 [42, 71]
I–II 転移圧力 (GPa)	8.0–8.6	10.8	9.7
a (Å)	4.3872(8)	4.2958(8)	4.18
c (Å)	30.516(4)	30.008(8)	28.7
V (Å ³)	508.6(1)	479.5(1)	434.27
Te_z^{II}	0.7917(1)	0.7883(2)	0.7903
Bi_z	0.4003(1)	0.39713(1)	0.40046
$\text{Bi}-\text{Te}_z^{\text{I}}(\text{Se})$ (Å)	3.254(2)	3.133(3)	3.0884
$\text{Bi}-\text{Te}_z^{\text{II}}(\text{Se})$ (Å)	3.092(3)	3.027(5)	2.9097
$\text{Te}_z^{\text{II}}(\text{Se})-\text{Te}_z^{\text{II}}(\text{Se})$ (Å)	3.585(5)	3.6653(8)	3.45556

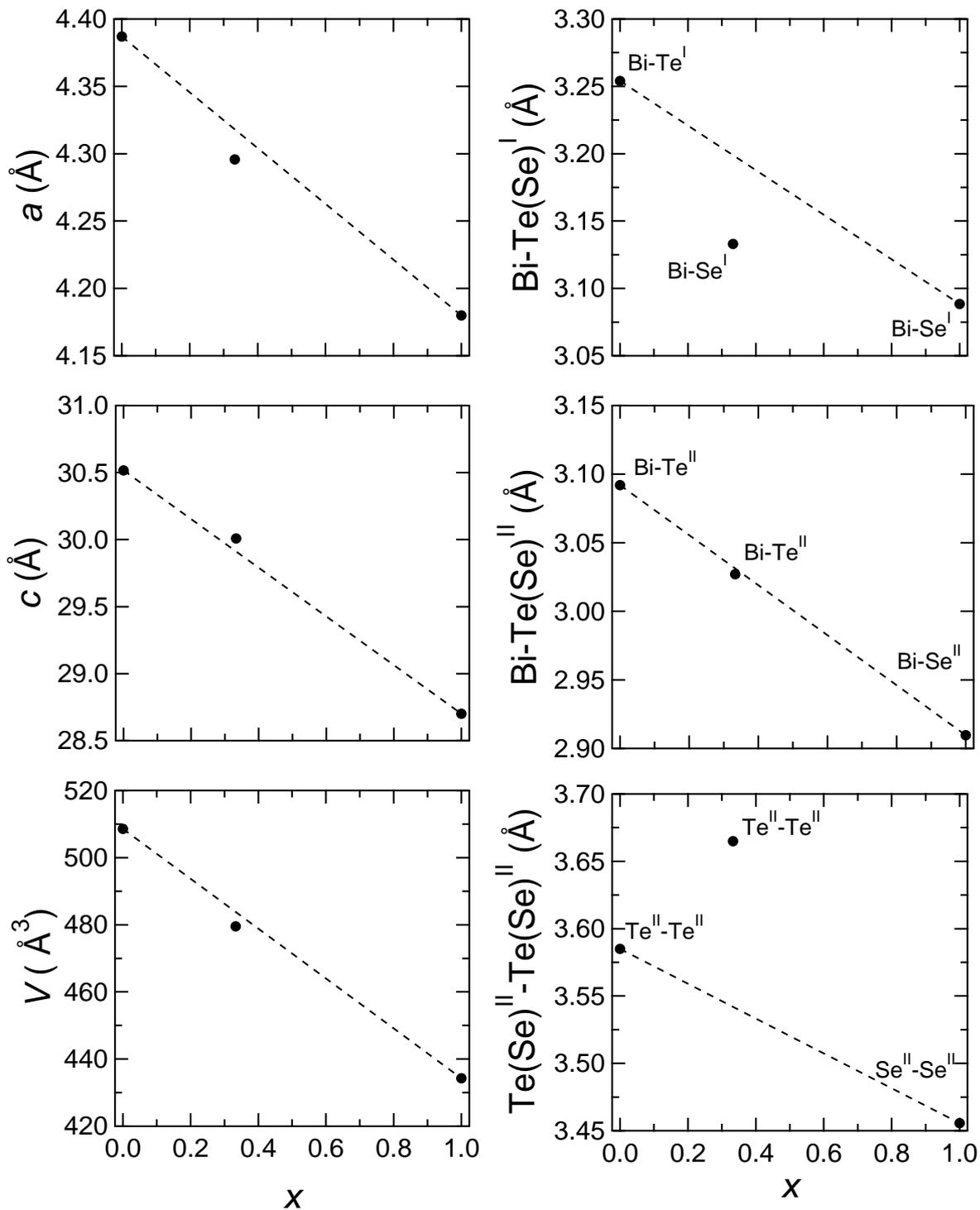


図 6.1: 室温一気圧における $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ の格子定数 a 、 c およびユニットセル体積 V 、原子間距離 Bi-Te^{I} 、 Bi-Te^{II} 、 $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}$ の x 依存性。 $x = 0, 0.33, 1$ でそれぞれ Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 Bi_2Se_3 [71] である。破線は Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 のデータを直線でフィットしたものである。

図 6.2 と 6.3、6.4 に格子定数 a 、 c とユニットセル体積 V の圧力変化と圧縮率を示す。図 6.3、6.4 の実線と破線はそれぞれ $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ と Bi_2Te_3 の a 、 c 、 V の圧縮率に Murnaghan の状態方程式 (4.1 式) を適用した曲線である。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ に関しては一気圧から 8 GPa までのデータに適用した。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ と Bi_2Te_3 の a 軸の圧縮率はほぼ一致する。しかし、10 GPa における $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ と Bi_2Te_3 の c 軸の圧縮率はそれぞれ 5.3% および 4.7% であり、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の圧縮率が多い。ユニットセルを構成する quintuple layer は c 軸方向に積層した原子の層で構成されているため、 c 軸方向の圧縮率は層間の結合距離、すなわち原子間距離の圧縮率に比例する。4.2.2 節の図 4.10 で示したように、 $\text{Te}^{\text{II}}-\text{Te}^{\text{II}}$ は他の結合に比べて圧縮率が多い。このことから、 c 軸の圧縮率にもっとも影響を与えるのは $\text{Te}^{\text{II}}-\text{Te}^{\text{II}}$ の圧力変化であることがわかる。よって、 Bi_2Te_3 に比べて $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の c 軸の圧縮率が多い原因は、表 6.1 および図 6.1 に示すように、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の常圧における $\text{Te}^{\text{II}}-\text{Te}^{\text{II}}$ 間の距離が Bi_2Te_3 より伸びているためだと考えられる。

