

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17710

研究課題名(和文)新規層状BiS<sub>2</sub>超伝導体の単結晶を用いた輸送特性と電子状態の評価研究課題名(英文)Evaluation of transport property and electronic structure using single crystals of newly discovered layered BiS<sub>2</sub>-based superconductors

研究代表者

出村 郷志 (demura, Satoshi)

東京理科大学・理学部第一部物理学科・助教

研究者番号：90734939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：2012年に発見された層状BiS<sub>2</sub>系超伝導体の超伝導機構解明のため、単結晶試料を用いた輸送特性評価及びSTM測定による電子状態観察を行った。その結果、Ce<sub>0.3</sub>F<sub>0.7</sub>BiS<sub>2</sub>やLa<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiSe<sub>2</sub>単結晶の表面に現れる特殊な秩序構造の観測に成功した。これは、本物質の超伝導が何らかの秩序構造の近傍で発達することを示唆する。さらに、伝導層のBiの一部をPbに置換することにより、超伝導特性が向上することを発見した。これら発見は、BiS<sub>2</sub>系超伝導体の超伝導機構解明のための手がかりになると期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify a superconducting mechanism of layered BiS<sub>2</sub>-based superconductors discovered in 2012, an evaluation of a transport property and an electronic structure observed by STM measurements using single crystals were performed. As a result, we succeeded in an observation of unique ordering structures appearing on the surface of single crystals of Ce<sub>0.3</sub>F<sub>0.7</sub>BiS<sub>2</sub> and La<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiSe<sub>2</sub>. We also found that the superconducting properties were enhanced by partially substituting Bi for Pb in the conduction layer. These findings are expected to be a clue to elucidate the superconducting mechanism on BiS<sub>2</sub>-based superconductors.

研究分野：物性物理学

キーワード：超伝導 BiS<sub>2</sub>系超伝導体 輸送特性評価 STM測定 元素置換効果

### 1. 研究開始当初の背景

2012年に申請者らは新規層状  $\text{BiS}_2$  系超伝導体を発見した。この物質は銅酸化物や鉄系超伝導体と類似した電荷供給層と伝導層である  $\text{BiS}_2$  層が交互に積層した層状構造を有する。そのため、電荷供給層を入れ替えることが可能であり、これまでに様々な種類の  $\text{BiS}_2$  系超伝導体が発見されている。

電荷供給層を入れ替えた物質は、様々な秩序相を発現することも知られている。 $\text{Ce(O,F)BiS}_2$  では超伝導と磁気秩序相が共存し、 $\text{EuFBiS}_2$  では電荷密度波 (CDW) に似た特性が報告されている。更に、申請者らの行った走査型トンネル顕微鏡 (STM) 測定から、 $\text{Nd(O,F)BiS}_2$  の単結晶表面において、2種類のストライプ状の構造がチェッカボード状に配列する秩序 (チェッカボードストライプ構造) が発達することを見出した。以上の実験結果は、本系の超伝導が秩序相の近傍で発現する可能性を示唆しており、その理解には基礎物性評価と電子状態を包括的に議論することが重要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $\text{BiS}_2$  系超伝導体の単結晶試料を用いた基礎物性評価及び電子状態観察を行い、本系の超伝導特性を両者の比較から実験的に明らかにする。

### 3. 研究の方法

$\text{BiS}_2$  系超伝導体の

(1) 単結晶の作製

(2) 基礎物性測定

(3) STM 測定による電子状態の観察

を通して、作製した単結晶の輸送特性と電子状態を包括的に議論する。

### 4. 研究成果

$\text{BiS}_2$  系超伝導体の単結晶育成を試み、 $\text{Ln(O,F)BiS}_2$  ( $\text{Ln}=\text{La,Ce,Pr,Nd}$ ) の育成に成功した。これらの物質の中で、 $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  ( $x=0.5,0.7$ ) の STM 測定を行い、F 量の多い  $x=0.7$  の単結晶表面において、背骨上の構造が発達することを報告した (図 (a,b), 発表論文 5-③)。また、S 原子を Se 原子で完全置換した  $\text{La(O,F)BiSe}_2$  の単結晶を育成し、その STM 測定に成功した (図 (c))。図中の黒点は Bi 欠陥と考えられており、本系が有する欠陥量が、 $\text{BiS}_2$  面を持つ物質の約 3% に対し、約 1% と少量であることを新たに見出した (発表論文 5-)。さらに、 $\text{BiSe}_2$  面で発達する格子定数の約 5 倍の周期をもつ超周期構造の観察にも成功した。これは、先行研究で理論的に予測されていた CDW の特徴と類似しており、現在結果を論文にまとめている。

以上の結果から、電荷供給層や伝導層のカルコゲン元素を入れ替えた試料でも特異な秩序構造が発達するため、 $\text{BiS}_2$  系の超伝導は何らかの秩序構造の近傍で発達すると推察される。

