

## 放射光 X 線回折実験によるテルル化ビスマスの bcc 構造への圧力誘起相転移

榮永茉莉<sup>1</sup>, 大村彩子<sup>2</sup>, 中山敦子<sup>2</sup>, 石川文洋<sup>1</sup>, 山田 裕<sup>3</sup>, 中野智志<sup>4</sup>

<sup>1</sup>新潟大学大学院自然科学研究科, <sup>2</sup>新潟大学研究推進機構超域学術院, <sup>3</sup>新潟大学理学部物理学科, <sup>4</sup>物質・材料研究機構

### Pressure-induced phase transition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> to the bcc structure using synchrotron x-ray diffraction measurement

Mari EINAGA<sup>1</sup>, Ayako OHMURA<sup>2</sup>, Atsuko NAKAYAMA<sup>2</sup>, Fumihiro ISHIKAWA<sup>1</sup>,  
Yuh YAMADA<sup>3</sup>, Satoshi NAKANO<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science & Technology, Niigata University, <sup>2</sup>Center for Transdisciplinary Research, Niigata University,

<sup>3</sup>Department of Physics, Niigata University, <sup>4</sup>National Institute for Materials Science (NIMS)

#### 1. はじめに

V 族元素のビスマス (Bi) は常温常圧では菱面体構造を持つ半金属物質である。この物質は圧力により様々な結晶構造相転移を起こし、それに伴い金属相に転移することが知られている [1]。特に室温での圧力誘起相転移は良く知られており、それぞれ I - II (単斜晶相) 転移が 2.55 GPa (約 2.5 万気圧), II - III (ホスト - ゲスト構造を有する不整合相) 転移が 2.70 GPa, III - V (bcc 相) 転移が 7.68 GPa で起こる。これら相転移圧は各種圧力セルの圧力較正に頻繁に用いられている。また II, III, V 相は金属相であり、低温において超伝導を示すことも報告されている。一方、VI 族元素のテルル (Te) は常温常圧では三斜晶構造を持つ半金属である。この物質も加圧により多彩な構造相転移を起こし、金属相となることが知られている。

これらの化合物であるテルル化ビスマス (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) はフェルミ準位付近に狭いギャップを持つ半導体である。特にこの物質は、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 [2]。また、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。そのような中で、圧力誘起超伝導とみられる電気抵抗の減少が 60-100 kbar (約 6-10 万気圧) で観測され、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 と報告された [3]。しかし、こ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静水圧性が不十分であった可能性が考えられる。その後、最近までこの物質の高圧物性に関する報告はほとんどなかった。結局のところ、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<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の高圧物性研究はそれほど注目されずにそのまま放置されたのである。

一方、圧力下の構造についてはどうだろうか? Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は常温常圧で菱面体構造をもつが、圧力下の構造について

は 1960 年代に室温領域の 65-70 kbar 以上で Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> が菱面体構造を持つ準安定相を示すことが報告された [4]。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 線回折実験がおこなわれ、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 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 [5]。これらの報告では高圧相への転移圧はおおよそ一致するものの、提案された結晶構造は異なっている。圧力下の詳細な結晶構造を明らかにするためには精度のよいデータを得る必要があるが、試料内部での圧力の不均一性は回折ピークのプロードニングを引き起こして構造解析を困難にさせる。そのため静水圧性の高い条件下において、実験室系の X 線発生装置に比べて一万倍以上の高輝度を持つシンクロトロン放射光 X 線を用いた回折実験をおこなうことが必要不可欠となっている。

さらにごく最近、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> をはじめとするビスマス系合金は、バルクの電子構造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 3 次元トポロジカル絶縁体として注目を集めている [6,7]。この新しい物理現象の報告に伴って Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の圧力下の電気抵抗測定が再度おこなわれるようになり、常圧相の存在領域を含む 3 GPa 以上で超伝導を観測したとの報告がなされた [8,9]。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は常圧相がトポロジカル絶縁体とされているため、この相の存在領域における超伝導はトポロジカル超伝導の可能性があると興味を持たれている。このような経緯から Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の圧力下の精密な結晶構造を得ることが重要となっている。しかしながら圧力下の結晶構造および構造相転移については未だ明らかになっておらず、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の圧力下の構造や物性について精度のよいデータを得て、解析しなおす必要に迫られてきた。

