

Study on Superconductivity and Impurity Effects of Bismuth Sulfide Superconductors $\text{LaO}_{1-x}\text{FxBi}_{1-y}\text{SbyS}_2$

その他（別言語等）のタイトル	硫化ビスマス超伝導体 $\text{LaO}_{1-x}\text{FxBi}_{1-y}\text{SbyS}_2$ における不純物効果と超伝導に関する研究
著者	WANG Ying
学位名	博士（工学）
学位の種別	課程博士
報告番号	甲第459号
研究科・専攻	工学専攻
学位授与年月日	2020-09-24
URL	http://doi.org/10.15118/00010339

氏 名 WANG YING (ワウ イ)

学位論文題目 Study on Superconductivity and Impurity Effects of Bismuth Sulfide Superconductors $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{Bi}_{1-y}\text{SbyS}_2$
(硫化ビスマス超伝導体 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{Bi}_{1-y}\text{SbyS}_2$ における不純物効果と超伝導に関する研究)

論文審査委員 主査 教授 桃野直樹
教授 高野英明
教授 戎修二

論文内容の要旨

近年、様々な新しい層状超伝導体 (SC) が発見され、注目されている。その一つに、2012年に発見された超伝導転移温度 $T_c = 8.6$ K の層状化合物 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ がある。この系は様々なバリエーションがあり、高圧下では、10K の T_c を持つ (Eu, Sr) $_3\text{F}_4\text{Bi}_2\text{S}_4$ が合成された。また、酸素のフッ素置換により、 $T_c = 2\text{--}10$ K の $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Yb}$) 化合物も見つかった。さらに、S を Se に置き換えた $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiCh}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) も超伝導を示すことが報告された。ドーパされた Se は、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiCh}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) の面内 S サイトを優先的に占有し、最大 $T_c = 4$ K となる。これらの化合物は、伝導を担う BiS_2 層と BiS_2 層に電子を供給するブロッキング層 (LaO/F) が交互に積層した特徴的な構造を有する。この層状結晶構造は、興味深いことに、高温 (高 T_c) 銅酸化物および Fe ベースの超伝導体と類似している。 BiS_2 超伝導体の超伝導のメカニズムは未だ不明のままであり、銅酸化物や Fe 系超伝導体とは異なるメカニズムと考えられている。

超伝導発現メカニズムの起源を反映するものとして、超伝導ギャップの対称性がある。La および Nd ベースの BiS_2 超伝導体における磁気侵入長と熱伝導率の測定から s 波超伝導ギャップが報告されている。一方、磁場侵入長測定 (TF- μ SR) から SC ギャップは異方的な s 波と、 s_{++} 波で実験結果を良く表すことができると報告されている。そして角度分解光電子分光 (ARPES) 実験からは、超伝導ギャップの大きな異方性が報告され、超伝導ギャップにノードが存在する可能性が示唆されている。また、トンネル分光実験からは、超伝導ギャップの対称性が従来とは異なるものであることが報告されている。このように、 BiS_2 系超伝導体の超伝導ギャップの対称性についてはまだ議論がつづいており、その解明はこの系の超伝導発現メカニズムを解明する上で急務となっている。

BiS_2 系超伝導体の中でも、特に $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 化合物は系統的にキャリア数を変化させることができることから、これまで集中的に研究されてきた。本研究では、 LaO_{1-x}

$x\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体の超伝導ギャップ対称性と超伝導性を明らかにする目的で、XRD、比熱、電気抵抗率、磁化率測定を通じて、層状超伝導体 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{Bi}_{1-y}\text{Sb}_y\text{S}_2$ に対するSb置換の影響を調べた。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($x = 0.5, 0.4$) および $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}_{1-y}\text{Sb}_y\text{S}_2$ ($y = 0-0.20$) の単結晶試料は、大気圧下でフラックス法により作製された。得られた $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($x = 0.5, 0.4$) 単結晶はどれもバルクの超伝導性を示し、その T_c は $x = 0.5$ で約2.5 K、 $x = 0.4$ ではわずかに抑制され、約2.4 Kであった。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($x = 0.5$) の電子比熱 C_e は、異方的な単一ギャップまたは2ギャップの s 波超伝導によってよく理解できるものであった。 $x = 0.4$ の場合、特に2ギャップ効果が顕著であった。また、非磁性不純物としてSbを添加した $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}_{1-y}\text{Sb}_y\text{S}_2$ では、 $T \ll T_c$ での C_e/T が少量のSb置換によってほとんど回復しなかった。この結果は $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の超伝導が s -波であることを意味する。さらに、比熱の温度依存性、電気抵抗率、磁化率測定から決めた T_c はSbドーピングによって抑制されるが、これはSb不純物による対破壊効果というよりは、キャリアの弱局在によって電子相関が強まったためと考えられる。以上の結果より、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の超伝導はフルギャップの s 波超伝導であると結論した。

ABSTRACT

Recently, significant discoveries have been made in the use of layered materials in novel superconducting (SC) materials. In 2012, superconductivity was discovered in the layered compound $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ with SC transition temperature $T_c = 8.6$ K. Later, $(\text{Eu}, \text{Sr})_3\text{F}_4\text{Bi}_2\text{S}_4$ was synthesized under high pressure with $T_c = 10$ K. Superconductivity was also discovered in $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Yb}$) compounds with $T_c = 2-10$ K through fluorine substitution for oxygen. Further, S can be substituted by Se, and the doped Se preferentially occupies the in-plane S site in $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiCh}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) with maximum $T_c = 4$ K. In particular, the superconductivity of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ compounds has been studied intensively. These compounds have a characteristic structure with an alternate stacking of SC BiS_2 layers and blocking layers (LaO/F) that supply electrons to the BiS_2 layers. The layered crystal structure is analogous to those of high-temperature (high- T_c) cuprate and Fe-based superconductors. However, the mechanism underlying the superconductivity of BiS_2 superconductors, which still remains unclear, is considered to be different from those of cuprate and Fe-based superconductors.

