様　式　C－19、F－19－1、Z－19　（共通）

科研費
KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　２ 年　 ５ 月 ２６ 日現在

機関番号：３２６６５
研究種目：若手研究
研究期間：2018～2019
課題番号：１８Ｋ１３５０５

研究課題名（和文）バルク・ナノ測定から解き明かすBiCh2化合物の超周期構造と超伝導機構

研究課題名（英文）Elsidation of mechanism for supermodulation and superconductivity in BiCh2 compounds by bulk/nano measurements

研究代表者
出村　郷志（DEMURA, Satoshi）

日本大学・理工学部・助手

研究者番号：９０７３４９３９

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はBiCh2(Ch=S,Se)系化合物において発現する超周期構造と超伝導の相関性を調査し、両者の発現機構の解明を目指した。まず、LaO0.9F0.1BiSe2の走査型トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)測定から超周期構造の観測に成功した。これは超周期構造がパイエルス型の機構ではないという過去の結果を支持し、特殊な機構を持つ可能性が高いことを見出した。さらに、LaO0.5F0.5BiS2のBiの一部をSnで置換すると超伝導特性が向上することを見出した。この試料のSTS測定から、磁束量子観測に世界で初めて成功した。この試料の開発は、本系の超伝導発現機構の解明につながることが期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究では、BiCh2(Ch=S,Se)系化合物において発現する超周期構造と超伝導の相関性を調査した。BiCh2(Ch=S,Se)系化合物は現在世界的に注目されている物質である。今回の研究では、この物質において発現する超周期構造がパイエルス型の構造でなく、超伝導とも共存する可能性があることを明らかにした。また、本系で磁束量子観測も出来る試料の合成に世界で初めて成功した。そのため本研究の成果から、世界的に注目されている物質の超伝導機構の解明につながることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research, we investigated a relationship between superconductivity and supermodulation observed in BiCh2(Ch=S,Se) compounds and try to reveal mechanism of these phenomenon.At first,supermodulation was successfully observed in surface of LaO1-xFxBiSe2 (x=0.1) by scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM/STS) observation. This structure has similar features in previous STM/STS results for a sample with x=0.5. This result suggests that the mechanism of this structure is not explained by Peierls scenario.Furthermore,partial Sn substitution to LaO1-xFxBiS2 was found to enhance superconducting properties.By using this samples, the first observation of magnetic vortices in BiCh2 compounds was succeeded. This result expects to lead to the elucidation of the mechanism of the superconductivity in BiCh2 compounds.

研究分野：超伝導

キーワード：超伝導　BiCh2系超伝導　走査型トンネル顕微鏡　電荷密度波　超伝導ギャップ　磁束量子

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

１．研究開始当初の背景

層状 $BiCh_2$ 系化合物は物質設計性の高さや、高圧下での比較的高い超伝導転移温度（T_c）、低い熱伝導率に起因した高い熱電特性など、多彩な特性を発現しており、現在世界的に注目を浴びている物質群の一つである。その一つの $LaO_{1-x}F_xBiCh_2$ (Ch=S,Se)は、酸素の一部をフッ素へ置換することにより超伝導が発現し、x=0.5 で T_c が最大となる。

$LaO_{1-x}F_xBiCh_2$ (Ch=S,Se)では、x=0.5 （フッ素 50%置換）の置換量において Bi 正方格子の対角方向へ発達する√2 倍の超周期構造が理論的に予測されている。この超周期構造は、x=0.5 の置換量で(π,π)方向に形成される状態密度の高いフェルミ面のネスティングを起源とするパイエルス型の電荷密度波と提案された。申請者らは、$La(O,F)BiSe_2$ の単結晶表面の走査トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)測定から、（π,π)方向に超周期が発達することを発見した。しかし、発達方向が理論予測と一致しているものの、実験的に観測された周期は格子の 5 倍であり予測された√2 倍とは異なる。また、5 倍の周期に当たるネスティングがフェルミ面にないことから、我々の実験結果は超周期構造がパイエルス型ではないことを示唆している。そのため、超周期構造が“フェルミ面のネスティングによるパイエルス型”ではなく、他の新奇な機構により発達することが期待される。