我々はこれまでに Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の圧力下での構造と物性を明らかにするために、圧力媒体あるいは圧力セルを工夫し、静水圧性のよい圧力下で実験をおこなってきた [10-12]。本稿では Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の高圧下放射光 X 線回折実験をおこない、新たに bcc 構造を持つと思われる高圧相を観測したので、これを報告する [12]。

## 2. 高圧下の放射光 X 線回折実験

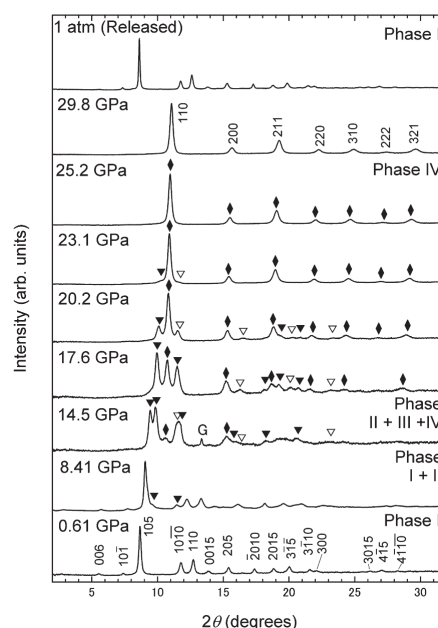
本実験では試料として高純度化学研究所社製の多結晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (純度 99.99%) を用いた。良質な粉末試料を得るために、結晶を液体窒素で冷やしながらか、アルミナ磁器製の乳鉢を用いて 10 時間程度凍結粉砕した。加圧装置には 50 mm 角型のダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。DAC は対向アンビル型の加圧装置のひとつで、試料室となる穴を開けたガスケットをダイヤモンド製のアンビルで挟み、上下から押すと圧力が発生する。ガスケットには圧力封止の役目もあり、一般的に金属平板が用いられる。本研究では厚さ 150  $\mu\text{m}$  のレニウム平板をガスケットとして用い、放電加工機で直径 160  $\mu\text{m}$  の穴をあけて試料室とした。この試料室には粉末試料と圧力測定用のルビーを入れ、物質・材料研究機構のガス充填装置を用いて、静水圧性の高いヘリウムを圧力媒体として封入した [13]。試料室内に発生した圧力はルビー蛍光法を用いて、Mao らによる静水圧条件下の圧力スケールにより求めた [14]。

放射光 X 線回折実験は Photon Factory の BL-18C において角度分散法により室温下 30 GPa までの加圧過程と常圧までの減圧過程でおこなった。入射 X 線はモノクロメータで 25.6 keV ( $\lambda \approx 0.4846 \text{ \AA}$ ) に単色化し、直径 40  $\mu\text{m}$  のコリメータを通して DAC 中の試料に照射した。露光時間は 120-540 分間とし、X 線回折像は 200 mm  $\times$  250 mm のイメージングプレートで検出した。

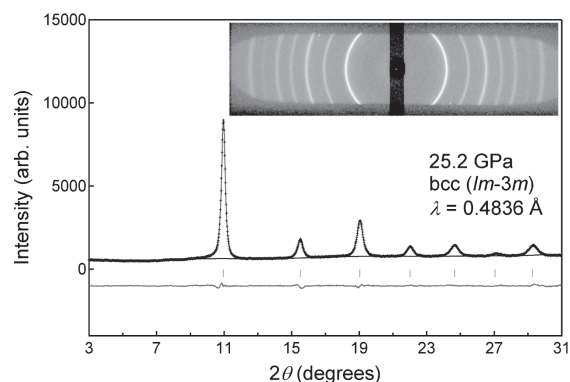
## 3. X 線回折パターンの圧力変化と高圧 IV 相のリートベルト解析

本研究では構造解析に耐えうる回折パターンを得るために、圧力媒体として静水圧性の良いヘリウムを用いた放射光 X 線回折実験をおこなってきた。その結果、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は 8 GPa, 14 GPa で構造相転移を起こすことが明らかとなり、得られた高圧相をそれぞれ II, III 相とした [10]。またこれらの高圧相は過去に報告のあった菱面体構造や斜方晶構造では説明できなかった。Fig. 1 に本研究で得られた室温下の X 線回折パターンの圧力変化を示す。圧力 0.6 GPa で得られた全てのピークは格子定数  $a = 4.366(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 30.11(0) \text{ \AA}$  の常圧相の  $R\bar{3}m$  構造で指数付けできた。高圧 II, III 相のピークはこれまでに報告したようにそれぞれ 8, 14 GPa 以上で再現性よく観測された。圧力 14.5 GPa 以上で II, III 相とは異なる高圧相からの反射を観測し、この新たな相を IV 相とした。高圧 II, III, IV 相の混合相は 23 GPa まで続く。II, III 相のピーク強度は減少し、III 相の単相を経ることなく、25 GPa で高対称な構造を持つ IV 相単相へと転移が完了する。高圧 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。高圧 II, III 相および常圧相のピークはそれぞれ 10 GPa および 2 GPa から再び現れ、1 気圧に解放すると Fig. 1 に示すように  $R\bar{3}m$  構造の常圧相に戻る。