表 6.1 に示すように、 Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 Bi_2Se_3 の常圧相から高圧 II 相への構造相転移の開始圧力はそれぞれ 8.0–8.6、10.8、9.7 GPa である [26, 42]。構造相転移の開始圧力をもっとも高いのは $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ であり、次いで Bi_2Se_3 、もっとも低圧で相転移を起こすのは Bi_2Te_3 である。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ と Bi_2Te_3 を比べると、大きく違う点は常温常圧における $\text{Te}^{\text{II}}-\text{Te}^{\text{II}}$ および $\text{Bi}-\text{Te}(\text{Se})^{\text{I}}$ の距離と c 軸の圧縮率である。前述のように、 c 軸の圧縮率に大きく影響を与えるのは $\text{Te}^{\text{II}}-\text{Te}^{\text{II}}$ であると考え、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ と Bi_2Te_3 の構造相転移の開始圧力の違いは、原子間距離 $\text{Te}^{\text{II}}-\text{Te}^{\text{II}}$ の違いであると予想できる。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の常圧における $\text{Te}^{\text{II}}-\text{Te}^{\text{II}}$ 間距離は Bi_2Te_3 に比べて長い。加圧により $\text{Te}^{\text{II}}-\text{Te}^{\text{II}}$ が潰されて、臨界距離となった時に高圧 II 相への構造相転移を起こすと考えると、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ が構造相転移を起こすには Bi_2Te_3 より高い圧力が必要であることがわかる。 Bi_2Se_3 に関しては、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 Bi_2Te_3 に比べて quintuple layer 同士の結合 ($\text{Se}^{\text{II}}-\text{Se}^{\text{II}}$) の距離が短い。そのため、 $\text{Se}^{\text{II}}-\text{Se}^{\text{II}}$ 間は圧縮されにくく、構造相転移の開始圧力が Bi_2Te_3 より大きいと考えられる。 Bi_2Te_3 が構造相転移する 8 GPa における $\text{Te}^{\text{II}}-\text{Te}^{\text{II}}$ 間の距離は約 2.3 Å である (図 4.10)。本研究では $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ および Bi_2Se_3 の臨界距離は得られなかったが、 Bi_2Te_3 と同程度であるとすれば、 $\text{Te}(\text{Se})^{\text{II}}-\text{Te}(\text{Se})^{\text{II}}$ 間距離は構造相転移開始圧力でおおよそ約 2.3 Å となると予想される。

さらに構造相転移の機構を検証するためには、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ と Bi_2Se_3 の常圧相における原子位置の圧力変化を得て、 $\text{Te}(\text{Se})^{\text{II}}\text{-Te}(\text{Se})^{\text{II}}$ 間の圧力変化の確かめる必要があるが、 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ の高圧下の構造パラメータは以下の通りになると予想される。

1. 格子定数 a の圧縮率は $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 でほぼ一致する。一方、 c の圧縮率は Bi_2Se_3 が最も小さく、次いで Bi_2Te_3 が小さく、最も大きいのは $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ である。
2. 原子間距離 $\text{Te}(\text{Se})^{\text{II}}\text{-Te}(\text{Se})^{\text{II}}$ は構造相転移の起こる圧力付近で臨界距離となると考えられ、その距離は約 2.3 \AA であると予想される。また、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 の圧縮率は $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ が最も大きく、 Bi_2Se_3 が最も小さい。

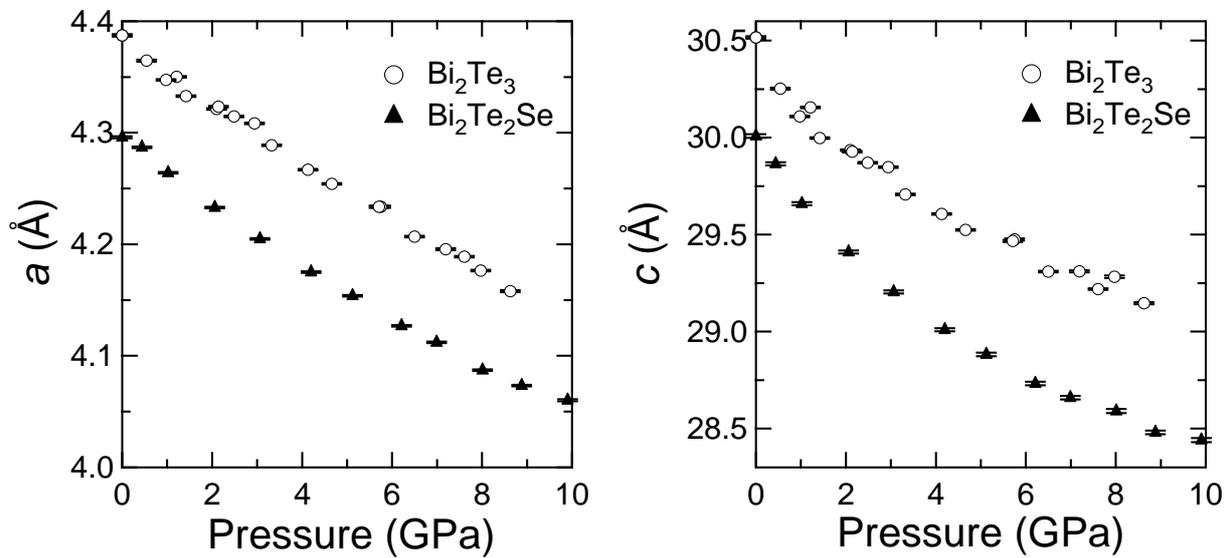


図 6.2: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (▲)、 Bi_2Te_3 (○) の格子定数 a 、 c の圧力変化。

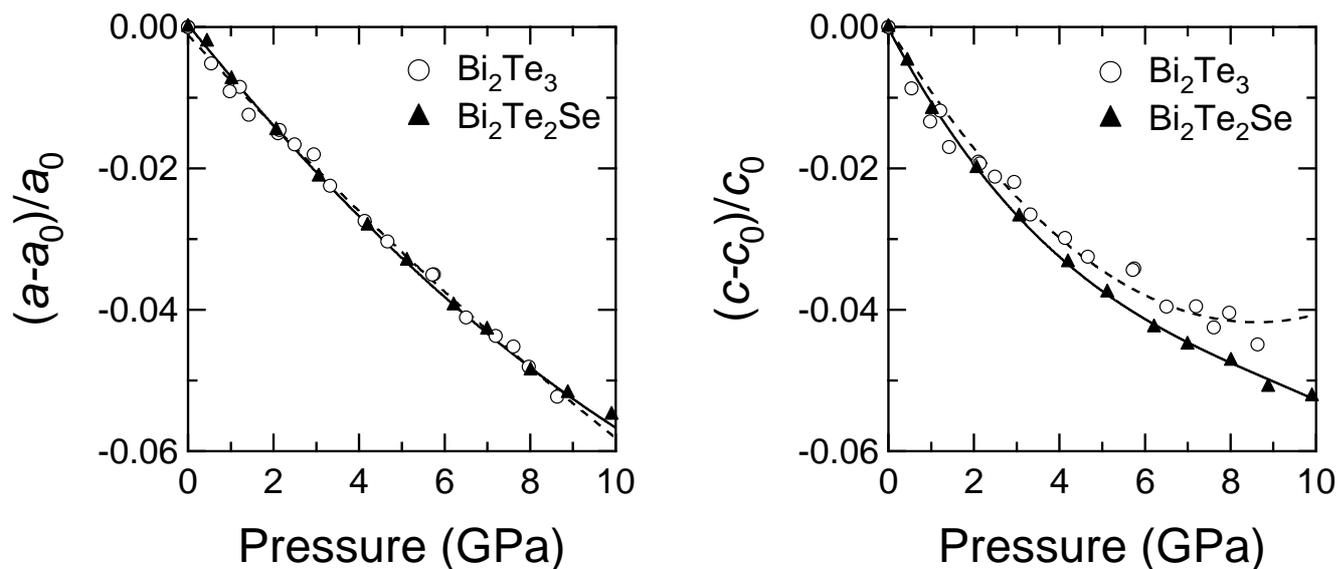


図 6.3: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (▲)、 Bi_2Te_3 (○) の格子定数 a 、 c の圧縮率。 a_0 、 c_0 はそれぞれ一気圧における a 、 c である。実線と破線はそれぞれ $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ と Bi_2Te_3 の格子定数の圧縮率に 3 次関数を最小二乗近似した曲線。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ に関しては一気圧から 8 GPa までのデータに適用した。