超周期構造がパイエルス型でない場合、その発達に伴いフェルミ面近傍にギャップが形成されないため、超伝導に影響を与えない。一方で、T_c が最も高くなる x=0.5 の領域で超周期構造が発達する事実から、超周期構造と超伝導の間に何らかの相関が有ると考えられ、両者がお互いに発達するシナリオを考えなければならない。これは、通常競合するはずの超周期構造と共に発達する新奇な超伝導機構の可能性を示唆している。そこで本研究では、$BiCh_2$ 系化合物で発現する超周期構造と超伝導の関連性を調査し、両者の発現機構の解明を目指す。

２．研究の目的

本研究では、$BiCh_2$ 系化合物において発現する超周期構造とその近傍で発達する超伝導の相関性の研究を行い、両者の発現機構の解明を目指した。

３．研究の方法

本研究では、試料合成及びその基礎特性評価によりバルク特性の評価を行い、STM/STS 測定によりナノスケール測定を行った。試料は、真空封入した石英管中でのフラックス法により合成した。フラックスには、CsCl 単体の他、CsCl/KCl の混合フラックスを使用した。得られた試料は X 線回折測定及び電気抵抗率測定、磁化率測定により基礎特性を評価した。また、得られた一部の試料を用いて、STM/STS 測定によるナノスケールの局所構造及び電子状態評価を行った。この測定は、液体 He 温度の 4.2K 及び He ポンピングにより実現した 2.3K の温度での測定を行った。また、必要に応じて磁場中での STM/STS 測定も行った。

４．研究成果

本研究により得られた主な成果を以下に列挙する。このうち、（１）と（３）に関する内容に関して、日本物理学会及び Material Research Meeting 2019 にて招待講演を行った。また、（１）の超周期構造も含めた $BiCh_2$ 系で発達する秩序構造に関して、JPSJ の特集号にレビュー論文として出版した[S. Demura, JPSJ, **88**, 0411002(1-11)(2019)]。

（１）$LaO_{1-x}F_xBiSe_2$(x=0.1)の STM 測定による超周期構造の観測 [1]

これまでに $LaO_{1-x}F_xBiSe_2$ において、x＝0.5 の時に、格子の対角方向へ発達し、格子の約 5 倍の周期を持つ超周期構造の観測に成功している。その超周期構造は、フェルミ面に観測された周期に対応するネスティングベクトルがないことから、パイエルス型の電荷密度波（CDW）ではない可能性が高いことをこれまでに報告してきた。今回の研究では、フェルミ面の形状が変化する x＝0.1 の試料での STM 測定を行った。もしこの試料でも超周期構造が観測されれば、その構造はフェルミ面の形状によらず発達するという、過去の結果を強く支持する結果となる。まず、合成した単結晶試料表面の非占有側を反映する、正バイアスを印可して STM 測定を行った（図 1(a)）。その結果、Bi 原子が形成する正方格子や格子欠陥、ストリークの観測に成功した（図 1(a)）。この表面構造の特徴は、こ

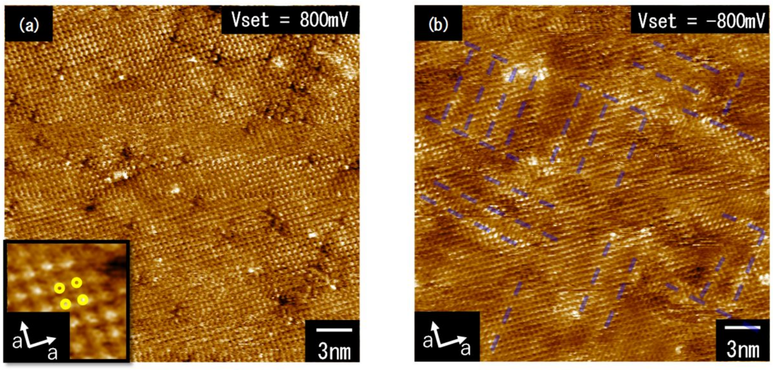

図 1　$LaO_{1-x}F_xBiSe_2$(x=0.1)の STM 測定結果。(a)非占有側を反映した STM 像。挿入図は、一部の拡大像。(b) 占有側を反映した STM 像。(a)では観測できなかった超周期構造（図中の点線）が観測できた。

