

Pb 置換した BiS₂ 系超伝導体 La(O,F)BiS₂ の合成と物性評価Synthesis and superconducting property evaluation of Pb-substituted BiS₂-based superconductor La(O,F)BiS₂

○福井崇人, 出村郷志, 高野良樹

* Takahito Fukui, Satoshi Demura, Yosiki Takano

BiS₂-based superconductor LaO_{1-x}F_xBiS₂ has a layered crystal structure composed of electron supply layers of La(O,F) layers and conductive layers of two BiS₂ layers. Although superconductivity does not appear in LaOBiS₂, it shows superconductivity about 3K by replacing a part of O ions with F ions. In addition, the superconducting transition temperature of LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ increases by replacing a part of Bi ions with Pb ions, which is called as Pb substitution effect. [1] While the Pb substitution effect is confirmed in LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂, it has not been known whether the same effect occurs in LaO_{1-x}F_xBiS₂ with various fluorine contents. Here, we investigated the Pb substitution effect for LaO_{1-x}F_xBiS₂. Polycrystalline samples of LaO_{1-x}F_xBiS₂ (x=0.3) were prepared by solid state reaction in evacuated quartz tube. The superconducting properties for the obtained samples were evaluated from X-ray diffraction, electrical resistivity. In this presentation, we will discuss the effect of Pb substitution for the superconducting properties in LaO_{1-x}F_xBiS₂ while comparing those of LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂.

1. はじめに

BiS₂ 系超伝導体は層状物質であり、超伝導層である BiS₂ 層と電荷供給層が交互に積層した構造をとる。その一つの LaOFBiS₂ は、電荷供給層である LaO 層と超伝導層である 2 枚の BiS₂ 層で構成されている。この物質は元々半導体であり、O の一部を F に置換することにより T_c が約 3K の超伝導を示す。また本系は、イオン半径の異なる元素の置換による構造の変化に超伝導特性が敏感であり、LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ に対し Bi イオンよりもイオン半径の大きい Pb イオンで置換することにより超伝導転移温度が少量の置換量で大きく変化することがわかっている[1]。一方で、他のフッ素濃度を有する試料で同様の効果が得られるかはわかっていない。そこで我々は、先行研究とは異なる F 置換量の LaO_{1-x}F_xBiS₂ に対する Pb 置換が特性にもたらす影響について調査した。今回は特に x=0.3 の試料合成及びその評価を行った。

2. 実験方法

LaO_{0.7}F_{0.3}Bi_{1-x}Pb_xS₂ (x=0,0.04,0.06,0.08,0.10,0.12) の多結晶試料を作製した。La₂S₃, LaF₃, Bi₂O₃, Bi₂S₃, PbO, Bi を原材料として使用し、化学量論比通りに秤量後、混合・ペレット化し、石英管に真空封管した。その後 750°C で 24 時間焼成、再度混合・ペレット化し、真空封管し

た後、同様の条件で焼成を行った。得られた試料は、Spring8(BL02)での X 線回折測定及び電気抵抗測定により特性を評価した。

3. 実験結果

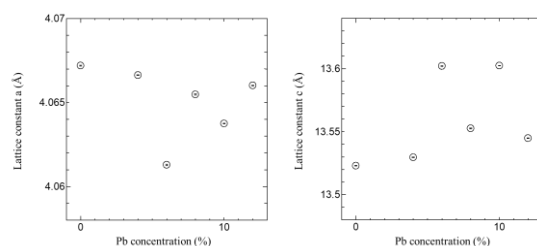


図1 格子定数aの鉛置換量依存性 図2 格子定数cと鉛置換量依存性

得られた試料の X 線回折測定の結果より格子定数を算出した結果を図 1 に示した。Pb 置換量 0% の試料の格子定数の値が Pb 置換と共に変化していることから、試料への Pb 置換が行われていると推察できる。鉛置換による格子定数 a 及び c の変化は対称的であることがわかった。Pb イオンは、2 価と 4 価をとることが知られている。Bi が 3 価ということ仮定すると、これらのイオン半径 r_{Bi} , $r_{\text{Pb}^{2+}}$, $r_{\text{Pb}^{4+}}$ は、 $r_{\text{Pb}^{4+}} < r_{\text{Bi}} < r_{\text{Pb}^{2+}}$ となることが予想される。一方で格子定数 a と c は Pb 置換に対し逆相関を示すため、どちらの価数の Pb イオンが置換されているかは現段階ではわからない。