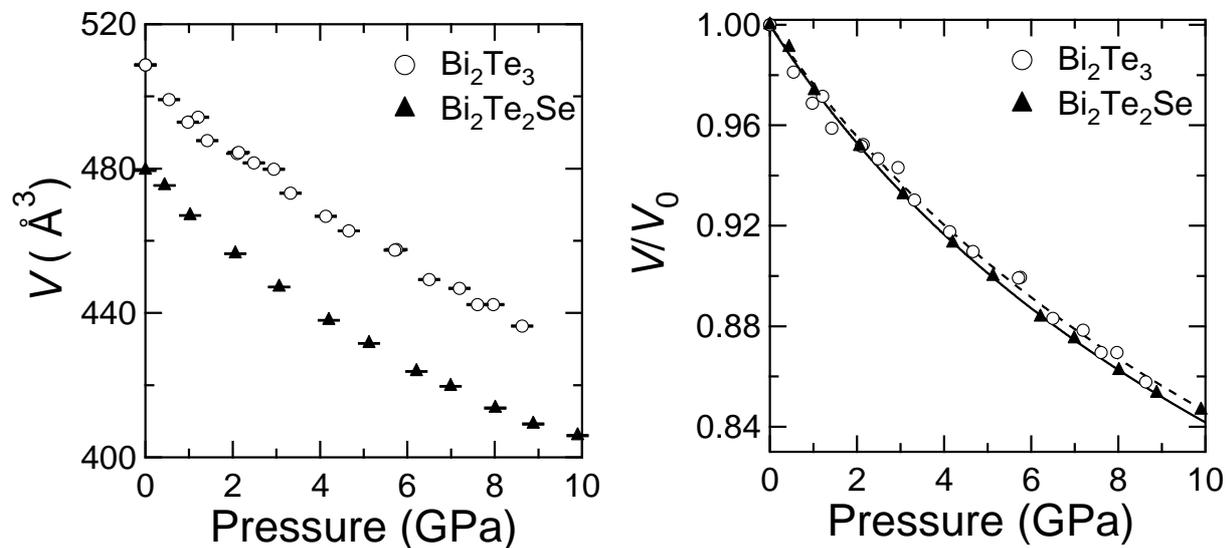


図 6.4: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (▲)、 Bi_2Te_3 (○) のユニットセルの体積の圧力変化。 V_0 は一気圧における V である。実線と破線はそれぞれ $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ と Bi_2Te_3 のユニットセル体積の圧縮率に Murnaghan の状態方程式 (4.1 式) を適用した曲線。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ に関しては一気圧から 8 GPa までのデータに適用した。

第7章 総括

本研究において、ビスマス化合物の化学量論組成 Bi_2Te_3 、非化学量論組成 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ 、および $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の高圧下の結晶構造を明らかにして常圧相での超伝導を探索し、超伝導の圧力効果を調べるため、高圧下の X 線回折実験および電気抵抗測定を行った。 Bi_2Te_3 についてはこれまで不明だった高圧下の結晶構造の決定を行った。本研究で得られた成果を以下に示す。

1. Bi_2Te_3 の高圧 IV 相の結晶構造を決定した。高圧 IV 相は bcc サイトを Bi と Te 原子が 2:3 でランダムに占有する固溶体で説明できることを明らかにした。また、秩序構造をもつ高圧 IV 相の構造モデルとして空間群 $P-1$ の対称性をもつ三斜晶構造を提案した。さらに、高圧 II、III 相のについて結晶構造を検証した。高圧相に構造はそれぞれ高圧 II 相: $C2/m$ 構造、高圧 III 相: $C2/c$ 構造、高圧 IV 相: $Im-3m$ 構造である。
2. Bi_2Te_3 の常圧相は超伝導を示さず、構造相転移後の高圧 II 相 ($C2/m$ 構造) は超伝導を示す。
3. $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の常圧相において圧力誘起超伝導を確認した。また、高圧 II、III、IV 相の超伝導転移温度の圧力依存性を観測した。 $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の高圧 II 相は Bi_2Te_3 の高圧 II 相と同様に $C2/m$ 構造で説明できる。
4. $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ は常圧相において圧力誘起超伝導を示す可能性がある。 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ のバルクのバンドギャップはユニットセルの c 軸より a 軸の圧縮率が大きくなる 4 GPa 以上で減少する。高圧 II 相の結晶構造はピークがブロードであったために解析が困難だった。しかし、高圧 II 相の反射が生じる角度 2θ は $C2/m$ 構造でおおまかに説明できるため、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ の高圧 II 相も $C2/m$ 構造か、もしくはこれに近い構造であると考えられる。
5. Bi-Te-Se 系化合物 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ の原子間距離 $\text{Te}(\text{Se})^{\text{II}}-\text{Te}(\text{Se})^{\text{II}}$ には臨界距離があり、この距離まで加圧されると常圧相から高圧 II 相への構造相転移が起こると考えられる。

謝辞

新潟大学理学部の山田裕教授には、本研究を遂行し、本論文をまとめるにあたり、丁寧なご指導を賜りました。また、進路に関して多大なご助言を頂き、いつも暖かくご教示下さいましたことに、厚く感謝致します。

同大学理学部の石川文洋准教授には学内での実験に懇切なご指導を賜りました。また本研究への多大なご指導、ご助言を頂きましたこと、心よりお礼申し上げます。

また同大学超域学術院の中山敦子准教授には学外での実験や本研究へのご指導だけでなく、進路についてご高配を頂きましたこと深謝いたしております。

同大学超域学術院の大村彩子助教には、いつも学内外の実験にご協力して頂きました。また本研究を遂行し、本論文をまとめるにあたり、並々ならぬご指導、ご助言を頂きましたこと、心より感謝いたしております。

物質・材料研究機構の中野智志主幹研究員には、圧力媒体の充填実験などの実験に多大なるご協力頂きましたことを心から感謝申し上げます。

産業技術総合研究所の藤久裕司主任研究員には、 Bi_2Te_3 の高圧相の決定や解析方法について、一方ならぬご指導、ご助言を頂きましたことを心より感謝申し上げます。

