

氏 名	李 亚军		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	理 学		
学位授与番号	博甲第	6 7 1 3	号
学位授与の日付	2 0 2 2 年 9 月 2 2 日		
学位授与の要件	自然科学研究科	学際基礎科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)	
学位論文の題目	Photoelectron holography study of BiS <sub>2</sub> -based superconductors (BiS <sub>2</sub> 系超伝導体の光電子ホログラフィー)		
論文審査委員	教授 池田 直	教授 岡田 耕三	准教授 村岡 祐治
<b>学位論文内容の要旨</b>			
<p>BiS<sub>2</sub>-based layered superconductor La(O,F)BiS<sub>2</sub>, discovered by Mizuguchi et al. in 2012, has drawn much attention due to the possible occurrence of exotic superconductivity.<sup>1)</sup> Superconductive critical transition temperature (<math>T_c</math>) changes as a function of carrier concentration, and the highest <math>T_c</math> under an ambient pressure of 10.6 K was achieved in the samples synthesized with annealing under high pressure.<sup>2)</sup> The crystal structure generating the high <math>T_c</math> superconductivity under ambient pressure is still a hot topic. Though the incorporation site of a F atom was anticipated from the systematic change of the lattice parameters, direct evidence of the F incorporation site has not been made. Recently, <math>T_c</math> of La(O,F)BiS<sub>2</sub> was reported to be enhanced with Pb and Sn doping, with an resistivity anomaly around 150 K for Pb doped one.<sup>3,4)</sup> In this doctor thesis, the author has clarified the incorporation sites and valence state of dopants, and revealed the local structure of La(O,F)BiS<sub>2</sub> superconductors, by using photoelectron holography (PEH). After explanation of the background of superconductivity and photoelectron holography in chapters 1 and 2, PEH studies of several La(O,F)BiS<sub>2</sub> superconductors are described.</p> <p>In chapter 3, the author directly provided the experimental evidence that Sn atoms are predominantly incorporated into the Bi sites for the first time and revealed that the Sn doping introduces hole carriers. The position of Bi was found to be more distorted due to the Sn doping. In chapter 4, the author provided that the experimental evidence that the F atoms are incorporated into the O sites and the dopant Pb atoms are predominantly incorporated into the Bi site. The valence of Pb is 2+ like and therefore Pb-doped is hole doping. Furthermore, the author found that the locations of atoms in the conducting Bi-S plane are more distorted below the resistivity anomaly. In addition, Pb doping suppresses the distortion of Bi and S atoms in the Bi-S plane. In chapter 5, the author confirmed that F atoms are incorporated into the O sites in LaO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2</sub> and PrO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2</sub> by using PEH, too. More importantly, the author proposed a new method to obtain simulated holograms by considering the effect of the surface termination of the crystal structure. In chapter 6, the author reported that the Se atoms preferentially occupy the S site in the Bi-S plane of La(O,F)BiS<sub>2</sub> and the in-plane disorder of the Se sites were suppressed in LaO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>BiSSe. These results provide experimental evidences for dopant occupancy sites and shed light into the related local structure of La(O,F)BiS<sub>2</sub> superconductors.</p>			
<p>[1] Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn. <b>88</b>, 041001 (2019). [2] K. Deguchi <i>et al.</i>, Europhys. Lett. <b>101</b>, 17004 (2013). [3] S. Demura <i>et al.</i>, submitted. [4] S. Otsuki <i>et al.</i>, Solid State Commun. <b>270</b>, 17 (2018).</p>			

## 論文審査結果の要旨

LI YAJUN 氏は博士論文において、 $\text{BiS}_2$ 系層状超伝導体の光電子ホログラフィー研究を述べている。研究対象の  $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$  はエキゾチック超伝導体候補物質と考えられている。その超伝導転移温度 ( $T_c$ ) は合成方法や元素置換、さらには圧力により変化するが、そのうち最高  $T_c$  を示す試料の構造特定は重要な課題である。光電子ホログラフィーは、着目した原子周辺の局所構造を調べることのできる実験手法であり、近年測定手法と解析手法が急速に発展している。現在までの局所構造解析は手法が限られていたが、光電子ホログラフィーは新たな手法として成功しつつある。

LI YAJUN 氏は博士論文の中で、光電子ホログラフィー解析手法の高度化に参加するとともに、その手法を複数の元素ドーピングを行った  $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$  に適用し、ドーパント位置や局所構造の解析結果を報告している。発表会では、博士論文の中から主として Sn ドープ  $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$  と Pb ドープ  $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$  の研究についての説明が行われた。 $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$  は Sn 原子または Pb 原子をドーピングすることにより、常圧合成の試料において  $T_c$  の上昇が報告されている。Sn ドープ  $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$  の光電子ホログラフィー結果から、ドーピングされた Sn 原子が Bi サイトを置換することを実験的に明らかにした。また、内殻光電子分光から Sn 原子が 2 価であることも明らかにした。これらの結果は Sn 原子がホールをドーピングすることを示しており、F 置換量だけではキャリア濃度が決まらないことを示した。Pb ドープ  $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$  の光電子ホログラフィー研究の結果からは、F 原子が O 原子を置換することおよび Pb 原子が Bi 原子を置換することを見出した。加えて、温度依存光電子ホログラフィー解析の結果から 100K-150K で観測される電気抵抗異常が結晶構造の乱れと関連していることを見出した。この変化は、低温における結晶構造の対称性低下と矛盾しない。一方、非ドーピング  $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$  試料の結果との比較から、電気抵抗異常を示す温度より高温側では、Pb ドープが構造の乱れを抑制している事を見出した。

これらの研究は、現在活発に研究の行われている  $\text{BiS}_2$  系超伝導体の研究に貢献するとともに、本手法を用いた層状物質の研究にも貢献するものと考えられる。また、申請者は、光電子ホログラフィー測定と解析を行い、それぞれの研究において重要な役割を担ったと判断された。

以上より、最終試験は合格と判断する。