

BiS₂系超伝導体 La(O,F)BiS₂ への元素置換効果 Element-substitution effect to BiS₂-based superconductor La(O,F)BiS₂

○出村郷志¹, 坂田英明²*Satoshi Demura¹, Hideaki Sakata²

We examined Tin(Sn) substitution for one of BiS₂-based superconductor LaO_{1-x}F_xBiS₂ and evaluated superconducting properties for these obtained samples. Although LaO_{1-x}F_xBiS₂ showed superconductivity at about 3K, partial substitution of Sn ions for Bi ions increased the superconducting transition temperature (T_c) up to $T_c \sim 5$ K, which is comparable to the highest T_c among BiCh₂-based superconductors at ambient pressure. This can open the way to enhance the superconducting properties in BiS₂-based superconductors.

1. はじめに

BiS₂系超伝導体は、電荷供給層と Bi と S から構成される二枚の伝導層(BiS₂層)が交互に積層した結晶構造を有しており、2次元性の高い化合物である。これまでに実験・理論の両面からBCS理論では説明できない超伝導機構を有するという報告[1,2]もあり、その超伝導状態に注目が集まっている。また、本系の超伝導特性は結晶構造の変化に敏感であることが知られている。例えば、La(O,F)BiS₂の場合、常圧下では3K程度の超伝導転移温度(T_c)が、高圧下では10Kまで上昇する[3]。一方、イオン半径の異なる元素置換での構造変化でも類似した効果が得られ、La(O,F)BiS₂のSに対してSeを置換した試料では、約50%の置換量で4K程度の T_c まで上昇する[4]。このような大きな置換量に対し、Biサイトへの10%以下のPb元素を置換すると、ある置換量以上で約150Kに電気抵抗率が急激に減少する異常が現れ、5K程度まで T_c が上昇することを我々はこれまでに報告してきた[5]。これを微量元素置換効果と呼ぶ。これは、本系の超伝導特性に大きな影響を与えている要素がPb置換により制御されていると考えられるが、その起源はまだわかっていない。そのため我々は、この微量元素置換効果の起源を解明するために、他の元素でも同様に超伝導特性を向上できるかを調査してきた。今回、Pbの代わりに同族元素であるSn置換を行った結果、同程度の6K程度まで T_c の向上に成功した。これはSn置換でもPb置換と同様に超伝導特性を上昇できることを示唆しており、本系の超伝導特性を向上できる新しい手法となる可能性を示唆する。

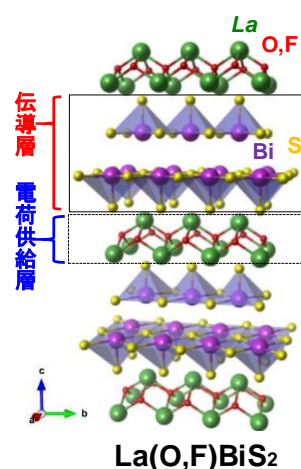


Figure 1. Crystal structure of La(O,F)BiS₂

2. 実験方法

今回F置換量及びSn置換量の両方を制御したLaO_{1-x}F_xBi_{1-y}Sn_yS₂の単結晶試料を合成した。合成した試料の仕込み値をTable 1に示す。単結晶試料は真空引きした石英管中でのCsCl/KClフラックス法により合成した。得られた試料は、X線回折測定、磁化率及び電気抵抗率測定により置換効果の影響を調査した。

Table 1. List of nominal F and Sn concentration for prepared LaO_{1-x}F_xBi_{1-y}Sn_yS₂ single crystals.