物質・材料研究機構の松下明行グループリーダーには、試料の物性測定を行って頂きましたことを心から感謝いたします。

また、3年間研究室で過ごすにあたり、諸先輩方や同輩、後輩には大変お世話になりました。

特に、研究室の後輩である江口直也くんには同じ博士課程の学生として実験やゼミ、学会だけでなく私生活についても良き相談相手、競争相手となってくれました。

本研究の一部は日本学術振興会特別研究員奨励費 (No. 12J07890) の助成を受けたものです。

最後に、博士課程まで進学することを快く承諾してくれ、これまでの学生生活を支えてくれた家族に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] J. Donohue, *The Structure of the Elements*, Robert E. Krieger. Publishing Co.; Malabar, Florida (1982).
- [2] R. M. Brugger, R. B. Bennion and T. G. Worlton, *Phys. Lett. A*, **24**, 714 (1967).
- [3] Y. Akahama, H. Kawamura and A. K. Singh, *J. Appl. Phys.*, **92**, 5892 (2002).
- [4] M. I. McMahon, O. Degtyareva and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4896 (2000).
- [5] C. Hejny and M. I. McMahon, *Phys. Rev. B*, **70**, 184109 (2004).
- [6] C. Hejny and M. I. McMahon, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 215502 (2003).
- [7] G. Parthasarathy and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B*, **37**, 8499 (1988).
- [8] M. I. McMahon, C. Hejny, J. S. Loveday, L. F. Lundegaard and M. Hanfland, *Phys. Rev. B*, **70**, 054101.
- [9] Y. Akahama, M. Kobayashi and H. Kawamura, *Phys. Rev. B*, **47**, 20 (1993).
- [10] O. Degtyareva, E. Gregoryanz, M. Somayazulu, H. K. Mao and R. J. Hemley, *Phys. Rev. B*, **71**, 214104 (2005).
- [11] Y. Omasa, I. Yamamoto, M. Yao and H. Endo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 4766 (1995).
- [12] M. A. Il'ina, *Sov. Phys. Solid State*, **18**, 600 (1976).
- [13] F. P. Bundy and K. J. Dunn, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1623 (1980).
- [14] I. V. Berman, Zh. I. Binzarov and P. Kurkin, *Sov. Phys. Solid State*, **14**, 2192 (1973).
- [15] Y. Akahama, M. Kobayashi and H. Kawamura, *Solid State Commn.*, **84**, 803 (1992).
- [16] A.R. Moodenbaugh, C.T. Wu and R. Viswanathan, *Solid State Commun.*, **13**, 1413 (1973).

- [17] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier and V. Agafonov, *Mater. Res. Bull.* **28** 591 (1993).
- [18] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press Inc., 1995).
- [19] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration* (Plenum Press, New York, 1964).
- [20] A. Averkin, O. S. Gryaznov, and Y. Z. Sanfirov, *Sov. Phys. Semicond.* **12** (1978) 1358.
- [21] L. G. Khvostantsev, A. I. Orlov, N. K. Abrikosov, T. E. Svechnikova, and S. N. Chizhevskaya, *Phys. Status Solidi A* **71** (1982) 49 .
- [22] M. A. Il'ina and E. S. Itskevich, *Sov. Phys.-Solid State* **13**, 2098 (1972).
- [23] M. A. Il'ina and E. S. Itskevich, *Sov. Phys.-Solid State* **17**, 89 (1975).
- [24] L. F. Vereshchagin, E. Y. Atabaeva and N. A. Bendaliani, *Sov. Phys.-Solid State* **13**, 2051 (1972)
- [25] M. K. Jacobsen, R. S. Kumar, A. L. Cornelius, S. V. Sinogeiken and M. F. Nicol, *AIP Conf. Proc.* **955**, 171 (2007).
- [26] 榮永茉莉, 新潟大学自然科学研究科 修士論文 (2008).
- [27] M. Einaga, Y. Tanabe, A. Nakayama, A. Ohmura, F. Ishikawa and Y. Yamada, *J. Phys. Conf. Series*, **215**, 012036 (2010).
- [28] A. Nakayama, M. Einaga, Y. Tanabe, S. Nakano, F. Ishikawa and Y. Yamada, *High Pressure Research.*, **29** 245 (2009).
- [29] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [30] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava and M. Z. Hasan¹, *Nature* **452**, 970 (2008).
- [31] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H.W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **104** 057001 (2010).
- [32] C. Zhang, L. Sun, Z. Chen, X. Zhou, Q. Wu, W. Yi, J. Guo, X. Dong and Z. Zhao, *Phys. Rev. B* **83**, 140504 (2011).

- [33] J. L. Zhang, S. J. Zhang, H. M. Weng, W. Zhang, L. X. Yang, Q. Q. Liu, S. M. Feng, X. C. Wang, R. C. Yu, L. Z. Cao, L. Wang, W. G. Yang, H. Z. Liu, W. Y. Zhao, S. C. Zhang, X. Dai, Z. Fang and C. Q. Jin, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 24 (2011).
- [34] H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Sugawara, K. Murata and H. Tou, J. Phys. Soc. Jpn. **78** 083702 (2009).
- [35] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, Phys. Rev. B, **82** 241306 (2010).
- [36] Y. Luo, S. Rowley, J. Xiong, S. Jia, R. J. Cava and N. P. Ong, arXiv:1110.1081v1 (2011).
- [37] E. S. Itskevich, É. Y. Atabaeva and S. V. Popova, Sov. Phys.-Solid State **6** (1964) 1385.
- [38] L. F. Vereshchagin, E. S. Itskevich, É. Y. Atabaeva and S. V. Popova, Sov. Phys.-Solid State, **6** (1965) 1763.
- [39] É. Y. Atabaeva, S. A. Mashkov and S. V. Popova, Sov. Phys. Crystallogr., **18** (1973) 104.
- [40] É. Y. Atabaeva, N. A. Bendeliani and S. V. Popova, Sov. Phys.-Solid State **15** (1974) 2346.
- [41] K. Kirshenbaum, J. Jeffries, P. Syers, J. Hamlin and J. Paglione, APS, H31, No. 6 (2012).
- [42] R. Vilaplana, D. S.-Pérez, O. Gomis, F. J. Manjón, J. González, A. Segura, A. Muñoz, P. R.-Hernández, E. P.-González, V. M.-Borrás, V. M.-Sanjose, C. Drasar and V. Kucek, Phys. Rev. B **84** (2011) 184110.
- [43] 筑波大学門脇研究室より提供された $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 試料の作製法は以下の通りである。原料 Bi,Se,Te の粉末を混合し、石英管に真空封入したものを電気炉で加熱した。温度シーケンスは $20^\circ\text{C} \rightarrow +100^\circ\text{C/h} \rightarrow 850^\circ\text{C}(24\text{h keep}) \rightarrow -5^\circ\text{C/h} \rightarrow 550^\circ\text{C}(3\text{ days keep}) \rightarrow \text{OFF}$ 。
- [44] 仲間隆男, 辺土正人, 玉城純孝, 琉球大学理学部紀要, **66** (1998) 21.
- [45] K. Takemura, P. Ch. Sahu, Y. Kunii and Y. Toma, Rev. Sci. Instrum. **72**, 3873 (2001).
- [46] C.-S. Zha, H. -K. Mao and R. J. Hemley, Proc. Natl. Acad. Sci. **97**, 13494 (2000).
- [47] 藤久裕司, 高圧力の化学と技術 9 巻 (1999) **61**.
- [48] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15-20 (2007).