れまでの報告と類似した結果である。次に、占有側を反映した負バイアスでの測定を来なったところ、空間的に周期が変調するが、格子の対角方向へ、格子の 3〜6 倍の周期を持つ超周期構造の観測に成功した（図 1(b)）[1]。フェルミ面の形状が変化しても、周期は異なるが類似した超周期構造が観測されていることから、パイエルス型の CDW ではないという過去の報告を強く支持する結果を得ることが出来た。この結果から、本系において発達する超周期構造は、特殊な機構を持つ可能性が高いことを見出した。また、超伝導特性はフッ素量の増加と共に向上し、x＝0.5 で最大となる傾向を示すため、超周期構造の発達によって超伝導は抑制されず、むしろ共存している可能性があることを見出した。今後は、超周期構造が抑制されると考えられる Bi サイトに Pb を置換した試料のバルクの測定から超伝導特性がどのように変化するか、それに伴い STM 測定から観測された超周期構造がどのように変化するかを観測する予定である。

（2）$NdO_{1-x}F_xBiS_2$ の Bi サイトへの Sb 置換効果 [2]

$NdO_{1-x}F_xBiS_2$ の Bi の一部を Pb へ数%程度置換することにより、超伝導特性が向上することをこれまでに報告してきた。このような微小量の置換で超伝導特性が向上する原因を調査するべく、Bi と同族の Sb を置換した試料の合成及びその超伝導特性の評価を行った。その結果、Sb 置換と共に、超伝導特性が抑制されていくことが分かった [2]。この結果は、過去に報告されている化学圧力の変化によって説明できることを見出した。一方で、Pb 置換試料でも同様の解析を行うと、化学圧力効果から説明できないことがわかったため、Pb 置換による超伝導特性の向上は、他の起源があることが示唆された。

（3）$LaO_{1-x}F_xBiS_2$ の Bi サイトへの置換効果 [3]

これまでに、x＝0.5 の試料に対し、Bi の一部を Pb に置換することにより、元々約 3K であった超伝導転移温度（T_c）が、約 9%の Pb 置換により、約 5K まで上昇することを見出している。Pb 置換のない試料は、過去の放射光 X 線回折測定の結果から、超周期構造が発達することがわかっている。そのため本系の STM 測定を行い、超周期構造が Pb 置換と共にどのように変化するのかを観測することにより、超周期構造と超伝導の相関性を調査することが可能である。しかしながら Pb 置換した試料の STM 測定を行ったところ、先行研究と同様の Bi 正方格子や Pb が置換されているサイトの観測に成功したが、測定が難しく、今回明瞭な超周期構造の観察に至らなかった。

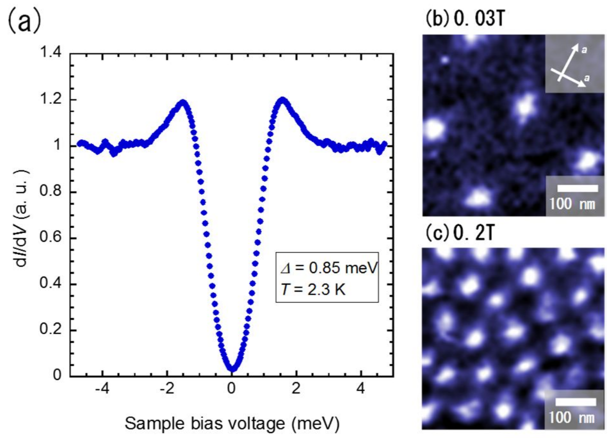

図 2　Sn 置換した $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ の STS 測定結果。(a)超伝導ギャップ測定の結果。(b、c) 磁場を 0.03T 及び 0.2T 印可して STS 測定結果。両方の画像とも、0 meV 付近の dI/dV 像である。