高圧 IV 相のピークは Fig. 1 の 29.8 GPa のパターンに示すように bcc 構造で指数付けでき、それ以外の反射は Fig.

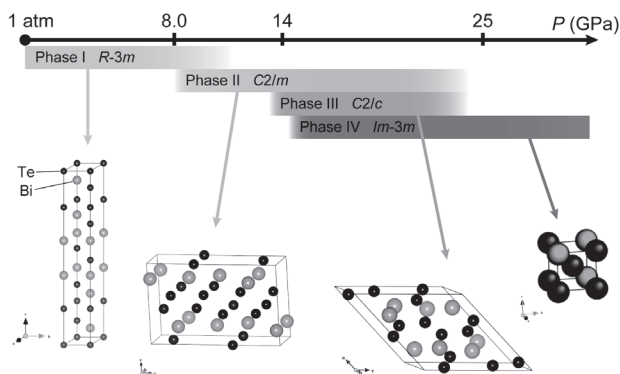


**Figure 1**  
X-ray diffraction patterns of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  under pressure up to 29.8 GPa at room temperature. Lozenges indicate reflections of phase IV. Closed and open triangles indicate reflections from phases II and III, respectively. Top pattern was observed at ambient pressure after releasing pressure. Letter G denotes reflection from gasket.



**Figure 2**  
Result of Rietveld analysis of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  at 25.2 GPa. The lattice parameter is  $a = 3.583(0) \text{ \AA}$ , the  $R$  factors are  $R_{\text{wp}} = 2.73\%$ ,  $S = 0.830$ . Dots and solid line represent the observed and calculated intensities, respectively. Ticks below the profile mark the positions of the reflections from the bcc lattice. Solid line at the bottom shows the residual error. The inset shows the diffraction image of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  recorded on the imaging plate. The spot in the image come from Kossel lines of diamond anvil, which were removed by image processing.

2 の挿入図の回折リングに示すように確認されなかった。このことから高圧 IV 相は、ビスマスとテルル原子が元の化学量論比 ( $\text{Bi}:\text{Te} = 2:3$ ) を保ちながら、bcc サイトにランダムに配置された二元系の固溶体を形成していると考えられる。そこで我々は結晶構造の精密化のために空間群  $Im\bar{3}m$  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圧 IV 相のリートベルト解析をおこなった。解析にはリートベルト解析プログラム RIETAN-2000 [15] を用いた。Fig. 2 に示すように、仮定した構造モデルを用い



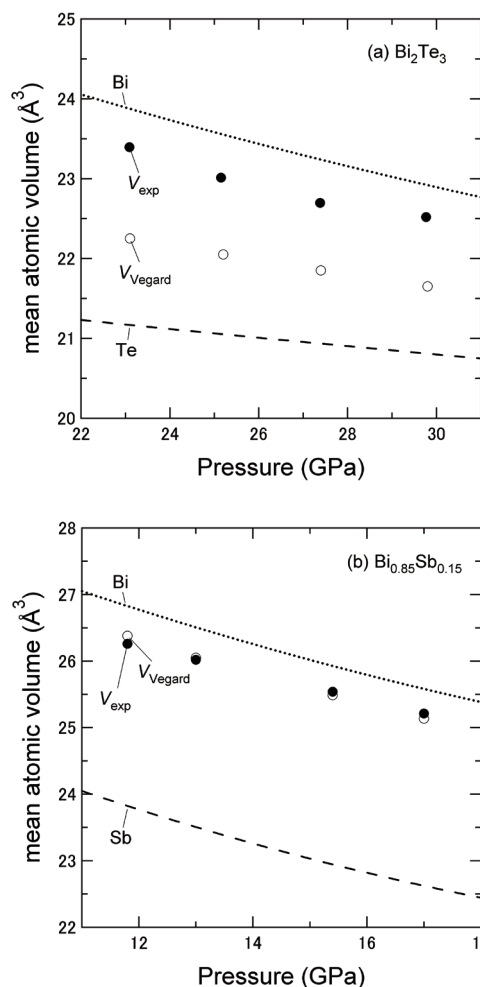
**Figure 3**  
 Schema of pressure change of crystal structure in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  at room temperature. Phase I, II, III and IV show the trigonal ( $R\bar{3}m$ ), monoclinic ( $C2/m$ )[16], monoclinic ( $C2/c$ )[16] and bcc ( $Im\bar{3}m$ )[12,16] structures, respectively.

