

## 層状化合物超伝導体に電子が織りなす「鱗文様」

配布日時：2024年2月26日14時

NIMS（国立研究開発法人物質・材料研究機構）

東京理科大学

### 概要

1. NIMS\*と東京理科大学からなる研究チームは、層状化合物二セレン化ニオブ（ $\text{NbSe}_2$ ）が極低温で示す電子密度の周期パターンに、鱗（うろこ）文様のような互い違いの三角形構造が織り込まれていることを発見しました。さらにそれが約40年前に理論的に予言されまだ実証されていなかった構造であることを突き止めました。

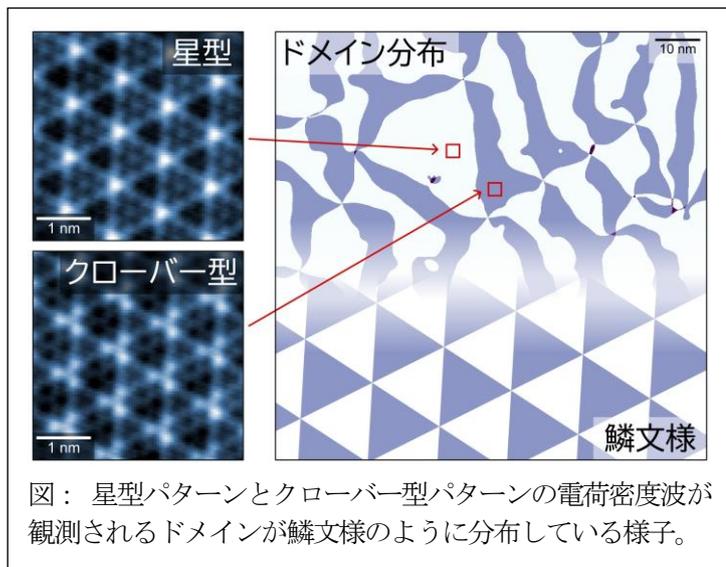
2.  $\text{NbSe}_2$ は超伝導性を示す層状化合物です。量子現象の基礎研究で頻繁に利用されるため、その極低温物性を正確に理解することは重要です。とくに、極低温で超伝導と電荷密度波（電子密度の周期的な濃淡）が共存する特徴があり、同居する2つの異なる状態がどのように相互作用しているか関心が集まっています。その解明のためには電荷密度波の構造を正確に知ることが基本です。これまでの研究では、 $\text{NbSe}_2$ の電荷密度波に星型のパターンが繰り返される領域とクローバー型のパターンが繰り返される領域とが混在する様子が観察されていました。しかし、これら2種類のパターンを数値的に正確に識別する手法が無かったために、分布の規則が分かっていませんでした。

3. 研究チームは、走査型トンネル顕微鏡という原子レベルの解像度で結晶表面を観察できる装置を使って、 $\text{NbSe}_2$ の電荷密度波の高解像度データを取得しました。このデータに対して、電荷密度波の波面と原子位置との間の「ずれ」に着目した数値処理を行うことで、星型のパターンとクローバー型のパターンの分布を曖昧さなく可視化することに成功しました。その結果、2種類のパターンがそれぞれ三角形の分域（ドメイン）を作っており、それらが互い違いに並んで、織物の柄でいう「鱗文様」のように敷き詰められていることがわかりました。このドメイン構造は、1980年代までに行われた理論研究で予想されていたものでしたが、今回、現実の物質でその存在が初めて実証されました。

4. 今回の成果は、 $\text{NbSe}_2$ や関連物質における電荷密度波の正確な理解につながり、高温超伝導体にも関係する電荷密度波と超伝導の関わりを紐解く手がかりとなると期待されます。また、これらの物質を基板や素材として利用する量子現象や量子材料の研究を基礎から支えます。

5. 本研究は、NIMS マテリアル基盤研究センターナノプローブグループ 吉澤俊介主任研究員、鷺坂恵介主幹研究員と、東京理科大学理学部第一部物理学科 坂田英明教授からなる研究チームによって行われました。

6. 本研究成果は、Physical Review Letters 誌の2024年2月2日発行号（Vol. 132, Issue 5）にて掲載されました（<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.132.056401>）。