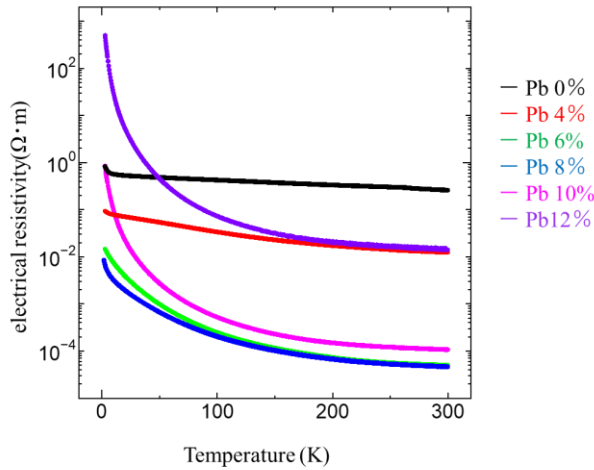


図3 電気抵抗率測定結果

電気抵抗率測定の結果を図3に示す。すべての試料は半導体的振る舞いを示している。Pb置換量0%~8%の試料において低温で電気抵抗率が上昇する半導体性が抑制されており、10%以降では半導体性が向上していることがわかる。300Kでの電気抵抗率は8%までは減少し、10%以降上昇した。

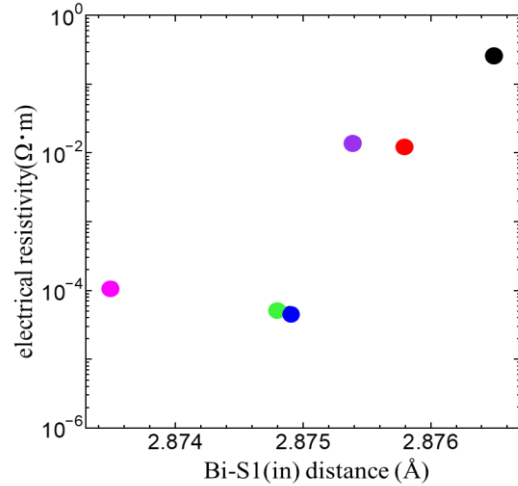


図5 電気抵抗率とBi-S1 (in)

電気抵抗率と構造変化の関係性を調査するため、Bi-S1(in)距離と300Kでの電気抵抗率をプロットした(図5)。その結果Bi-S1(in)距離は300Kでの電気抵抗率と比例関係にあることが分かった。そのため、このBi-S1(in)距離がPb置換の電気抵抗を決定づける可能性があることを見出した。

4. まとめ

LaO_{0.7}Fo_{0.3}Bi_{1-x}Pb_xS₂(x=0 ~ 0.12)の合成とその評価を行った。X線回析測定の結果Pb置換量と共に格子定数が増加したため、Pb置換した試料の作製に成功した。今回得られた試料では超伝導は発現しなかったが、Pb置換によるBi-S1(in)の変化と電気抵抗率の振る舞いに相関があることが分かった。今後はF50%試料を作製し、その詳細な構造解析から今回得られた知見の検証を行いPb置換効果の起源を調査する。

5. 参考文献

[1] S.Otsuki et al., Solid State Commun.,270 17-21(2018).

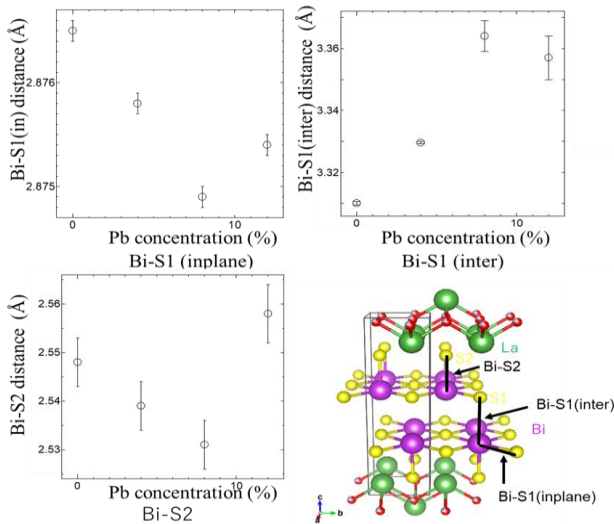


図4 原子間距離

図4にはリートベルト解析から求めた、原子間距離の鉛Pb置換量依存性を示した。鉛置換により、Bi-S1(in)距離はPb置換量が0~10%まで縮小し12%で拡大した。Bi-S1(inter)距離はPb置換量が0~10%まで拡大し12%で縮小した。Bi-S2距離はPb置換による変化は少なく、ほぼ一定の値をとる。