The symmetry of the SC gap is well known to reflect the origin of the SC mechanism. Magnetic penetration depth measurements and thermal conductivity measurements for La- and Nd-based BiS_2 superconductors have shown a full gap with an s -wave. However, transverse-field muon spin relaxation (TF- μSR) measurements have proposed that the SC gap is well described by two-gap $s + s$ -wave model and anisotropic s -wave model. Soon after that, angle-resolved photoemission

spectroscopy (ARPES) measurements indicated a large SC gap anisotropy and suggested the existence of accidental nodes in nodal *s*-wave symmetry. Recently, point contact spectroscopy measurements have suggested that the gap symmetry is an unconventional pairing symmetry. Thus, the SC gap symmetry of BiS₂-based superconductors remains controversial.

In this work, we investigated the SC gap symmetry and bulk nature of superconductivity in LaO_{1-x}F_xBiS₂ superconductors, and the effect of Sb substitution on the layered superconductor LaO_{1-x}F_xBi_{1-y}Sb_yS₂ through XRD, specific heat, electrical resistivity, and magnetic susceptibility measurements. LaO_{1-x}F_xBiS₂ ($x = 0.5, 0.4$) and LaO_{0.5}F_{0.5}Bi_{1-y}Sb_yS₂ ($y = 0-0.20$) were synthesized using the flux method under ambient pressure. LaO_{1-x}F_xBiS₂ ($x = 0.5, 0.4$) show bulk nature of superconductivity, although T_c is slightly suppressed, and its transition is broad for $x = 0.4$. The electronic specific heat C_e of LaO_{1-x}F_xBiS₂ ($x = 0.5$) below $\sim T_c$ can be explained by *s*-wave superconductivity with either an anisotropic single gap or two gaps. The two-gap effect is more dominant for $x = 0.4$. The C_e/T at $T \ll T_c$ in LaO_{0.5}F_{0.5}Bi_{1-y}Sb_yS₂ below $y = 0.06$ is hardly recovered by Sb substitution, indicating that the superconductivity is robust against the pair-breaking due to non-magnetic impurities, as expected in the fully gapped *s*-wave superconductivity. T_c is suppressed by the Sb-doping in both the specific heat and the electrical resistivity and magnetic susceptibility measurements. The slight decrease in T_c in Sb-doped samples can be ascribed to the enhancement of electron correlations due to the weak localization of carriers. Based on these experimental results, we conclude that LaO_{1-x}F_xBiS₂ compound shows a fully gapped *s*-wave superconductivity.

論文審査結果の要旨

近年発見された層状ビスマス系硫化物超伝導体 (BiS系SC) は、超伝導転移温度 (T_c) が圧力印加により 5 倍程度まで上昇することから、その超伝導発現機構が注目されている。超伝導発現機構を調べる上で、超伝導ギャップの対称性を明らかにすることは避けて通れない。これまでに、熱伝導率や磁場中比熱、磁場侵入長などの測定からフェルミ面全体にギャップが発達したS波の超伝導ギャップ (フルギャップS波) が報告されてきた。一方、角度分解光電子分光やポイントコンタクト型トンネル分光などの実験からは、フェルミ面の一部で超伝導ギャップがゼロとなるノード超伝導ギャップの可能性が報告されている。現在、この系の超伝導ギャップの対称性を明らかにするために、新たな切り口からの研究が求められている。申請者は、この新たな切り口として超伝導に対する不純物効果に注目し、BiS系SCに少

量の非磁性不純物を添加した単結晶を作製し、その低温電子比熱から超伝導ギャップの対称性について調べた。ただし、この系は超伝導に対する化学圧力効果が非常に大きいため、超伝導に対する不純物効果を調べる際には、不純物添加による化学圧力効果を取り除く必要があり、純粋な不純物効果を調べることは難しい。そこで申請者は化学圧力効果の尺度である面内圧力係数がアンチモン (**Sb**) 添加の場合に非常に小さくなることに注目し、**Sb**を不純物としてBiサイトの一部に添加した単結晶試料の作製とそれらの低温電子比熱測定を行った。その結果、**T_c**以下の電子比熱が不純物添加によってほとんど影響されないことが明らかとなった。ノーダル超伝導ギャップの場合、**Sb**のような非磁性不純物を添加すると、フェルミレベル付近の状態密度が変化し、**T_c**以下の電子比熱は大きく変化すると考えられる。**Sb**不純物を添加しても電子比熱が変わらないという申請者の実験結果は、この系の超伝導ギャップがノードのないフルギャップS波であることを意味する。さらに、不純物を添加していない試料の電子比熱の温度依存性もあわせて考察し、この系の超伝導ギャップが単一ギャップのフルギャップS波、あるいは、2バンド・2ギャップのフルギャップS波のいずれかであると結論した。これらの結果は物理学会全国大会や国際会議 (M2S)、国際ワークショップで発表すると共に、査読付き英語論文として専門誌に発表済みである。以上より、申請者の論文を博士学位論文として合格と判定した。