- [49] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** 65 (1969).
- [50] T. Nakanishi, N. Takeshita and N. Mōri, *Rev. Sci. Instrum.* **73** 1828 (2002).
- [51] 福田一紀, 新潟大学自然科学研究科 博士論文 (2007).
- [52] B. Bireckoven and J. Wittig, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **21**, 841 (1988).
- [53] J. Thomasson, C. Ayache, I. L. Spain and M. Villedieu, *J. Aool., Phys.* **68**, 5933 (1990).
- [54] L. Zhu, H. Wang, Y. Wang, J. Lv, Y. Ma, Q. Cui, Y. Ma and G. Zou, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 145501 (2011).
- [55] M. Einaga, A. Ohmura, A. Nakayama, F. Ishikawa, Yuh Yamada and S. Nakano, *Phys. Rev. B* **83**, 092102 (2011).
- [56] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1928).
- [57] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **43**, 3161 (1991).
- [58] Y. Akahama and H. Kawamura, *J. Appl. Phys.* **92**, 5892 (2002).
- [59] G. Parthasarathy and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B, Rap. Comm.* **37**, 8499 (1988).
- [60] A. Ohmura (private communication).
- [61] U. Haussermann, O. Degtyareva, A. S. Mikhaylushkin, K. Soderberg, S. I. Simak, M. I. McMahon, R. J. Nelmes, and R. Norrestam, *Phys. Rev. B* **69**, 134203 (2004).
- [62] J. S. Lannin, *Solid State Comm.* **29**, 159 (1979).
- [63] J. R. Drabble and C. H. L. Goodman, *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 142 (1958).
- [64] 藤久裕司、柴永茉莉、大村彩子、中山敦子、山田裕、後藤義人、第 52 回高压討論会、3C12 (2012).
- [65] T. Terai, K. Matsubayashi, C. Q. Jin, Y. Uwatoko and J. Zhou, 日本物理学会第 67 回年次大会, 23aTR-3 (2012).
- [66] B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin, V. L. Indenbom, *Structure of Crystals*, 3rd rev. ed., (Springer-Verlag, 2000).
- [67] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **30**, 244 (1999).

- [68] A. Ohmura (private communication).
- [69] S. Jia, H. Ji, E. C.-Pascual, M. K. Fuccillo, M. E. Charles, J. Xiong, N. P. Ong and R. J. Cava, Phys. Rev. B **84** (2011) 235206.
- [70] A. Akrap, M. Tran, A. Ubaldini, J. Teyssier, E. Giannini, D. van der Marel and P. Lerch, Phys. Rev. B **86** 235207 (2012).
- [71] M. I. Zargarova, P. K. Babaeva, D. S. Azhdarova, Z. D. Melikova and S. A. Mekhtieva, Inorg. Mater. **31** 263 (1995).

付録 – リートベルト解析結果のまとめ

Bi₂Te₃ の常圧相の構造パラメータ I

表 7.1: Bi₂Te₃ の構造パラメータ I - 格子定数、格子定数の比、ユニットセル体積

圧力	格子定数	格子定数	格子定数の比	ユニットセル体積
P (GPa)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
1atm	4.3872(8)	30.516(4)	6.9556	508.6(1)
1.21	4.3501(6)	30.156(3)	6.9321	494.2(1)
2.10	4.3214(5)	29.935(3)	6.9271	484.1(1)
2.94	4.3083(6)	29.848(4)	6.9280	479.8(1)
4.13	4.2669(6)	29.606(4)	6.9384	466.8(1)
5.75	4.2337(8)	29.474(5)	6.9618	457.5(1)
5.71	4.2336(8)	29.467(5)	6.9604	457.4(1)
7.19	4.1955(9)	29.310(5)	6.9861	446.8(1)
7.97	4.1764(6)	29.283(6)	7.0115	442.3(1)

表 7.2: Bi_2Te_3 の構造パラメータ II - 格子定数とユニットセル体積の圧力変化率

圧力 P (GPa)	格子定数の変化率			体積の変化率
	$a - a_0/a_0$	$c - c_0/c_0$	$(c/a)/(c_0/a_0)$	$V - V_0/V_0$
1atm	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
1.21	0.9915	0.9881	0.9966	0.9715
2.10	0.9849	0.9809	0.9959	0.9517
2.94	0.9820	0.9781	0.9960	0.9432
4.13	0.9725	0.9701	0.9975	0.9176
5.75	0.9650	0.9658	1.0009	0.8994
5.71	0.9649	0.9656	1.0006	0.8991
7.19	0.9562	0.9604	1.0043	0.8783
7.97	0.9519	0.9595	1.0080	0.8695

表 7.3: Bi_2Te_3 の構造パラメータ III - 原子位置と原子間距離の圧力変化

圧力 P (GPa)	原子位置	原子位置	原子間距離		
	Bi_z	Te_z^{II}	Bi- Te^{II} (Å)	Bi- Te^{I} (Å)	Te^{II} - Te^{II} (Å)
1atm	0.4003(1)	0.7917(1)	3.092(3)	3.254(2)	3.585(5)
1.21	0.4010(1)	0.7918(1)	3.057(2)	3.242(2)	3.519(6)
2.10	0.4014(1)	0.7931(1)	3.046(2)	3.222(2)	3.465(6)
2.94	0.4015(1)	0.7937(1)	3.044(2)	3.214(2)	3.432(6)
4.13	0.4015(1)	0.7948(1)	3.036(3)	3.185(3)	3.355(7)
5.75	0.4015(1)	0.7954(2)	3.025(3)	3.165(3)	3.312(9)
5.71	0.4017(2)	0.7956(2)	3.026(3)	3.168(4)	3.30(1)
7.19	0.4016(2)	0.7962(2)	3.014(3)	3.142(4)	3.25(1)
7.97	0.4017(5)	0.7975(5)	3.025(7)	3.135(9)	3.19(2)

表 7.4: Bi₂Te₃ の構造パラメータ IV - 原子位置と原子間距離の圧力変化率

圧力 P (GPa)	原子間距離の変化率		
	Bi-Te ^{II}	Bi-Te ^I	Te ^{II} -Te ^{II}
1atm	1.0000	1.0000	1.0000
1.21	0.9886	0.9961	0.9815
2.10	0.9850	0.9900	0.9665
2.94	0.9845	0.9877	0.9573
4.13	0.9819	0.9788	0.9357
5.75	0.9783	0.9727	0.9239
5.71	0.9788	0.9735	0.9209
7.19	0.9748	0.9656	0.9082
7.97	0.9785	0.9634	0.8909

表 7.5: Bi₂Te₃ の構造パラメータ V - 原子の結合角 I

圧力 P (GPa)	原子結合角 (deg.)		
	1: Bi-Te ^I -Bi, 5: Te ^I -Bi-Te ^I	2: Te ^{II} -Te ^{II} -Te ^I	3: Te ^I -Bi-Te ^{II}
1atm	84.75(8)	75.4(1)	92.37(5)
1.21	84.26(9)	76.3(1)	92.42(5)
2.10	84.22(8)	77.1(1)	92.63(5)
2.94	84.14(8)	77.7(1)	92.81(5)
4.13	84.0(1)	78.9(2)	93.26(6)
5.75	83.9(1)	79.4(3)	93.58(7)
5.71	83.8(1)	79.7(4)	93.65(8)
7.19	83.7(1)	80.2(4)	93.99(8)
7.97	83.5(3)	81.6(6)	94.5(1)

