

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03691

研究課題名(和文) 複数モード光電子分光による新規BiS2系層状超伝導体の電子構造の研究

研究課題名(英文) Electronic structure of new BiS2 based layered superconductor studied by multi-mode photoemission spectroscopy

研究代表者

横谷 尚睦 (Yokoya, Takayoshi)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授

研究者番号：90311646

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：BiS2系超伝導体の超伝導機構の解明を目指し、複数のモードの光電子分光を有機的に用いてRE01-xFxBiS2 (RE=Rare Earth)を中心として電子状態を実験的に研究した。真空紫外線ARPESによりLa01-xFxBiS2(x=0.23,0.5)のフェルミ面とバンド構造を観測し超伝導転移温度とフェルミ準位上の状態密度との相関を示すとともに、超伝導と磁性の共存が報告されているCe01-xFxBiS2では、軟X線3d-4f共鳴光電子分光からCe4f電子が局在状態にあり伝導特性に主要な役割を果たしていないことを示すなど、本物質系の超伝導機構を理解するための基本的な電子構造の情報を得た。

研究成果の概要(英文)：We have performed photoemission spectroscopy with several modes of RE01-xFxBiS2 (RE=Rare Earth) in order to elucidate mechanism of superconductivity of BiS2 based layered superconductors. From the direct measurement of Fermi surface and band structure using ultraviolet ARPES on La01-xFxBiS2(x=0.23,0.5), we have elucidated close correlation between density of states at the Fermi level and Tc. From soft x-ray resonant photoemission spectroscopy of Ce01-xFxBiS2, where coexistence of superconductivity and magnetism has been reported, we have revealed that Ce 4f electrons do not play major role in the electron conduction. We also obtained other results. These results are crucial for understanding the mechanism of the superconductivity of BiS2 based layered superconductors

研究分野：光電子固体物性

キーワード：BiS系超伝導体 電子状態 光電子分光

1. 研究開始当初の背景

BiS₂系超伝導体 Bi₄O₄S₃、LaO_{1-x}F_xBiS₂ は 2012 年に首都大学東京の水口らにより発見された新規超伝導体である。超伝導転移温度 T_c の最高値は LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ における 10.6 K である。これらの超伝導体は、伝導層と考えられる BiS₂ 層と、ブロック層の SO₄Bi₄O₃ 層または La(O,F)層が c 軸方向に交互に積層した構造を持つ層状超伝導体であり、キャリアの導入は、SO₄Bi₄O₃ ではブロック層中の SO₄ の欠損、LaO_{1-x}F_xBiS₂ においては酸素原子のフッ素原子置換等で行なわれる。結晶構造のもう一つの特徴は、BiS₂ 層中の Bi 原子上において空間反転対称性が局所的に破れていることにある。

LaO_{1-x}F_xBiS₂ のバンド計算によると、母物質はバンド半導体であり、O の F 置換により BiS₂ 層に由来する Bi6p バンドに電子が導入され金属化/超伝導化する。フェルミ面形状は、低濃度側においてはゾーン境界に電子的フェルミ面を持ち、F 濃度 $x = 0.5$ 近傍において、フェルミ面トポロジーが変化し、ネストしたフェルミ面が実現する。ネスティングは電荷密度波 (CDW) やスピン密度波 (SDW) を誘起する。理論的には、CDW とフォノンを媒介とした超伝導の共存が提案される一方、電子相関効果がある程度強い場合にはネスティングがスピンや軌道揺らぎを誘起しこれが電子対を媒介するとの提案もある。また、重元素 Bi の強いスピン-軌道相互作用 (SOI) によりトリプレット超伝導の可能性も指摘されている。

F 置換による電子ドープ効果およびフェルミ準位 (E_F) 近傍の電子状態の Bi6p 的性格については、我々の LaO_{1-x}F_xBiS₂ 多結晶試料の光電子分光測定が実験的な証拠を与えた。フェルミ面形状については、LaO_{1-x}F_xBiS₂ の ARPES によりバンド計算から予想されるネスティングを示唆するフェルミ面を観測した。この結果は、低濃度側に対応するフェルミ面形状が報告されている NdO_{1-x}F_xBiS₂ の ARPES とは異なり、LaO_{1-x}F_xBiS₂ がネスティングと超伝導の関連を研究する最適な試料であることを示す。また、価電子帯のバンド分散が SOI を考慮したバンド計算と極めて良く一致することも見いだした。この結果は LaO_{1-x}F_xBiS₂ の電子構造を理解する上で一粒子近似が良い出発点であることを示すと同時に SOI の影響を考慮することの重要性を示す。