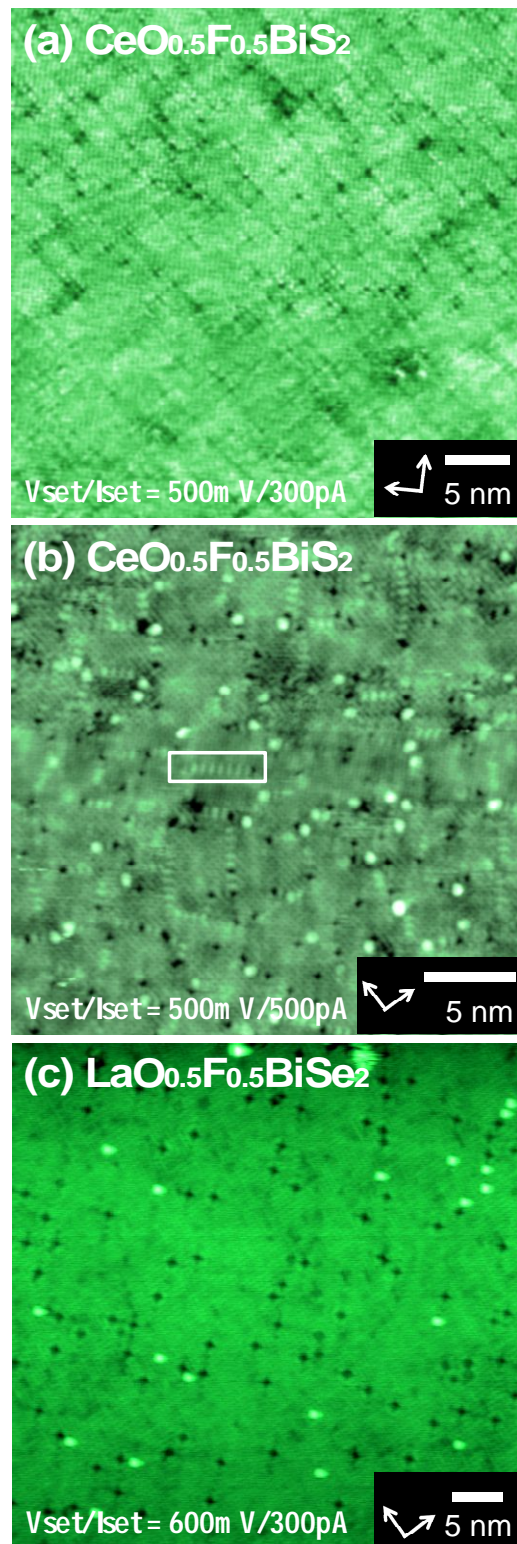


図 : (a, b)  $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  ( $x=0.5,0.7$ ) 単結晶表面の STM 像。  $x=0.5$  では観測できない背骨上の構造が  $x=0.7$  で出現する (四角枠)。 (c)  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$  単結晶表面の STM 像。

また、 $\text{NdO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$  の Bi の一部を鉛 (Pb) に置換した単結晶の育成に成功し、Pb 置換量と共に超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が上昇することを世界で初めて報告した (発表論文 5-)。Pb 置換量と共に格子定数  $c$  が大きく減少するため、 $c$  軸方向への結晶の圧縮が  $T_c$  の向上

に寄与している可能性を見出した。現在この効果が  $\text{BiS}_2$  系超伝導体に対し普遍的であるかを調査するために、電荷供給層が異なる  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  に対しても Pb 置換を行い、 $T_c$  が向上すること物理学会等で報告している。この試料の場合、 $T_c$  は約 8% の Pb 置換量の近傍という非常に狭い範囲で大きく上昇する。また、それらの試料は  $c$  軸が大きく減少し、約 150K で急激に電気抵抗率が減少する異常を示すことも新たに発見した。この異常は、低温下での構造相転移や CDW 転移の可能性があり、それが  $T_c$  の向上と相関することを示唆する。これらの内容は現在論文にまとめ、投稿中である。

以上の研究から Pb 置換により超伝導特性を向上出来ることを見出した。この効果を電子状態の立場から調査することにより、本系の超伝導発現機構の解明につながると思われるため、現在 Pb 置換試料の STM 測定を行っている。