Sample No.	Nominal F concentration x	Nominal Sn concentration y
1	0.50	0.00
2	0.46	0.03
3	0.42	0.05
4	0.50	0.10
5	0.34	0.11

3. 実験結果

3-1. XRD 測定

Figure 2 に $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{Bi}_{1-y}\text{Sn}_y\text{S}_2$ の単結晶の c 軸面の XRD パターンを示す。すべての試料において、母相である LaOBiS_2 と類似した位置に XRD ピークを観測することが出来たため、Sn 置換した試料の合成に成功したと考えられる。これらの試料の超伝導特性を測定した。

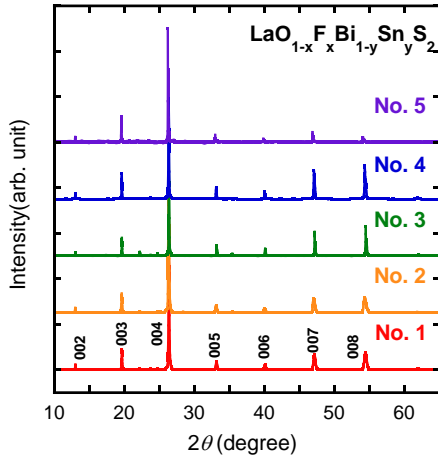


Figure 2. XRD patterns of single-crystalline $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{Bi}_{1-y}\text{Sn}_y\text{S}_2$.

3-2. 電気抵抗率測定

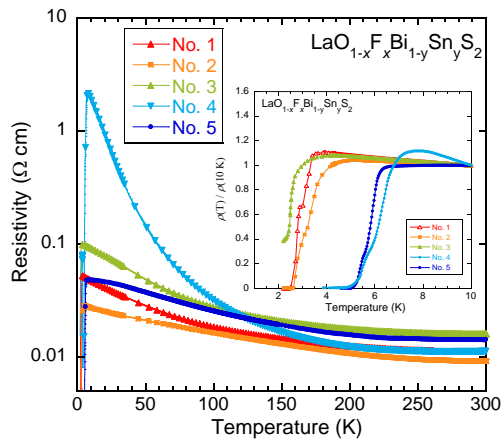


Figure 3. Temperature dependence of resistivity. Inset figure shows the normalized resistivity at the 10 K near the superconducting transition.

得られた試料の電気抵抗測定結果を **Figure 3** に示す。すべての試料とも半導体的振舞いを示した。また、Pb 置換試料と異なり、どの試料においても電気抵抗率に異常は現れなかった。挿入図に、超伝導転移付近を拡大した図を示した。ただし、10K での電気抵抗率の値で規格化している。No. 1 から 3 まではほとんど T_c に変化はないが、No. 4, 5 において、 $T_c^{\text{onset}} \sim 6-7 \text{ K}$, $T_c^{\text{zero}} \sim 5 \text{ K}$ 程度まで上昇することがわかった。No. 4 と 5 では Sn の仕込み値が同程度であるが、フッ素量が異なることから、フッ素置換量が違っても Sn 置換によって超伝導特性を向上できる可能性も見出すことが出来た。以上の結果から、Sn 置換でも Pb 置換と同様に、十数%程度の置換量で超伝導転移温度を上昇可能なことを見出した。

4. まとめ

今回、Sn 置換した $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{Bi}_{1-y}\text{Sn}_y\text{S}_2$ の単結晶試料の合成と、超伝導特性の評価を行った。単結晶試料は真空引きした石英管中でのフラックス法により得ることが出来た。X 線回折測定の結果から、母相と類似した位置に XRD ピークが観測できたため、Sn 置換した試料の合成に成功したと考えられる。電気抵抗率測定の結果、全ての試料が半導体的振舞いを示すことが分かった。一方で Pb 置換試料に見られた電気抵抗率の異常は観測されなかった。さらに超伝導転移温度は、Sn 置換量が 10%程度で $T_c^{\text{onset}} \sim 6-7 \text{ K}$, $T_c^{\text{zero}} \sim 5 \text{ K}$ 程度まで上昇することを新たに見出した。この起源はまだわかっていないため、今後は置換量を系統的に変化させた試料の合成と評価から、その起源の解明を行う予定である。

参考文献

- [1] C. Morice et al., Phys. Rev. B, 95 180505(R) (2017).
- [2] Y. Ota et al., Phys. Rev. Lett., 118 167002 (2017).
- [3] T. Tomita et al., J. Phys. Soc. Jpn 83 063704 (2014).
- [4] H. Hiroi et al., J. Phys. Soc. Jpn 84 024723 (2015).
- [5] S. Otsuki et al., Solid State Commun., 270 17-21 (2018).