図：星型パターンとクローバー型パターンの電荷密度波が観測されるドメインが鱗文様のよう分布している様子。

\* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

## 研究の背景

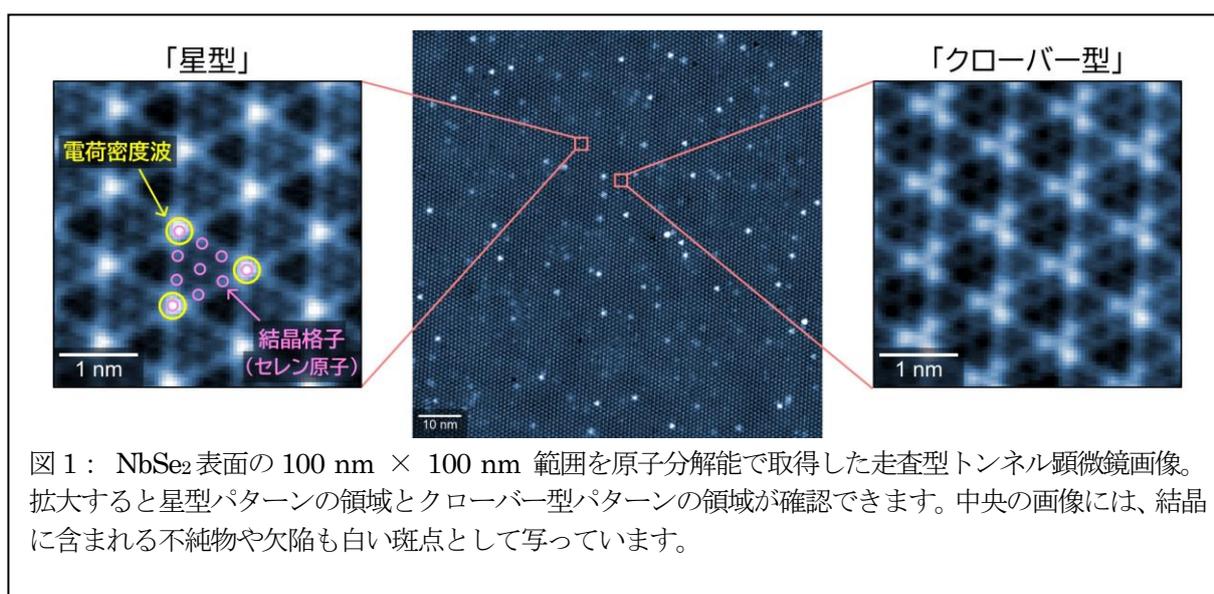
二セレン化ニオブ ( $\text{NbSe}_2$ ) は、遷移金属ダイカルコゲナイド<sup>(1)</sup>とよばれる層状化合物の一つで、超伝導体です。良好なへき開性（結晶がうすく剥がれる性質）をもつので薄膜化しやすく、超伝導が関与する量子現象を探索・検証するといった基礎研究で頻繁に利用されます。この物質の極低温における電子状態の正確な理解は、そのための基盤です。

$\text{NbSe}_2$ の重要な特徴として、約 30 ケルビン ( $-243^\circ\text{C}$ ) 以下で電荷密度波<sup>(2)</sup>とよばれる電子密度の周期的な濃淡が形成され、さらに約 7 ケルビン ( $-266^\circ\text{C}$ ) 以下で超伝導状態が発現し、電荷密度波と超伝導状態という 2 種類の異なる状態が共存するという性質があります。この性質自体は昔から知られていましたが、最近になって、 $\text{NbSe}_2$ の超伝導状態にも電荷密度波のような「濃淡」(対密度波<sup>(3)</sup>)が生じていることが発見され、両者の関係に一層の関心が集まっています。実は、 $\text{NbSe}_2$ のように電荷密度波が超伝導状態と同居しているケースは銅酸化物高温超伝導体などでも知られており、その特異な超伝導状態との関係が議論されています。このように電荷密度波と超伝導がどのように相互作用するかは、特定の超伝導物質の枠に留まらない重要な問題で、これを解明していくためには超伝導状態を調べることはもちろん、各物質で電荷密度波の構造を正確に知ることが基本となります。

そこで、走査型トンネル顕微鏡<sup>(4)</sup> (STM) という、原子レベルの空間分解能で結晶表面を観察できる装置が活躍します。STM を使って  $\text{NbSe}_2$  表面を観察すると、電荷密度波を周期的なパターンとして観察できます。これまでの STM による研究から、 $\text{NbSe}_2$ の電荷密度波には、星型のパターンが繰り返される領域とクローバー型のパターンが繰り返される領域とが混在していると報告されていました。ところが、これらのパターンの違いは見た目だけで識別されていたため、大きな画像データを正確に解析することができず、これら 2 種類の領域の分布を支配する規則については、はっきりと分かっていませんでした。