そこで、試料の質を変えるべく、Pb と同族元素である Sn を置換した単結晶試料の作製に取り組んだ。その結果、約 10%の置換量で、T_c〜5K まで上昇させることに成功した。そのため、東京工業大学との共同研究から、これまで 4K での測定を行っていた STM/STS 測定を約 2.3K でこの試料に対し行ったところ、超伝導ギャップの観測に成功した（図 2(a) 参照）。これまで本系では、試料のへき開の際に表面ギャップが開いてしまい、バルクの特性を反映した測定が難しかったが、本系ではバルク特性を反映した測定が可能であることを見出した。さらに、磁場を印可して測定を行ったところ、磁束量子に観測にも成功した（図 2(b, c) 参照）[3]。$BiCh_2$ 系化合物での磁束量子の観測は、世界初の結果である。今後は、この試料での超周期構造の観測を行い、超伝導と超周期構造の関連性を調査する予定である。

[1] N. Ishida, S. Demura* et al., J. Phys.: Conf. Ser. **1054**, 012001(1-4) (2018). * : Corresponding author
[2] S. Demurae, et al., Condens. Matter. **3**, 1(2018).
[3] S. Demura et al., to be submitted.

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計5件（うち査読付論文　5件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　5件）

1．著者名	4．巻
Satoshi Demura	88
2．論文標題	5．発行年
Ordered States Coexisting with Superconductivity in BiCh2 Materials	2019年
3．雑誌名	6．最初と最後の頁
J. Phys. Soc. Jpn.	041002-1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）	査読の有無
10.7566/JPSJ.88.041002	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている（また、その予定である）	－

1．著者名	4．巻
S. Demura, S. Otsuki, Y. Fujisawa, Y. Takano, and H. Sakata	3
2．論文標題	5．発行年
Single Crystal Growth and Superconducting Properties of Antimony-Substituted NdO0.7F0.3BiS2	2018年
3．雑誌名	6．最初と最後の頁
Condens. Matter.	1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）	査読の有無
10.3390/condmat3010001	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている（また、その予定である）	－

1．著者名	4．巻
N. Ishida, S. Demura, Y. Fujisawa, S. Ohta, K. Miyata and H. Sakata	1054
2．論文標題	5．発行年
Structural Modulation in LaO0.9F0.1BiSe2 Single Crystals Revealed by Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy	2018年
3．雑誌名	6．最初と最後の頁
J. Phys.: Conf. Ser.	012001-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）	査読の有無
10.1088/1742-6596/1054/1/012001	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている（また、その予定である）	－

1．著者名	4．巻
Y. Fujisawa, T. Iwasaki, D. Fujii, S. Ohta, J. Iwashita, T. Fujita, M. Nakata, K. Kishimoto, S. Demura, and H. Sakata	969
2．論文標題	5．発行年
Superposition of √13×√13 and 3×3 supermodulations in TaS2 probed by scanning tunneling microscopy	2018年
3．雑誌名	6．最初と最後の頁
J. Phys.: Conf. Ser.	012053-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）	査読の有無
10.1088/1742-6596/969/1/012053	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている（また、その予定である）	－

1．著者名 D. Fujii, T. Iwasaki, K. Akiyama, Y. Fujisawa, S. Demura and H. Sakata	4．巻 969
2．論文標題 Electronic statesof domain structure in 1T-TaS2-xSexobserved by STM/STS	5．発行年 2018年
3．雑誌名 J. Phys.: Conf. Ser.	6．最初と最後の頁 012041-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/969/1/012041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

〔学会発表〕　計33件（うち招待講演　2件／うち国際学会　13件）

1．発表者名 出村郷志，坂田英明，高野良紀
2．発表標題 走査型トンネル顕微鏡測定を用いたLa(O,F)Bise2における超周期構造の実空間観測
3．学会等名 第35回希土類討論会
4．発表年 2019年

1．発表者名 Satoshi Demura, Shotaro Shobu, Kazuki Miyata, Shin-ichi Kaneko, Satoshi Okuma, Hideaki Sakata
2．発表標題 Observation of Superconducting gap and vortices in BiCh2materials
3．学会等名 Spectroscopies in Novel Superconductors 2019（国際学会）
4．発表年 2019年

1．発表者名 出村郷志
2．発表標題 BiS2系超伝導体における超周期構造と超伝導状態の走査型トンネル顕微鏡/分光測定
3．学会等名 日本物理学会2019年秋季大会（招待講演）
4．発表年 2019年