表 7.6: Bi_2Te_3 の構造パラメータ VI - 原子の結合角 II

圧力 P (GPa)	原子結合角 (deg.)		
	4: $\text{Te}^{\text{I}}\text{-Bi-Te}^{\text{II}}$	6: $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}\text{-Bi}$	7: $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}\text{-Bi}$
1atm	176.1(1)	96.69(6)	169.9(1)
1.21	175.5(1)	96.09(6)	170.2(1)
2.10	175.7(1)	95.93(6)	171.0(1)
2.94	175.9(1)	95.81(6)	171.6(1)
4.13	176.4(1)	95.68(8)	173.0(1)
5.75	176.6(1)	95.71(9)	173.6(2)
5.71	176.6(1)	96.5(1)	173.9(2)
7.19	176.9(1)	96.6(1)	174.5(2)
7.97	177.4(3)	95.4(2)	176.1(5)

Bi₂Te₃ の常圧相の構造パラメータ II

表 7.7: Bi₂Te₃ の構造パラメータ I - 格子定数、格子定数の比、ユニットセル体積

圧力 P (GPa)	格子定数 a (Å)	格子定数 c (Å)	格子定数の比 c/a	ユニットセル体積 V (Å ³)
1atm	4.3872(8)	30.516(4)	6.9556	508.6(1)
0.54	4.3647(8)	30.252(4)	6.9309	499.1(1)
0.97	4.3474(7)	30.108(4)	6.9255	492.8(1)
1.41	4.3328(6)	29.998(3)	6.9233	487.7(1)
2.13	4.3233(6)	29.927(3)	6.9222	484.4(1)
2.48	4.3145(7)	29.870(4)	6.9231	481.5(1)
3.32	4.2887(6)	29.706(3)	6.9266	473.2(1)
4.66	4.2542(6)	29.524(3)	6.9399	462.7(1)
6.49	4.2070(6)	29.309(3)	6.9668	449.2(1)
7.60	4.1890(7)	29.219(4)	6.9752	442.3(1)
8.63	4.1579(8)	29.146(4)	7.0098	436.3(1)
10.1	4.113(1)	29.21(1)	7.1018	428.1(3)

表 7.8: Bi₂Te₃ の構造パラメータ II - 格子定数とユニットセル体積の圧力変化率

圧力 P (GPa)	格子定数の変化率			体積の変化率
	a/a_0	c/c_0	$(c/a)/(c_0/a_0)$	V/V_0
1atm	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.54	0.9948	0.9913	0.9964	0.9811
0.97	0.9909	0.9866	0.9956	0.9688
1.41	0.9876	0.9830	0.9953	0.9588
2.13	0.9854	0.9807	0.9952	0.9523
2.48	0.9834	0.9788	0.9953	0.9466
3.32	0.9775	0.9734	0.9958	0.9302
4.66	0.9696	0.9675	0.9977	0.9097
6.49	0.9589	0.9604	1.0016	0.8831
7.60	0.9548	0.9574	1.0028	0.8695
8.63	0.9477	0.9551	1.0078	0.8578
10.1	0.9375	0.9572	1.0210	0.8417

表 7.9: Bi_2Te_3 の構造パラメータ III - 原子位置と原子間距離の圧力変化

圧力 P (GPa)	原子位置		原子間距離		
	Bi_z	Te_z^{II}	Bi- Te^{II} (Å)	Bi- Te^{I} (Å)	Te^{II} - Te^{II} (Å)
1atm	0.4003(1)	0.7917(1)	3.092(3)	3.254(2)	3.585(5)
0.54	0.40044(8)	0.7919(1)	3.074(2)	3.236(1)	3.551(4)
0.97	0.40058(8)	0.79267(9)	3.070(1)	3.224(1)	3.506(3)
1.41	0.40071(8)	0.79305(9)	3.064(1)	3.216(1)	3.478(4)
2.13	0.40073(7)	0.79321(9)	3.060(1)	3.209(1)	3.463(3)
2.48	0.40083(8)	0.7935(1)	3.057(1)	3.204(1)	3.445(4)
3.32	0.40094(8)	0.7940(1)	3.047(1)	3.188(1)	3.402(4)
4.66	0.40099(8)	0.7945(1)	3.032(1)	3.166(1)	3.358(4)
6.49	0.40107(9)	0.7954(1)	3.015(2)	3.137(1)	3.293(4)
7.60	0.4011(1)	0.7958(1)	3.008(2)	3.122(1)	3.258(5)
8.63	0.4013(1)	0.7967(1)	3.007(2)	3.113(2)	3.208(7)
10.1	0.4085(8)	0.797(1)	2.87(2)	3.23 (1)	3.16(5)

表 7.10: Bi_2Te_3 の構造パラメータ IV - 原子位置と原子間距離の圧力変化率

圧力 P (GPa)	原子間距離の変化率		
	Bi-Te ^{II}	Bi-Te ^I	Te ^{II} -Te ^{II}
1atm	1.0000	1.0000	1.0000
0.54	0.9941	0.9943	0.9905
0.97	0.9930	0.9908	0.9779
1.41	0.9910	0.9881	0.9701
2.13	0.9896	0.9860	0.9659
2.48	0.9886	0.9846	0.9607
3.32	0.9855	0.9795	0.9488
4.66	0.9805	0.9727	0.9366
6.49	0.9753	0.9638	0.9183
7.60	0.9728	0.9592	0.9087
8.63	0.9725	0.9565	0.8947

表 7.11: Bi_2Te_3 の構造パラメータ V - 原子の結合角 I

圧力 P (GPa)	原子結合角 (deg.)		
	1: Bi-Te ^I -Bi, 5: Te ^I -Bi-Te ^I	2: Te ^{II} -Te ^{II} -Te ^I	3: Te ^I -Bi-Te ^{II}
1atm	84.75(8)	75.4(1)	92.37(5)
0.54	84.81(5)	75.8(1)	92.29(3)
0.97	84.75(4)	76.6(1)	92.49(3)
1.41	84.71(4)	76.9(1)	92.58(3)
2.13	84.68(4)	77.2(1)	92.65(3)
2.48	84.62(5)	77.5(1)	92.74(3)
3.32	84.53(4)	78.1(1)	92.9(3)
4.66	84.42(5)	78.6(1)	93.1(3)
6.49	84.18(5)	79.4(1)	93.67(3)
7.60	84.07(6)	79.8(1)	93.91(4)
8.63	83.78(8)	80.7(2)	94.34(5)

表 7.12: Bi_2Te_3 の構造パラメータ VI - 原子の結合角 II

圧力 P (GPa)	原子結合角 (deg.)		
	4: $\text{Te}^{\text{I}}\text{-Bi-Te}^{\text{II}}$	6: $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}\text{-Bi}$	7: $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}\text{-Bi}$
1atm	176.1(1)	96.69(6)	169.9(1)
0.54	176.07(7)	96.47(3)	170.1(1)
0.97	176.27(7)	96.29(3)	170.8(1)
1.41	176.33(6)	96.21(3)	171.1(1)
2.13	176.39(6)	96.14(3)	171.4(1)
2.48	176.43(7)	96.08(3)	171.7(1)
3.32	176.60(6)	95.96(3)	172.3(1)
4.66	176.78(6)	95.95(4)	172.9(1)
6.49	177.07(7)	95.90(4)	173.9(1)
7.60	177.28(6)	95.94(5)	174.4(1)
8.63	177.4(1)	95.79(7)	175.4(2)