## 研究内容と成果

NIMS の吉澤俊介主任研究員と鷲坂恵介主幹研究員、東京理科大学の坂田英明教授からなる研究チームは、 $\text{NbSe}_2$ の電荷密度波を広範囲かつ原子レベルの空間分解能で観察し、そのデータをもとに電荷密度波のパターン変化を数値的に評価する解析手法を考案しました。その結果、星型とクローバー型の 2 種類のパターンが鱗文様のような互い違いの三角形分域 (ドメイン) を作っていることを発見しました。この成果は、約 40 年前に理論的に予想されていたドメイン構造を、実際の物質で初めて実証したものです。



研究チームは、まず、NIMS のマテリアル基盤研究センターで開発された極低温走査型トンネル顕微鏡を使って、NbSe<sub>2</sub>の電荷密度波を精細に観測することから始めました。NbSe<sub>2</sub>の単結晶を超高真空装置内でへき開することでセレン原子が並ぶ清浄な表面を露出させ、4.5 ケルビン (約-269°C) の極低温まで冷却し、100 nm×100 nm (1 nm (ナノメートル) は100 万分の1 mm) の視野を2048×2048 ピクセルの解像度で撮像しました (図1)。約9 万個のセレン原子の配列を1 枚の画像で観察できるほどの高解像度です。画像には原子像に加えて電荷密度波の周期的なパターンが、先行研究のとおり、星形のパターンが並ぶ領域とクローバー型の並ぶ領域として確認できました。

続いて、星型パターンの領域とクローバー型パターンの領域を構成する周期成分を、フーリエ変換という数学的処理を行って調べました。シミュレーションの結果、電荷密度波の波面がすべてセレン原子の位置 (基準) と一致したときに星型のパターン、波面がセレン原子の位置から決まった距離だけずれたときにクローバー型のパターンといったように、原子位置からのずれと観察されるパターンとの間に規則があることが判明しました。そこで、パターンの場所依存性を見ただ目で評価する従来法に代わり、この規則をもとに電荷密度波の2 種類のドメインを数値的に塗り分ける解析手法を考案しました。具体的には、高解像度の電荷密度波画像を数値的に処理して、電荷密度波の波面のずれを正確に抽出します。そして、その情報を先ほどの規則に当てはめれば、星型パターンのドメインとクローバー型パターンのドメインを曖昧さ無く判別できます。こうして2 種類のドメインを色分け表示してみると、一つひとつのドメインは、3 つの「頂点」と3 つの「辺」で囲まれた「三角形」をしており、2 種類のドメインが互い違いに並んで、織物の柄という鱗文様のように敷き詰められていることがわかりました (図2)。

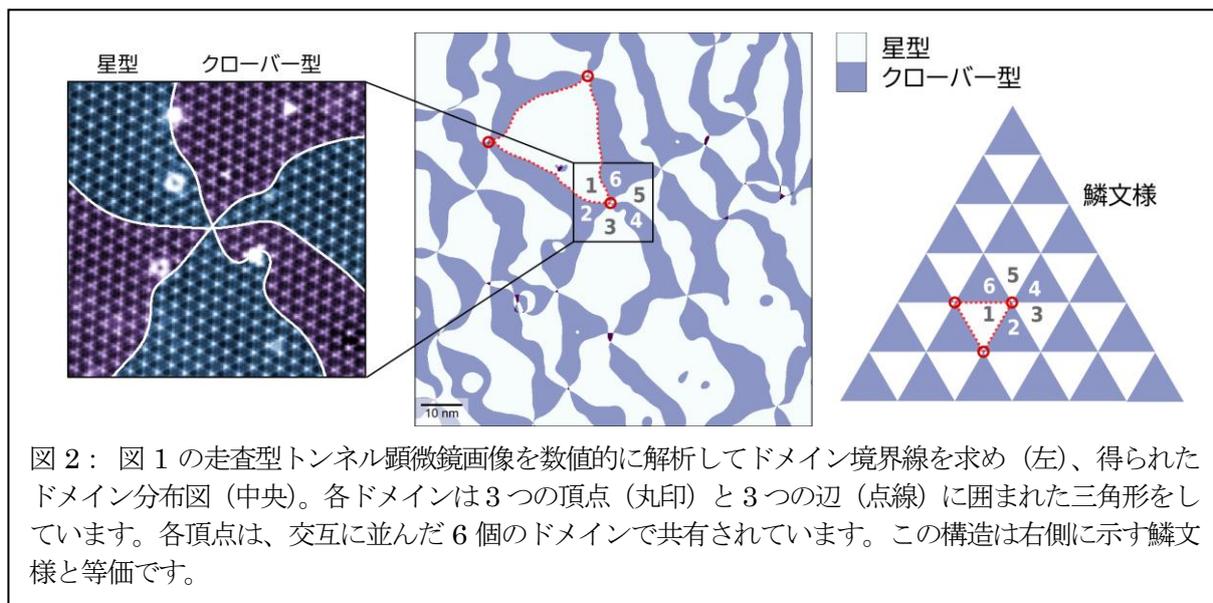


図2： 図1の走査型トンネル顕微鏡画像を数値的に解析してドメイン境界線を求め (左)、得られたドメイン分布図 (中央)。各ドメインは3つの頂点 (丸印) と3つの辺 (点線) に囲まれた三角形をしています。各頂点は、交互に並んだ6個のドメインで共有されています。この構造は右側に示す鱗文様と等価です。