１．発表者名
福井崇人，出村郷志，高瀬浩一，渡辺忠孝，高野良紀

２．発表標題
Pb置換したBiS系超伝導体La(O1-x,Fx)BiS2の合成と物性評価

３．学会等名
日本物理学会2019年秋季大会

４．発表年
2019年

１．発表者名
野口佳那子，菖蒲章太郎，出村郷志，野村温，坂田英明

２．発表標題
Sn置換したLa(OF)BiS2の超伝導特性

３．学会等名
日本物理学会2019年秋季大会

４．発表年
2019年

１．発表者名
Takahito Fukui, Satoshi Demura, Yoshiki Takano

２．発表標題
Synthesis and superconducting property evaluation of Pb-substituted BiS-based superconductor LaO1-xFxBiS2

３．学会等名
The 32th International Synposyum on Superconductivity（国際学会）

４．発表年
2019年

１．発表者名
S. Ohta, S. Kobayashi, A. Nomura, Y. Fujisawa, Satoshi Demura, H. Sakata

２．発表標題
Evaluation of the physical properties and the real space observation in 2H-TaS2synthesized with flux method

３．学会等名
The 32th International Synposyum on Superconductivity（国際学会）

４．発表年
2019年

１．発表者名 Satoshi Demura
２．発表標題 Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy Study in BiCh2 superconductors
３．学会等名 Materials Research Meeting 2019（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 S. Demura, N. Ishida, H. Sakata
２．発表標題 Supermodulation in BiCh2-based superconductor LaO1-xFxBiSe2 revealed by scanning tunneling microscopy /spectroscopy
３．学会等名 European Materials Research Society 2018 fall meeting（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 D. Fujii, Y. Fujisawa, K. Akiyama, T. Iwasaki, S. Demura, and H. Sakata
２．発表標題 STM and STS study on Se doped 1T-TaS2
３．学会等名 the 31th International Symposium on Superconductivity（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 S. Ohta, Y. Fujisawa, S. Demura, H. Sakata
２．発表標題 Microscopic Study of Domain Structure in Charge Density Wave States in 2H-TaS2-xSex
３．学会等名 the 31th International Symposium on Superconductivity（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名
K. Miyata, R. Ishio, S. Demura, H. Sakata

２．発表標題
Observation of microscopic electronic states in ZrTe3-xSex by STM/STS

３．学会等名
the 31th International Symposium on Superconductivity（国際学会）

４．発表年
2018年

１．発表者名
K. Mogami, K. Takahashi, S. Ohta, D. Fujii, S. Demura, H. Sakata

２．発表標題
Real Space Observation of Ag-Intercalated 2H-NbSe2 by Scanning Tunneling Microscopy

３．学会等名
the 31th International Symposium on Superconductivity

４．発表年
2018年

１．発表者名
K. Takahashi, K. Mogami, S. Ohta, Y. Sakai, D. Fujii, S. Demura, H. Sakata

２．発表標題
Reduction of Tc by Ag intercalation in 2H-NbSe2

３．学会等名
the 31th International Symposium on Superconductivity（国際学会）

４．発表年
2018年

１．発表者名
S. Shobu, S. Demura, H. Sakata

２．発表標題
Substitution effect in (La,Sr)O0.5F0.5Bi1-xPbxS2

３．学会等名
the 31th International Symposium on Superconductivity（国際学会）

４．発表年
2018年

1．発表者名
S. Doyama, Y. Sugai, S. Ohta, S. Demura, H. Sakata

2．発表標題
CDW state in misfit transition-metal dichalcogenide (MS)(TaS2) (M=Bi,Pb,Sb,Sn)

3．学会等名
the 31th International Symposium on Superconductivity（国際学会）

4．発表年
2018年

1．発表者名
S. Demura, N. Ishida, S. Ohta, and H. Sakata

2．発表標題
Observation of Supermodulation in LaO1-xFxBiSe2 by scanning tunneling microscopy /spectroscopy