一方、ARPES の結果には結合エネルギー 0.4 eV 付近にバンド計算では現れない局在的なバンドが観測される。その見え方は実験条件やグループ間で異なるため我々は表面由来の (STM/STS で観測されたチェッカーボード型電荷秩序に対応する) 構造と考えているが、これを検証する必要がある。また、REO_{1-x}F_xBiS₂ (RE = Ce, Yb) では電子比熱係数の増強 (RE = Ce: 58.1, Yb: 30.1、参考 La: 2.5、単位は mJ/(K²mol))、

CeO_{1-x}F_xBiS₂ 多結晶試料においては F 置換による磁気転移の出現と Ce4f 電子状態変化、LaO_{1-x}F_xBiS₂ と Sr_{1-x}La_xOBiS₂ では電子相関の違いが報告されている。これらは、ブロック層の変化が伝導面にも影響を与えることを示唆しており、BiS₂ 系超伝導体の全体的な理解にはこの点の実験的解明も必要である。

2. 研究の目的

BiS₂ 系超伝導体の超伝導機構解明を目指して、複数のモードの光電子分光研究を行うことにより、以下の点を実験的に明らかにする。

- (1) ブロック層の元素置換が電子状態に与える影響
- (2) 電子状態の F 置換依存性、RE 依存性、波数依存性を実験的に明らかにする
- (3) 局在状態の起源の解明：表面またはバルク起源であることを実験的に検証
- (4) 超伝導ギャップ構造：提案されている超伝導対称性の検証

3. 研究の方法

測定試料は、研究協力者 (NIMS (高野)、山梨大 (長尾)、首都大 (水口) など) のグループから提供を受ける。

光電子分光実験は岡山大学のグループが行う。実験には、岡山大学の高分解能光電子分光装置、KEK PF BL28A、HiSOR BL5 の真空紫外線光電子分光装置、SPRING-8 BL25SU および KEK PF BL2A の軟 X 線光電子分光装置を用いる。超伝導ギャップ測定は、岡山大学の高分解能光電子分光装置、ドイツ放射光施設 (BESSY II) の低温・高分解能ビームラインの低温・高分解能光電子分光装置 (I³ ARPES ステーション) に課題申請を行う。

4. 研究成果

BiS₂ 系超伝導体の超伝導機構の解明を目指し、複数のモードの光電子分光を有機的に用いて REO_{1-x}F_xBiS₂ (RE=Rare Earth) を中心として常伝導・超伝導電子状態を実験的に研究した。以下に研究成果を述べる。

(1) LaO_{1-x}F_xBiS₂ ($x=0.23$) の真空紫外線 ARPES

LaO_{1-x}F_xBiS₂ ($x=0.23$) の真空紫外線 ARPES を行い、フェルミ面とバンド構造を観測した。 $x=0.5$ 試料のフェルミ面とバンド構造との比較から、 x の変化に伴い価電子帯全体は非リジッドバンド的に変化すること、フェルミ面の面積が変化することを見いだした。後者の結果は、LaO_{1-x}F_xBiS₂ においては T_c と E_F 上の状態密度との間に相関があることを示している。

一方、バンド計算では説明できない構造について、空間的 / 時間的な構造の歪みとの関連を考察した。

[2] REO_{1-x}F_xBiS₂ の真空紫外線 ARPES

REO_{1-x}F_xBiS₂ において REO 層が電子状態に与える影響を調べるために、RE=La, Ce, Pr の ARPES 実験を行いバンド構造およびフェルミ面形状の変化を直接観測した。その結果、バンド構造およびフェルミ面形状が RE に依存して変化することを見いだした。この結果は、REO ブロック層は BiS₂ 伝導層にキャリアを導入するだけでなく、伝導層の電子状態にも影響を与えていることを示す。

[3] CeO_{1-x}F_xBiS₂ の軟 X 線内殻光電子分光および軟 X 線 3d-4f 共鳴光電子分光

CeO_{1-x}F_xBiS₂ の 3d-4f 閾値をまたぐ光エネルギーにおいて共鳴光電子分光を行ったが、E_F 近傍の電子状態に顕著な共鳴増大は見いだされなかった。この結果は、Ce4f 電子は局在状態にあり伝導特性に主要な役割を果たしていないことを示す。