この鱗文様の構造は、約40年前に中西一夫・斯波弘行両博士により、理論的に予想されていました。1970~80年代に電荷密度波状態を現象論<sup>6)</sup>で取り扱う理論研究が進展し、遷移金属ダイカルコゲナイドの結晶構造を考慮した理論モデルにおいて2種類の電荷密度波パターンが同程度に安定になる条件が満たされれば、本研究で得られたような鱗文様の出現が予想されていました。しかし、当時は電荷密度波を原子レベルの分解能で観察する手段はありませんでした。同じころ発明された走査型トンネル顕微鏡が、その後30年あまりかけて技術的に成熟して広範囲の高解像度測定が可能となり、今回研究チームが考案した解析手法が最後のピースとなって約40年越しで予想が実証されるに至りました。理論モデルの妥当性がミクロな観察から裏付けられたことで、今後NbSe<sub>2</sub>や関連物質の電荷密度波の理解が深まると考えられます。

## 今後の展開

電荷密度波を正確に捉える新しい解析手法を提案し、その結果を説明可能な理論と結びつけたことにより、NbSe<sub>2</sub>や関連物質における電荷密度波に関して実験と理論がより協調した研究が進むと期待されます。このことは、遷移金属ダイカルコゲナイドを基板や素材として利用する量子材料研究を基礎から支えることにもなります。また、今回の成果をもとにNbSe<sub>2</sub>で電荷密度波と超伝導状態がどのように作用しているかの解明が進めば、銅酸化物温超伝導体など他の超伝導体でも両者の関係を紐解いていく糸口となることが期待されます。

## 掲載論文

題目： Visualization of alternating triangular domains of charge density waves in 2H-NbSe<sub>2</sub> by scanning tunneling microscopy

著者： Shunsuke Yoshizawa, Keisuke Sagisaka, and Hideaki Sakata

雑誌： Physical Review Letters

掲載日時： 2024年1月29日（オンライン掲載：<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.132.056401>）

## 謝辞

本研究は、JSPS 科研費（課題番号 20H05277、21K18898、21H01817）の助成を受けて行われました。

## 用語解説

- (1) 遷移金属ダイカルコゲナイド： 遷移金属元素（ニオブ、モリブデンなど）とカルコゲン元素（セレン、硫黄など）が 1:2 の比で結合してできるシートが積層した層状化合物の総称。組成によって半導体、金属、超伝導体とさまざまな性質を示すことや、へき開性を生かして単層レベルまで薄膜化できることなどの特徴から、次世代電子材料として注目されています。
- (2) 電荷密度波： 低次元系（電子が動ける方向が二次元または一次元に制約されるような物質）に特徴的な現象で、元々の結晶格子より長周期で電子密度の周期的な濃淡が形成されるもの。
- (3) 対密度波： 超伝導状態は金属中の伝導電子が対を組んで凝縮することにより発現しますが、その電子対の密度に周期的な濃淡が形成された状態。
- (4) 走査型トンネル顕微鏡： 鋭く尖らせた金属製探針を試料表面に近付け、探針・試料間を流れる量子力学的トンネル電流を計測しながら探針を走査することで、試料表面の構造を原子レベルで観察できる手法。トンネル電流の大きさは電子密度にも依存するので、電荷密度波のように空間的に変化する電子状態の観察にも活用されます。
- (5) 現象論： 微視的な基本原理から導くのではなく、実験事実に合うように物理的なモデルを構築するという立場からの研究。ここではランダウ理論とよばれる理論的枠組みのことを指します。

## 本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

NIMS マテリアル基盤研究センター 先端解析分野 ナノプローブグループ

主任研究員 吉澤 俊介（よしざわ しゅんすけ）

E-mail: YOSHIZAWA.Shunsuke@nims.go.jp

TEL: 029-859-2126

URL: [https://samurai.nims.go.jp/profiles/yoshizawa\\_shunsuke](https://samurai.nims.go.jp/profiles/yoshizawa_shunsuke)

（報道・広報に関すること）

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1  
E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)  
TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

東京理科大学 経営企画部 広報課  
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3  
E-mail: [koho@admin.tus.ac.jp](mailto:koho@admin.tus.ac.jp)  
TEL: 03-5228-8107