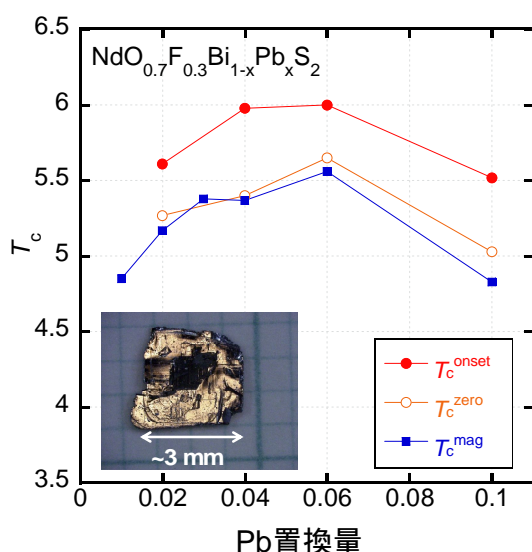


図 1: Pb 置換した  $\text{NdO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$  単結晶に関する  $T_c$  の Pb 置換量依存性。  $T_c$  は電気抵抗率から見積もった  $T_c^{\text{onset}}$  と  $T_c^{\text{zero}}$ 、磁化率測定から見積もった  $T_c^{\text{mag}}$  の値を使用した。挿入図は得られた単結晶の一例である。

最後に、上記した  $\text{BiS}_2$  系超伝導体に関する元素置換効果や STM 測定の結果の一部は、レビュー論文にて報告を行った(発表論文 5- )

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

S. Demura, N. Ishida, Y. Fujisawa and H. Sakata, "Evaluation of Bi defect concentration in  $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiCh}_2$  by scanning tunneling microscopy" to be published in Physics Procedia.

S. Demura, "Evolution of Superconductivity and magnetism in  $\text{BiS}_2$ -based layered compounds", Nov. Supercond. Mat. vol. 2, 2299-3193 (2016) 査読有 doi: [10.1515/nsm-2016-0001](https://doi.org/10.1515/nsm-2016-0001). (Review article)

S. Demura, Y. Fujisawa, T. Machida, M. Nagao, Y. Takano and H. Sakata, "Change of the Surface Structure by F Doping in  $\text{BiS}_2$ -Based Superconductor  $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ", Physics Procedia Vol. 81, 49-52, (2016) 査読有 doi: [10.1016/j.phpro.2016.04.021](https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.04.021).

S. Demura, Y. Fujisawa, S. Otsuki, R. Ishio, Y. Takano and H. Sakata, "Enhancement of  $T_c$  in  $\text{BiS}_2$ -based superconductors  $\text{NdO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$  by substitution of Pb for Bi" Solid State Commun. vol. 223, 40-44 (2015) 査読有 doi: [10.1016/j.ssc.2015.09.002](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.09.002).

[学会発表](計 9 件)

S. Demura, N. Ishida, Y. Fujisawa and H. Sakata, "Observation of surface and electronic structure in  $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiSe}_2$  by scanning tunneling microscopy/spectroscopy", International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials, 2016年12月22日 研究開発法人物質・材料研究機構 千原地区(茨城県つくば市).

S. Demura, N. Ishida, Y. Fujisawa and H. Sakata, "Evaluation of Bi Defect concentration in  $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiCh}_2$  by Scanning Tunneling Microscopy", 29th International Superconductivity Symposium 2016, 2016年12月13日 東京フォーラム(東京都千代田区).

S. Demura, "Effect of partial substitution in  $\text{BiS}_2$ -based superconductors", Energy Materials and Nanotechnology on the Collaborative Conference on Crystal Growth 2016, 2016年9月9日 San Sebastian(Spain). <invited speaker>

S. Demura, N. Ishida, Y. Fujisawa and H. Sakata, "Evaluation of Bi Defects in  $\text{BiS}_2$ -based superconductors by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy", Spectroscopies in Novel Superconductors, 2016年6月19-24日 Stuttgart (Germany).

出村郷志, 藤澤唯太, 石田直樹, 富安悠人, 坂井優斗, 小野寺崇文, 坂田英明, "  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiCh}_2$  ( $\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$ ) の走査型トンネル顕微鏡/分光測定", 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月21日 東北学院大学(宮城県仙台市).

S. Demura, Y. Fujisawa, T. Machida, M. Nagao, Y. Takano and H. Sakata, "Surface structure of  $\text{BiS}_2$ -based superconductor  $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  observed by

Scanning Tunneling Microscopy”, 28th International Superconductivity Symposium 2015, 2015年11月18日タワーホール船堀(東京都江戸川区).

S. Demura, Y. Fujisawa, T. Machida, M. Nagao and H. Sakata, “Surface structure of BiS<sub>2</sub>-based superconductor CeO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> observed by scanning tunneling microscopy”, Materials and Mechanism on Superconductivity, 2015年8月24日 Geneva(Switzerland).

出村郷志, 石尾亮太, 大槻恵史, 藤澤唯太, 町田理, 坂田英明, “化学的压力を印加した BiS<sub>2</sub>系超伝導体 NdO<sub>0.7</sub>F<sub>0.3</sub>Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> の単結晶合成及び物性評価” 日本物理学会第69回年次大会, 2015年3月21日早稲田大学(東京都新宿区).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

出村 郷志 (DEMURA, Satoshi)

東京理科大学・理学部・物理学科・助教

研究者番号: 90734939