加えて、価電子帯を構成する Ce4f, O2p, S3p の部分状態密度の結合エネルギー位置の相対変化のフッ素濃度依存性を観測した。この結果を、他の測定手法で提案されている局所構造の変化と対応させて議論した。

[4] CeOBiS₂ の真空紫外線 ARPES 及び顕微 ARPES

半導体特性を示す母物質 CeOBiS₂ 試料で報告された超伝導の起源を調べるために ARPES 実験を行った。その結果、E_F 近傍の光電子強度は極めて低いものの、電子的フェルミ面が観測されることがわかった。この結果は、超伝導の報告とは矛盾せず、測定した CeOBiS₂ 単結晶試料では F ドープ量ゼロにもかかわらず何らかの理由により電子ドープされていることを示唆する。

更にこの起源を調べるために、顕微 ARPES 実験をローマ大学 Saini-早稲田大学溝川グループと共同で行い、試料表面上に部分的に金属的な部分が存在すること、金属の状態は構造上の欠陥付近に存在することを見出した。この結果は、構造と伝導性の関連を示唆する。

[5] LaOBiSSe の光電子分光及び EXAFS

BiS₂ 面内における化学圧力効果が伝導特性に与える影響のメカニズムを明らかにするために、S を Se で置換した LaOBiSSe の光電子分光及び EXAFS 研究を行い LaOBiS₂ と比較した。光電子分光では Se 置換によるバンドギャップの減少を観測したが、室温における金属伝導を説明するほどの変化ではなかった。EXAFS では Se 置換による構造不安定性解消を示唆する結果を得た。

[6] 関連物質の光電子分光及び EXAFS

BiS₂ 系超伝導体関連物質として、伝導面が類似した構造を持つ CsBi_{4-x}Pb_xTe₆ の電子状態および Pb 置換による電子状態変化を光電子分光により研究した。その結果、Pb 置換による構造変化により伝導面が平坦になり、加え

て BiTe 面に電子が供給されることを見出した。これらの変化が、Pb 置換によるバルク超伝導発現に関連していると考えられる。

これらの研究成果は、BiS₂ 系超伝導体の電子状態について新たな知見を与えるものである。現在までに多くの実験事実が蓄積され、その中には BiS₂ 系超伝導体为非従来型（フォノン以外を電子対媒介力とする）超伝導の可能性を示唆する結果もある。本研究結果は、BiS₂ 系超伝導体の超伝導機構を理解する上で必須の電子構造情報を与える。

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 8 件)

Metallc phase in stoichiometric CeOBiS₂ revealed by space-resolved ARPES, T. Sugimoto, E. Paris, T. Wakita, K. Terashima, T. Yokoya, A. Barinov, J. Kajitani, R. Higashinaka, T.D. Matsuda, Y. Aoki, T. Mizokawa, N.L. Saini, Scientific Reports 8, 2011 (2018). 査読有

DOI: 10.1038/s41598-018-20351-y

Evolution of Eu valence and superconductivity in layered Eu_{0.5}La_{0.5}FBiS_{2-x}Se_x system, Y. Mizuguchi, E. Paris, T. Wakita, G. Jinno, A. Puri, K. Terashima, B. Joseph, O. Miura, T. Yokoya, N.L. Saini, Physical Review B 95, 064515 (2017). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.064515

Ce 4f electronic states of CeO_{1-x}F_xBiS₂ studied by soft x-ray photoemission spectroscopy, T. Wakita, K. Terashima, T. Hamada, H. Fujiwara, M. Minohara, M. Kobayashi, K. Horiba, H. Kumigashira, G. Kutluk, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, S. Demura, H. Okazaki, Y. Takano, Y. Mizuguchi, O. Miura, K. Okada, Y. Muraoka, T. Yokoya, Physical Review B 95, 085109 (2017). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.085109

④ Determination of the local structure of CsBi_{4-x}Pb_xTe₆ (x=0, 0.5) by X-ray absorption spectroscopy, T. Wakita, E. Paris, M. Y. Hacisalihoglu, K. Terashima, H. Okazaki, O. Proux, I. Kieffer, E. Lahera, W. Del Net, L. Olivi, Y. Takano, Y. Muraoka, T. Yokoya, N.L. Saini, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 25136-25142 (2016). 査読有

