

## Sr 置換された La(O,F)BiS<sub>2</sub> の多結晶合成と特性評価 Polycrystal synthesis and characterization for Sr substituted La(O,F)BiS<sub>2</sub>

○園田萌枝<sup>1</sup>, 三宅悠人<sup>2</sup>, 三輪陽太<sup>2</sup>, 出村郷志<sup>3</sup>  
\*M. Sonoda<sup>1</sup>, Y. Miyake<sup>2</sup>, Y. Miwa<sup>2</sup>, S. Demura<sup>3</sup>

Abstract: LaOBiS<sub>2</sub>, which belongs to a BiS<sub>2</sub>-based compound, has a layered structure consisting of insulating LaO layers and conducting BiS<sub>2</sub> layers, and shows semiconducting properties. When part of the oxygen in the LaO layers is replaced with fluorine, electron carriers are doped into the BiS<sub>2</sub> layers, and superconductivity appears. In addition, these compounds are also known to show good thermoelectric performance. To examine a Sr substitution effect at La site in La(O,F)(Bi,Pb)S<sub>2</sub> for thermoelectric properties, we synthesized polycrystalline samples of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>0.4</sub>F<sub>0.6</sub>Bi<sub>0.88</sub>Pb<sub>0.12</sub>S<sub>2</sub> ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ ) and evaluate their properties.

### 1. はじめに

BiS<sub>2</sub>系化合物である LaOBiS<sub>2</sub> は、電荷供給層である LaO 層と伝導層である BiS<sub>2</sub> 層からなる積層構造を持ち、半導体的性質を示す。LaO 層の O の一部を F に置換することで BiS<sub>2</sub> 層に電子がドーピングされ超伝導体となり、その超伝導転移温度  $T_c \sim 3\text{K}$  である。<sup>[1]</sup>

またこの物質は、高い熱電性能を持つことがわかっており、新たな熱電材料候補物質として研究がなされている。その中で、Bi の一部を Pb に置換することで結晶の乱れを導入し、熱伝導率の低下を引き起こす手法を我々の研究室で提案してきた。これは、結晶内に二つの結晶構造が存在することが原因と考えられている。これにより構造の乱れが生じる一方で、二つの構造の違いが粒界間の伝導特性を悪化させる可能性がある。最近、この Pb を置換した試料において、LaO 層の La の一部を Sr に置換することにより、二つの構造の差異を少なくし、電気抵抗率が低下することがわかってきた。<sup>[2]</sup>

そこで本研究は、上記した Sr 置換試料の熱電特性を評価するために、BiS<sub>2</sub> 層の Bi の一部を Pb に置換し、LaO 層の La の一部を Sr に置換した、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>0.4</sub>F<sub>0.6</sub>Bi<sub>0.88</sub>Pb<sub>0.12</sub>S<sub>2</sub> の多結晶試料作製を行い、焼成条件や合成方法の最適化を目標とし実験を行った。

### 2. 実験方法

La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>0.4</sub>F<sub>0.6</sub>Bi<sub>0.88</sub>Pb<sub>0.12</sub>S<sub>2</sub> の多結晶試料は固相反応法により合成した。原料に粉末の La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, BiF<sub>3</sub>, Bi, SrO, PbS を混合し、圧粉してペレット状に成型した。その後、石英管内に真空封入し、750°C, 72 時間の条件で、電気炉内での焼成を行った。作製した試料は、粉末 XRD 測定による結晶構造の評価、エネルギー分散型 X 線分光測定 (SEM-EDX) による結晶内の

組成の評価、および電気抵抗率測定による伝導特性評価を行った。

### 3. 実験結果

Figure 1 に作製した La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>0.4</sub>F<sub>0.6</sub>Bi<sub>0.88</sub>Pb<sub>0.12</sub>S<sub>2</sub> ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ ) 多結晶試料の粉末 XRD 測定の結果を示す。全ての試料において、不純物として LaF<sub>3</sub> のピークが確認されるものの、LaOBiS<sub>2</sub> の構造で指数付けできたため、目的物の合成に成功した。

当日の発表では組成分析から得られた置換量に対して、伝導特性がどのように変化するかを詳細に報告する。

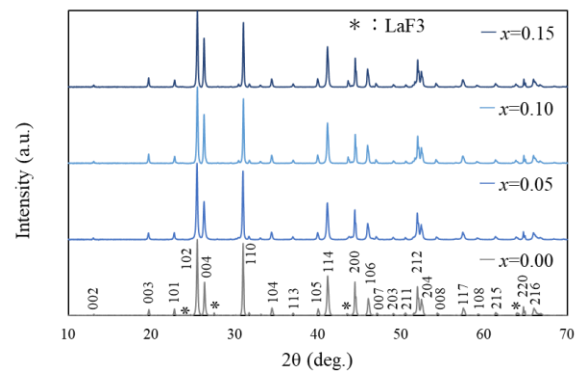


Figure 1. XRD patterns of polycrystalline La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>0.4</sub>F<sub>0.6</sub>Bi<sub>0.88</sub>Pb<sub>0.12</sub>S<sub>2</sub> ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ )

### 参考文献

- [1] Y.Mizuguchi *et al*, J. Phys. Soc. Jpn **81**,114725(2012).  
[2] 藤井元暉, 日本大学理工学部, 物理学科, Pb 置換された LaO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2</sub> の結晶構造解析と元素置換効果 (2024 年度修士論文)