た計算結果が回折パターンとよく一致したことから、我々は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の高圧 IV 相が bcc 構造を持つ Bi-Te の二元系の固溶体として説明できるとした。

高圧 II, III 相の構造は本研究では決定していないが、我々とほぼ同時期に C. Zhu らにより  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の高圧相の構造解析がおこなわれ、II, III, IV 相の結晶構造が報告された [16]。それによると II, III 相は空間群がそれぞれ  $C2/m$ ,  $C2/c$  の単斜晶構造を持ち、我々が得た II, III 相の回折パターンもこれらの構造で解析できることを確認した。また、IV 相については本研究と同じく bcc 構造の固溶体であると結論付けている。Fig. 3 に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の結晶構造の圧力変化の概略図を示す。

#### 4. 高圧 IV 相における原子体積の圧力依存性とベガード則

我々はベガード則を用いて高圧 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。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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 [17,18]。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  $V_{\text{Vegard}}$  を算出し、実験的に得られた IV 相の原子体積  $V_{\text{exp}}$  と比較した。Fig. 4(a) に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の  $V_{\text{exp}}$  と  $V_{\text{Vegard}}$ , 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。 $V_{\text{exp}}$  の値は測定した全ての圧力で  $V_{\text{Vegard}}$  より大きいことがわかった。一方で、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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 [19-21]。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  は常圧で典型的な二元系の全率固溶体であり、Fig. 4(b) に示すように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。両者の結果の差について、我々は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  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  は共有結合を持つが、V 族と VI 族元素の化合物で

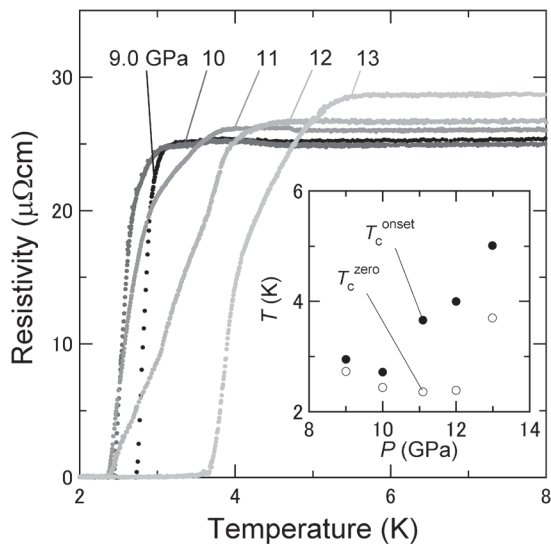


**Figure 4**  
 Pressure dependences of the atomic volumes for high-pressure bcc-phase of (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Bi and Te, (b)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ , Bi and Sb. Closed circles indicate experimentally-obtained atomic-volumes  $V_{\text{exp}}$ . Open circles indicate atomic-volumes  $V_{\text{Vegard}}$  estimated from Vegard's law. Dotted lines are from Ref. 17, 20 for  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and Ref. 21 for  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ . Dashed lines are from Ref. 18 for Te and Ref. 21 for Sb, respectively.

ある  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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められたイオン - 共有結合を持つとされている [20,21]。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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。

また IV 相の局所的な結合性や原子配列については C. Zhu らの報告と併せて次のようにも考えられる。C. 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予想され、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、IV 相において原子が 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。





**Figure 5** Temperature dependence of the electrical resistivity at the pressures from 9 to 13 GPa and the temperature from 2 to 8 K of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . The inset shows pressure dependence of the superconducting transition temperature. Closed and open circles indicate the onset temperature of superconducting transition  $T_c^{\text{onset}}$  and the zero-resistivity critical-temperature  $T_c^{\text{zero}}$ , respectively