DOI: 10.1039/c6cp04949d

⑤ Comparative ARPES studies of LaO_xF_{1-x}BiS₂ (x=0.23 and 0.46), K. Terashima,

T. Wakita, M. Sunagawa, H. Fujiwara, T. Nagayama, K. Ono, H. Kumigashira, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, H. Okazaki, Y. Takano, Y. Mizuguchi, H. Usui, K. Kuroki, Y. Muraoka, T. Yokoya, Journal of Physics Conference Series 683, 012002 (2016). 査読有

DOI: 10.1088/1742-6596/683/1/012002

〔学会発表〕(計 14 件)

① 矢野佑幸, 寺嶋健成, 脇田高德, 水口佳一, 村岡祐治, 横谷尚睦, 光電子分光を用いた $\text{LaOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.0, 1.0$) の電子状態の研究, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 23 日, 岩手大学上田キャンパス(岩手県・盛岡市)

② T. Wakita, K. Terashima, T. Hamada, H. Fujiwara, M. Minohara, M. Kobayashi, K. Horiba, H. Kumigashira, G. Kutluk, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, S. Demura, H. Okazaki, Y. Takano, Y. Mizuguchi, O. Miura, K. Okada, Y. Muraoka, and T. Yokoya, Ce 4f electronic states of $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ studied by soft x-ray photoemission spectroscopy, European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall meeting, 2017 年 9 月 19 日, Warsaw University of Technology (Warsaw, Poland)

③ □ T. Wakita, K. Terashima, Y. Muraoka, T. Yokoya, and N. L. Saini, Combined study of XAFS and PES for novel superconductors: local structure and electronic states of $\text{CsBi}_{4-x}\text{Pb}_x\text{Te}_6$ and $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, Physics and Chemistry of Superconductors and Thermoelectric Materials, 2017 年 9 月 14 日, Sapiens University of Rome (Rome, Italy)

④ T. Wakita, Determination of the local structure of $\text{CsBi}_{4-x}\text{Pb}_x\text{Te}_6$ ($x=0, 0.5$) by x-ray absorption spectroscopy, European Materials Research Society (E-MRS) 2016 Fall meeting(招待講演), 2016 年 09 月 19 日, Warsaw University of Technology (Warsaw, Poland)

⑤ □ 横谷尚睦, 新規超伝導体の電子状態研究と光電子分光, 平成 27 年度コミュニケーション事業「室温超伝導体を目指す物質調査」(招待講演), 2016 年 01 月 25 日, 蔵王センタープラザ(山形県・蔵王町)

⑥ 横谷尚睦, 角度分解光電子分光による新規超伝導の機構解明, 第 29 回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム JSR2016 (招待講演), 2016 年 01 月 11 日, 東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト(千葉県・柏市)

⑦ K. Terashima, ARPES study on La(O,F)BiS_2 using VUV and soft x-ray photons, TMU

International Symposium on “New Quantum Phases Emerging from Novel Crystal Structure”, 2015 年 09 月 24 日, Minami-Osawa Campus, Tokyo Metropolitan University (東京都・八王子市)

⑧ T. Yokoya, Electronic structure of BiS_2 -based superconductors studied by photoemission spectroscopies, TMU International Symposium on “New Quantum Phases Emerging, from Novel Crystal Structure” (招待講演) 2015 年 09 月 24, Minami-Osawa Campus, Tokyo Metropolitan University (東京都・八王子市)

⑨ 寺嶋健成, 脇田高德, 砂川正典, 藤原弘和, 濱田貴裕, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中功, 小野寛太, 組頭広志, 岡崎宏之, 高野義彦, 臼井秀知, 黒木和彦, 鈴木雄大, 村岡祐治, 横谷尚睦, Ln(O,F)BiS_2 におけるフェルミ面形状と化学圧力効果: 角度分解光電子分光, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 09 月 16 日, 関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

OKAYAMA UNIV. e-Bulletin

<http://www.okayama-u.ac.jp/user/kouhou/ebulletin/pdf/vol11.pdf>

大学が発行する外部向け電子研究広報誌 e-Bulletin (vol.11)の中で、Research Highlights の一つとして研究成果 (Electronic structure of optimally doped novel superconductor La(O,F)BiS_2) が紹介された。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横谷尚睦 (YOKOYA TAKAYOSHI)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授

研究者番号: 90311646

(2) 連携研究者

寺嶋健成 (TERASHIMA KENSEI)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・特任講師

研究者番号: 20551518

(3) 連携研究者

脇田高德 (WAKITA TAKANORI)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・特任講師

研究者番号: 10423279