

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	WU SHILONG
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
Spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy studies of Ln(O,F)BiS ₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) superconductors (スピンおよび角度分解光電子分光による Ln(O,F)BiS ₂ (Ln=La,Ce, Pr, Nd) 超伝導体の研究)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	奥田 太一 (放射光科学研究センター)	
審査委員	教 授	木村 昭夫	
審査委員	教 授	島田 賢也 (放射光科学研究センター)	
審査委員	教 授	鬼丸 孝博 (大学院先端物質科学研究科)	
<p>〔論文審査の要旨〕 スピン軌道相互作用と空間反転対称性の破れに起因するスピン偏極電子状態は、ラシュバ効果やドレッセルハウス効果と呼ばれ、電界スピントランジスタなど次世代スピントロニクスへの応用が期待されることから盛んに研究が行われている。例えば理想的な二次元電子ガスに近い Au(111)のショックレー表面電子状態では、表面における空間反転対称性の破れにより生じるポテンシャル勾配と金原子の強いスピン軌道相互作用により、自由電子的なパラボリックバンドが波数方向にシフトしたラシュバスピン分裂バンドが現れる。このラシュバ効果により生じるスピンはフェルミ面 (または等エネルギー面) の接線方向に配向し、ヘリカルなスピントクスチャを形成する。また GaAs などの極性物質では三次元的なバルク電子状態においてもスピン分裂バンドが生じることが知られており、ドレッセルハウス効果と呼ばれる。ドレッセルハウス効果の場合には結晶の対称性や固体内の結晶場の方向によりヘリカル構造とは異なる複雑なスピントクスチャが生じ得る。</p> <p>以上のように、これらの効果の出現にはスピン軌道相互作用に加え、結晶構造の全体的な空間反転対称性の破れが必要であると考えられてきたが、スピン軌道相互作用は局所的な作用であることから局所的な構造反転対称性の破れがあれば局所的なスピン偏極状態 (局所ラシュバや局所ドレッセルハウス効果) が現れる可能性があることが Zhang らによって 2014 年に理論的に指摘された。</p> <p>本研究で取り上げた La(O,F)BiS₂ は、2012 年に発見された新しい層状の超伝導物質で、この現象が生じる候補物質として Zhang らが提案した物質の一つである。超伝導を発現する 2 枚の BiS₂ 層がバッファー層である La(O,F)層を挟んだサンドイッチ構造をしており、結晶全体としては中心対称性を持つが、各 BiS₂ 層は結晶構造の反転対称性が破れており、局所ラシュバ (局所ドレッセルハウス) 効果が生じる可能性が指摘されていた。しかし、局所構造にスピン偏極状態が存在していても隣り合うスピン偏極状態のスピンが相殺し合うために実験的な検証は難しくこれまで報告されていなかった。また、La(O,F)BiS₂ の La 元素を異なる希土類元素 (Ce, Pr, Nd) に置換した系でも超伝導が生じることが確認されており、超伝導転移温度 (T_c) は希土類元素の 4f 電子数に比例して定性的に高くなることが知られている。さらにバッファーレイヤーの酸素をフッ素に置換し、電子ドーピング量を変</p>			

化させることでも T_c が変化することが知られている。このような背景のもと、本論文の著者は光電子分光測定の高表面感度と広島大学放射光科学研究センターで開発された高いスピン感度を持つスピン分解光電子分光装置を利用することにより局所スピン偏極状態を実験的に観測し、その希土類元素依存性および電子ドーピング量依存性についても知見を得ることを試みた。

著者は、まず $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{BiS}_2$ ($x=0.45$) の試料について放射光を用いた詳細なスピン角度分解光電子分光実験を行った。その結果、先行研究の角度分解光電子分光実験で報告されていた X 点回りの長方形のフェルミ面を観測した。そしてそのフェルミ面を形成している主に BiS_2 層に局在するバンドが明瞭にスピン偏極していることを発見した。さらにフェルミ面のスピントクスチャはヘリカル構造をしており、ラシュバ型スピントクスチャをしていることが分かった。しかし、前述の Zhang らの理論計算ではスピントクスチャはヘリカル構造ではなく、ドレッセルハウスのスピントクスチャであることが予想されていた。そこで著者はさらに細かなステップで異なる波数点でのスピンを観測した結果、フェルミレベル近傍から BiS_2 バンドの底に近づくに従いスピン偏極度の反転が観測され、バンドの底付近では理論に矛盾しないドレッセルハウスのスピントクスチャになっていることを発見した。

続いて著者は、このスピン構造の希土類元素依存性、電子ドーピング量依存性を調査するため La を Ce, Pr, Nd に置換した試料、O の F 置換量を変えた試料の測定を行った。その結果、全ての試料においてスピン偏極状態が存在することを観測した。しかし、そのスピントクスチャは Pr 系の試料の F 置換量が $x=0.13$ のものではドレッセルハウス型、 $x=0.23$ ではラシュバ型になっていることがわかった。一方 Ce 系では F 置換量が大い $x=0.29$ のものでもラシュバ型ではなくドレッセルハウス型になっていることが観測された。次にフェルミ面の形状に注目すると、Pr 系では $x=0.13$ の試料のフェルミ面は楕円形であるが、 $x=0.23$ の試料では $\text{La}(x=0.45)$ で観測された長方形に近いフェルミ面をしており、Ce 系では $x=0.29$ でも楕円形のフェルミ面が観測されていることが分かった。フェルミ面の形状やスピントクスチャが超伝導転移温度とどのように相関しているのかを明らかにすることは今後の課題であるが、本研究によって、フェルミ面の形状とスピントクスチャに相関がある可能性を示唆する結果が得られた。