### 5. テルル化ビスマスの圧力誘起超伝導

本研究室では 10 GPa 級の圧力下の物性測定が可能な改良型ブリッジマンアンビルセル [22] を使用し、圧力下の電気抵抗測定もおこなっている。改良型ブリッジマンアンビルセルはテフロンセルと液体の圧力媒体を用いているために、比較的良好な静水圧条件で物性を観測することができる。我々はこのセルを用いて、静水圧下での  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の圧力誘起超伝導の再現性やより高圧での超伝導の探索を目的として 13 GPa までの低温高圧下電気抵抗測定をおこなってきた [11]。Fig. 5 に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の 9-13 GPa における超伝導転移温度付近の電気抵抗率の温度依存性、および挿入図には  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の超伝導転移温度の圧力依存性を示す。我々の測定では常圧相での超伝導は観測されておらず、8 GPa における構造相転移後の高圧相において超伝導転移が観測される。挿入図中の  $T_c^{\text{onset}}$  と  $T_c^{\text{zero}}$  はそれぞれ超伝導転移の開始温度とゼロ抵抗への到達温度である。構造相転移後の 9.0, 10 GPa では転移幅は  $\Delta T = T_c^{\text{onset}} - T_c^{\text{zero}} \sim 0.2$  K と小さく、II 相単相の超伝導転移であることを示唆している。 $T_c^{\text{zero}}$  の値は 12 GPa まで減少しており、II 相の超伝導転移温度が負の圧力依存性を持つことがわかる。また、一方で 11 と 13 GPa での  $T_c^{\text{onset}}$  と  $T_c^{\text{zero}}$  の急激な上昇は、II 相とは異なる超伝導相の存在を示唆している。室温下、高圧 III 相が 14 GPa 付近から現れることを考慮すると、新しい超伝導相は高圧 III 相に起因すると考えられる。今後さらに高い圧力領域で実験をおこない、高圧 IV 相の超伝導特性についても明らかにする予定である。

### 6. おわりに

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の高圧相の結晶構造を明らかにするために、室温

下 30 GPa の圧力まで放射光 X 線回折実験をおこなった。その結果、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  では 8, 14, 14.5 GPa で高圧 II, III, IV 相が現れ、この 3 つの相は 23 GPa まで混相状態で存在する。圧力 25 GPa 以上の圧力領域では高圧 IV 相の単相が得られ、空間群  $Im-3m$  の bcc 構造を持つことを見出した。高圧 IV 相の回折パターンは bcc サイトにビスマスとテルルが配置された Bi-Te 二元系の固溶体として説明ができるが、本研究での測定の圧力領域では固溶体の特徴であるベガード則が成り立たない。さらに高圧 IV 相への相転移後に 1 気圧まで減圧すると、再び  $R-3m$  構造の常圧相へ戻る。そのため高圧 IV 相は長周期では固溶体の構造を持つが、局所的には強いイオン-共有結合が残っており秩序が存在している可能性が示唆される。

### 謝辞

本研究は PF 課題番号の 2007G664, 2009G656 のもとをおこなわれた。また部分的に科研費 (No. 20045003, 20046006) の助成を受けたものである。

### 引用文献

- [1] M. I. McMahon and R. J. Nelmes, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 943 (2006).
- [2] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration* Plenum Press, New York, (1964).
- [3] M. A. Il'ina and E. S. Itskevich, *Sov. Phys.-Solid State* **13**, 2098 (1972).
- [4] L. F. Vereshchagin, E. Y. Atabaeva and N. A. Bendaliani, *Sov. Phys.-Solid State* **13**, 2051 (1972).
- [5] M. K. Jacobsen, R. S. Kumar, A. L. Cornelius, S. V. Sinogeiken and M. F. Nicol, *AIP Conf. Proc.* **955**, 171 (2007).
- [6] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [7] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava and M. Z. Hasan, *Nature* **452**, 970 (2008).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] A. Nakayama, M. Einaga, Y. Tanabe, S. Nakano, F. Ishikawa and Yuh Yamada, *High Pressure Research* **29**, 245 (2009).
- [11] M. Einaga, Y. Tanabe, A. Nakayama, A. Ohmura, F. Ishikawa and Yuh Yamada, *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012036 (2010).
- [12] M. Einaga, A. Ohmura, A. Nakayama, F. Ishikawa, Yuh Yamada and S. Nakano, *Phys. Rev. B* **83**, 092102 (2011).
- [13] K. Takemura, P. Ch. Sahu, Y. Kunii and Y. Toma, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3873 (2001).