Bi₂Te₃ の高圧 II 相の構造パラメータ

表 7.13: Bi₂Te₃ の高圧 II 相の構造パラメータ I - 格子定数、格子定数の比、ユニットセル体積

圧力	格子定数	格子定数	格子定数	角度	ユニットセル体積
P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg.)	V (Å ³)
10.1	14.768(6)	4.141(3)	9.014(3)	90.99(1)	551.2(3)
11.7	14.684(6)	4.0912(8)	9.020(3)	90.32(1)	541.9(3)
12.5	14.616(6)	4.063(1)	9.032(4)	90.04(2)	536.7(3)
16.5	13.78(1)	3.716(4)	9.93(1)	88.1689	508(1)

表 7.14: Bi₂Te₃ の高圧 II 相の構造パラメータ II - 原子座標。16.5 GPa では高圧 II 相は 20%程度しか含まれていないため、原子座標を可変とすると発散してしまう。そのため、理論計算より求められた 12 GPa での値を固定して用いた。

圧力	原子座標			
	Bi _x ^I	Bi _z ^I	Bi _x ^{II}	Bi _z ^{II}
10.1	0.037(1)	0.806(1)	0.760(1)	0.790(1)
11.7	0.034(1)	0.810(2)	0.764(1)	0.783(1)
12.5	0.032(1)	0.816(2)	0.765(1)	0.779(1)
16.5	0.020	0.810	0.780	0.777

表 7.15: Bi_2Te_3 の高圧 II 相の構造パラメータ II - 原子座標 2。16.5 GPa では高圧 II 相は 20%程度しか含まれていないため、原子座標を可変とすると発散してしまう。そのため、理論計算より求められた 12 GPa での値を固定して用いた。

圧力 P (GPa)	原子座標					
	Te_x^{I}	Te_z^{I}	Te_x^{II}	Te_z^{II}	Te_x^{III}	Te_z^{III}
10.1	0.171(2)	0.576(4)	0.416(1)	0.606(4)	0.625(2)	0.021(4)
11.7	0.171(3)	0.578(5)	0.420(2)	0.699(4)	0.623(2)	0.023(5)
12.5	0.170(2)	0.586(4)	0.419(2)	0.594(3)	0.629(2)	0.023(5)
16.5	0.173	0.604	0.571	0.382	0.634	0.0001

Bi₂Te₃ の高圧 III 相の構造パラメータ

表 7.16: Bi₂Te₃ の高圧 III 相の構造パラメータ I - 格子定数、格子定数の比、ユニットセル体積

圧力	格子定数	格子定数	格子定数	角度	ユニットセル体積
P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg.)	V (Å ³)
16.5	9.976(7)	6.889(1)	10.339(7)	134.91(3)	503.2(6)

表 7.17: Bi₂Te₃ の高圧 III 相の構造パラメータ II - 第一原理計算により求められた原子座標

圧力	原子座標					
P (GPa)	Bi _{x}	Bi _{y}	Bi _{z}	Te _{x} ^I	Te _{y} ^I	Te _{z} ^I
16.5	0.28426	0.09312	0.84220	0.59234	0.35964	0.95685

表 7.18: Bi₂Te₃ の高圧 III 相の構造パラメータ II - 第一原理計算により求められた原子座標 2

圧力	原子座標		
P (GPa)	Te _{x} ^{II}	Te _{y} ^{II}	Te _{z} ^{II}
16.5	0.0000	0.63271	0.25000

Bi₂Te₃ の高圧 IV 相の構造パラメータ

表 7.19: Bi₂Te₃ の高圧 IV 相 (bcc 構造) の構造パラメータ I - 格子定数、ユニットセル体積、 R_{wp} 、 S

圧力	格子定数	ユニットセル体積	R_{wp}	S
P (GPa)	a (Å)	V (Å ³)	(%)	
16.5	3.661(3)	49.09(7)	5.32	2.59
23.1	3.6033(3)	46.787(6)	2.75	1.12
25.2	3.5837(2)	46.027(4)	2.73	0.82
27.4	3.5671(1)	45.391(3)	2.60	0.79
29.8	3.5579(2)	45.040(4)	2.56	0.77

表 7.20: Bi₂Te₃ の高圧 IV 相 ($P-1$ 構造) の構造パラメータ I - 格子パラメータ、ユニットセル体積。角度は各圧力共通。

圧力	格子定数			角度			体積
P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg.)	β (deg.)	γ (deg.)	V (Å ³)
23.1	5.954(1)	5.970(1)	7.91528(1)	110.126	102.829	62.4197	233.53(9)
25.2	5.921	5.937	7.871	-	-	-	229.63
27.4	5.893	5.909	7.835	-	-	-	226.47
29.8	5.878	5.894	7.814	-	-	-	224.68

表 7.21: Bi_2Te_3 の高圧 IV 相 (P -1 構造) の構造パラメータ II - Bi の原子座標 (各圧力共通)

圧力		原子位置				
P (GPa)	Bi_x^{I}	Bi_y^{I}	Bi_z^{I}	Bi_x^{II}	Bi_y^{II}	Bi_z^{II}
16.5-29.8	0.44976	-0.25462	0.89330	-0.15160	0.75245	0.69605

表 7.22: Bi_2Te_3 の高圧 IV 相 (P -1 構造) の構造パラメータ II - Te の原子座標 (各圧力共通)

圧力		原子位置							
P (GPa)	Te_x^{I}	Te_y^{I}	Te_z^{I}	Te_x^{II}	Te_y^{II}	Te_z^{II}	Te_x^{III}	Te_y^{III}	Te_z^{III}
16.5-29.8	-0.5335	0.24721	0.90399	-0.24849	0.24971	0.49836	-0.34859	-0.25274	0.29758

Bi₃₅Te₆₅ の常圧相の構造パラメータ

表 7.23: Bi₃₅Te₆₅ の構造パラメータ I - 格子定数、格子定数の比、ユニットセル体積

圧力 P (GPa)	格子定数 a (Å)	格子定数 c (Å)	格子定数の比 c/a	ユニットセル体積 V (Å ³)
1atm	4.3872(8)	30.516(4)	6.9556	508.6(1)
1.21	4.3501(6)	30.156(3)	6.9321	494.2(1)
2.10	4.3214(5)	29.935(3)	6.9271	484.1(1)
2.94	4.3083(6)	29.848(4)	6.9280	479.8(1)
4.13	4.2669(6)	29.606(4)	6.9384	466.8(1)
5.75	4.2337(8)	29.474(5)	6.9618	457.5(1)
5.71	4.2336(8)	29.467(5)	6.9604	457.4(1)
7.19	4.1955(9)	29.310(5)	6.9861	446.8(1)
7.97	4.1764(6)	29.283(6)	7.0115	442.3(1)