3．学会等名
the 12th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity（国際学会）

4．発表年
2018年

1．発表者名
S. Ohta, Y. Fujisawa, S. Demura, and H. Sakata

2．発表標題
STM Observation of Charge Density Wave States in 2H-TaS1-xSex

3．学会等名
the 12th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity（国際学会）

4．発表年
2018年

1．発表者名
出村郷志，高野義彦，坂田英明

2．発表標題
高圧アニール法によって得られたLa(O,F)BiS2単結晶の物性評価

3．学会等名
日本物理学会2018年秋季大会

4．発表年
2018年

１．発表者名
出村郷志，石田直樹，宮田一輝，坂井優斗，藤澤唯太，坂田英明

２．発表標題
走査型トンネル顕微鏡測定を用いたLa(O,F)BiCh2(Ch=S，Se)における超周期構造の実空間観測

３．学会等名
日本物理学会第73回年次大会

４．発表年
2018年

１．発表者名
太田竣，藤澤唯太,出村郷志，坂田英明

２．発表標題
フラックス法により合成した2H-TaS2単結晶の評価とSTM/STS観察

３．学会等名
日本物理学会第74回年次大会（2019年）

４．発表年
2019年

１．発表者名
小林天，田中淳也，宮田一輝，太田竣，出村郷志，坂田英明

２．発表標題
高温成長させたZrTe3単結晶における抵抗異常

３．学会等名
日本物理学会第74回年次大会（2019年）

４．発表年
2019年

１．発表者名
出村郷志，宮田一輝，石尾亮太，坂田英明

２．発表標題
Se置換したZrTe3の走査トンネル顕微鏡観察II

３．学会等名
日本物理学会第74回年次大会（2019年）

４．発表年
2019年

１．発表者名
藤井大智，藤澤唯太，秋山健太，岩崎貴洋，出村郷志，坂田英明

２．発表標題
Se置換した1T-TaS2の走査トンネル顕微鏡による分域構造の研究

３．学会等名
日本物理学会2018年秋季大会

４．発表年
2018年

１．発表者名
菖蒲章太郎，出村郷志，坂田英明

２．発表標題
LaO0.5F0.5BiS2におけるLaおよびBiサイトの元素置換効果

３．学会等名
日本物理学会2018年秋季大会

４．発表年
2018年

１．発表者名
太田竣，藤澤唯太，出村郷志，坂田英明

２．発表標題
2H-TaS2-xSexにおけるCDWのSTMによる実空間観察II

３．学会等名
日本物理学会2018年秋季大会

４．発表年
2018年

１．発表者名
最上堅太，高橋好佑，太田竣，藤井大智，出村郷志，坂田英明

２．発表標題
Agをインターカレートした2H-NbSe2のSTMによる実空間観察

３．学会等名
日本物理学会2018年秋季大会

４．発表年
2018年

１．発表者名
堂山俊，菅井裕太，宮田一輝，太田竣，出村郷志，坂田英明

２．発表標題
ミスフィット層状化合物(MS)(TaS2)(M=Bi,Pb,Sb,Sn)のCDW

３．学会等名
日本物理学会2018年秋季大会

４．発表年
2018年

１．発表者名
高橋好佑，最上堅太，太田竣，坂井優斗，藤井大智，出村郷志，坂田英明

２．発表標題
Ag intercalation による遷移金属ダイカルコゲナイドの物性の制御

３．学会等名
日本物理学会2018年秋季大会

４．発表年
2018年

１．発表者名
宮田一輝，石尾亮太，出村郷志，坂田英明

２．発表標題
Se置換したZrTe3の走査トンネル顕微鏡観察

３．学会等名
日本物理学会2018年秋季大会

４．発表年
2018年

１．発表者名
藤澤孝，出村郷志，渡辺忠孝，高瀬浩一，高野良紀

２．発表標題
超伝導体Ca1-xRxFeAsF1-y (R = La, Pr)の物性評価

３．学会等名
日本物理学会2018年秋季大会

４．発表年
2018年

１．発表者名 太田峻，藤澤唯太，出村郷志，坂田英明
２．発表標題 2H-Ta2-xSexにおけるCDWのSTMによる実空間観察
３．学会等名 日本物理学会第73回年次大会
４．発表年 2018年

１．発表者名 石尾亮太，石田直樹，藤澤唯太，出村郷志，坂田英明
２．発表標題 ZrTe3-xSexにおけるSTM/STS測定II
３．学会等名 日本物理学会第73回年次大会
４．発表年 2018年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考