以上のように本論文の著者は、局所ラシュバ・局所ドレッセルハウス効果の実験的検証を行い、新奇超伝導物質である $\text{Ln}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ (Ln: La, Ce, Pr, Nd) にスピン偏極電子状態が存在することを初めて発見した。本研究により超伝導を担う BiS_2 層の電子がスピン偏極していることが明らかとなったことは、本物質の超伝導発現機構を探る上でも重要である。また、結晶全体としては空間反転対称性が保たれている物質でも局所的な結晶構造に対称性の破れがあればスピン偏極電子状態が生じ得ることが実験的に証明されたことは、スピントロニクス材料の候補物質の幅を大きく広げる成果である。さらにこのスピン偏極状態は、表面ではなく層状物質の界面に存在し、外界から保護されたスピン偏極電子状態であることも応用上意味がある。

本論文の研究成果は、指導教員を含む複数の研究者との共同研究によるものであるが、研究の全段階において著者の主体的・中心的な寄与が認められる。

以上のことより、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

“Direct observation of hidden local Rashba spin polarization in centrosymmetric superconductor $\text{LaO}_{0.55}\text{F}_{0.45}\text{BiS}_2$ ”. Shi-Long Wu, Kazuki Sumida, Koji Miyamoto, Kazuaki Taguchi, Tomoki Yoshikawa, Akio Kimura, Yoshifumi Ueda, Masashi Arita, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka and Taichi Okuda. *Nature Communications* **8**, 1919 (2017).

参考論文

“Topological Dirac semimetal phase in the iron-based superconductor $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se})$ ”, Peng Zhang, Zhijun Wang, Yukiaki Ishida, Yoshimitsu Kohama, Xianxin Wu, Koichiro Yaji, Yue Sun, Cedric Bareille, Kenta Kuroda, Takeshi Kondo, Kozo Okazaki, Koichi Kindo, Taichi Okuda, Koji Miyamoto, Shilong Wu, Hong Ding, G. D. Gu, Tsuyoshi Tamegai, Ronny Thomale, Takuto Kawakami, Masatoshi Sato, and Shik Shin, *Nat. Phys.* accepted.

“Experimental observation of node-line-like surface states in LaBi ”, Baojie Feng, Jin Cao, Meng Yang, Ya Feng, Shilong Wu, Botao Fu, Masashi Arita, Koji Miyamoto, Shaolong He, Kenya Shimada, Youguo Shi, Taichi Okuda, and Yugui Yao, *Physical Review B* **97** 155153 (2018).

“Experimental realization of two-dimensional Dirac nodal line fermions in monolayer Cu_2Si ”. Baojie Feng, Botao Fu, Shusuke Kasamatsu, Suguru Ito, Peng Cheng, Shilong Wu, Sanjoy K. Mahatha, Polina Sheverdyaeva, Paolo Moras, Masashi Arita, Osamu Sugino, Tai-Chang Chiang, Kenya Shimada, Koji Miyamoto, Taichi Okuda, Kehui Wu, Lan Chen, Yugui Yao & Iwao Matsuda. *Nature Communications* **8** 1007 (2017).

“High quality atomically thin PtSe_2 films grown by molecular beam epitaxy”. Mingzhe Yan, Eryin Wang, Xue Zhou, Guangqi Zhang, Hongyun Zhang, Kenan Zhang, Wei Yao, Nianpeng Lu, Shuzhen Yang, Shilong Wu, Tomoki Yoshikawa, Koji Miyamoto, Taichi Okuda, Yang Wu, Pu Yu, Wenhui Duan and Shuyun Zhou, *2D Materials* **4** 045015 (2017).

“Synthesis and physical property characterization of LaOBiSe_2 and $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ superconductor”. S. L. Wu, Z. A. Sun, F. K. Chiang, C. Ma, H. F. Tian, R. X. Zhang, B. Zhang, J. Q. Li, and H. X. Yang. *Solid State Communications*. **205** 14 (2015).

“Quasi-two-dimensional superconductivity in $\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ thin films and electric-field modulation of superconducting transition”. Zhu Lin, Chenguang Mei, Linlin Wei, Zhangao Sun, Shilong Wu, Haoliang Huang, Shu Zhang, Chang Liu, Yang Feng, Huanfang Tian, Huaixin Yang, Jianqi Li, Yayu Wang, Guangming Zhang, Yalin Lu and Yonggang Zhao, *Scientific Report* **5** 14133 (2015).

“Superconductivity in the orthorhombic phase of thermoelectric $\text{CsPb}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Te}_6$ with $0.3 \leq x \leq 1.0$ ”. R.X. Zhang, H.X. Yang, H.F. Tian, G.F. Chen, S.L. Wu, L.L. Wei, J.Q. Li. *Journal of Solid State Chemistry* **232** 50 (2015).