表 7.24: Bi₃₅Te₆₅ の構造パラメータ II - 格子定数とユニットセル体積の圧力変化率

圧力	格子定数の変化率	格子定数の変化率	格子定数の比の変化率	体積の変化率
P (GPa)	a/a_0	c/c_0	$(c/a)/(c_0/a_0)$	V/V_0
1atm	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.24	0.9998	0.9990	0.9991	0.9987
1.05	0.9902	0.9891	0.9988	0.9700
1.98	0.9830	0.9813	0.9983	0.9482
3.27	0.9740	0.9740	1.0000	0.9241
4.03	0.9689	0.9709	1.0020	0.9116
5.17	0.9631	0.9667	1.0037	0.8967
6.08	0.9582	0.9635	1.0055	0.8846
7.06	0.9530	0.9608	1.0082	0.8726
7.99	0.9481	0.9585	1.0109	0.8616
9.07	0.9425	0.9569	1.0152	0.8501

表 7.25: Bi₃₅Te₆₅ の構造パラメータ III - 原子位置と原子間距離の圧力変化

圧力 P (GPa)	原子位置 Bi_z	原子位置 Te_z^{II}	原子間距離 Bi-Te^{II} (Å)	原子間距離 Bi-Te^{I} (Å)	原子間距離 $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{II}}$ (Å)
1atm	0.3990(2)	0.7897(2)	3.074(5)	3.225(4)	3.663(9)
0.24	0.3988(2)	0.7896(2)	3.075(6)	3.219(5)	3.66(1)
1.05	0.3995(2)	0.7910(2)	3.057(6)	3.202(5)	3.56(1)
1.98	0.3998(2)	0.7917(2)	3.0419(6)	3.182(5)	3.51(1)
3.27	0.4002(3)	0.7926(3)	3.023(6)	3.163(5)	3.44(1)
4.03	0.3999(3)	0.7927(3)	3.016(6)	3.144(5)	3.42(1)
5.17	0.4001(3)	0.7935(3)	3.010(6)	3.131(6)	3.37(1)
6.08	0.4004(3)	0.7941(3)	3.002(6)	3.123(6)	3.33(1)
7.06	0.4004(3)	0.7941(3)	2.988(7)	3.109(6)	3.32(1)
7.99	0.4004(4)	0.7941(4)	2.976(7)	3.096(7)	3.31(1)
9.07	0.4006(5)	0.7940(5)	2.958(9)	3.086(9)	3.30(2)

表 7.26: $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の構造パラメータ IV - 原子位置と原子間距離の圧力変化率

圧力 P (GPa)	原子間距離の変化率 Bi-Te ^{II}	原子間距離の変化率 Bi-Te ^I	原子間距離の変化率 Te ^{II} -Te ^{II}
1atm	1.0000	1.0000	1.0000
0.24	1.0004	0.9981	1.0003
1.05	0.9944	0.9927	0.9742
1.98	0.9894	0.9866	0.9587
3.27	0.9833	0.9808	0.9409
4.03	0.9812	0.9748	0.9355
5.17	0.9792	0.9708	0.9217
6.08	0.9765	0.9683	0.9108
7.06	0.9719	0.9640	0.9076
7.99	0.9681	0.9601	0.9035
9.07	0.9623	0.9568	0.9015

表 7.27: $\text{Bi}_{35}\text{Te}_{65}$ の構造パラメータ V - 原子の結合角 I

圧力 P (GPa)	原子結合角 (deg.)		
	1: Bi-Te ^I -Bi, 5: Te ^I -Bi-Te ^I	2: Te ^{II} -Te ^{II} -Te ^I	3: Te ^I -Bi-Te ^{II}
1atm	85.7(1)	73.5(2)	91.51(7)
0.24	85.9(1)	73.5(2)	91.46(9)
1.05	85.4(1)	75.0(2)	91.89(8)
1.98	85.3(1)	75.7(2)	92.09(9)
3.27	85.0(1)	76.6(3)	92.4(1)
4.03	85.1(1)	76.6(3)	92.5(1)
5.17	84.9(1)	77.4(3)	92.9(1)
6.08	84.6(2)	78.1(4)	93.1(1)
7.06	84.5(2)	77.9(4)	93.2(1)
7.99	84.4(2)	77.8(4)	93.3(1)
9.07	84.1(3)	77.5(5)	93.5(1)

表 7.28: Bi₃₅Te₆₅ の構造パラメータ VI - 原子の結合角 II

圧力 <i>P</i> (GPa)	原子結合角 (deg.)		
	4: Te ^I -Bi-Te ^{II}	6: Te ^{II} -Te ^{II} -Bi	7: Te ^{II} -Te ^{II} -Bi
1atm	176.2(2)	97.11(8)	168.2(2)
0.24	176.4(2)	97.1(1)	168.2(3)
1.05	176.4(2)	96.7(1)	169.5(3)
1.98	176.5(2)	95.5(1)	170.1(3)
3.27	176.5(2)	96.3(1)	170.9(3)
4.03	176.8(2)	96.5(1)	171.2(3)
5.17	177.0(2)	96.4(1)	172.1(3)
6.08	177.0(2)	96.2(1)	172.7(3)
7.06	177.0(3)	96.3(1)	172.6(4)
7.99	177.0(3)	96.4(1)	172.7(4)
9.07	176.8(4)	96.6(2)	172.4(5)

Bi₂Te₂Se の常圧相の構造パラメータ

表 7.29: Bi₂Te₂Se の構造パラメータ I - 格子定数、格子定数の比、ユニットセル体積

圧力 P (GPa)	格子定数 a (Å)	格子定数 c (Å)	格子定数の比 c/a	ユニットセル体積 V (Å ³)
1atm	4.2958(8)	30.008(8)	6.9777	479.5(1)
0.44	4.2869(5)	29.865(8)	6.9665	475.3(1)
1.02	4.2641(6)	29.660(8)	6.9557	467.0(1)
2.06	4.2331(6)	29.410(8)	6.9476	456.3(1)
3.06	4.2049(6)	29.204(8)	6.9452	447.1(1)
4.20	4.1752(6)	29.010(8)	6.9481	437.9(1)
5.12	4.1539(6)	28.882(8)	6.9529	431.5(1)
6.21	4.1268(6)	28.733(8)	6.9625	423.7(1)
6.99	4.1120(6)	28.660(9)	6.9698	419.6(1)
8.01	4.0871(7)	28.59(1)	6.9954	413.6(1)
8.88	4.0734(7)	28.480(9)	6.9917	409.2(1)
9.90	4.0603(8)	28.44(1)	7.0046	406.0(1)

表 7.30: Bi₂Te₂Se の構造パラメータ II - 格子定数とユニットセル体積の圧力変化率

圧力	格子定数の変化率	格子定数の変化率	格子定数の比の変化率	体積の変化率
P (GPa)	a/a_0	c/c_0	$(c/a)/(c_0/a_0)$	V/V_0
1atm	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.44	0.9979	0.9952	0.9984	0.9910
1.02	0.9926	0.9883	0.9968	0.9738
2.06	0.9853	0.9800	0.9956	0.9516
3.06	0.9788	0.9732	0.9953	0.9323
4.20	0.9719	0.9667	0.9957	0.9131
5.12	0.9669	0.9624	0.9964	0.8998
6.21	0.9606	0.9575	0.9978	0.8836
6.99	0.9571	0.9550	0.9988	0.8750
8.01	0.9514	0.9527	1.0025	0.8624
8.88	0.9482	0.9490	1.0020	0.8533
9.90	0.9451	0.9477	1.0038	0.8466