

NaF を用いたフッ化処理による $A(O,F)BiS_2$ ($A = Bi, La, Pr$) 超伝導体の作製

Synthesis of $A(O,F)BiS_2$ ($A = Bi, La, Pr$) superconductors by fluorination treatment using NaF

山梨大院クリスタル研¹, 物材機構² ○高橋 夏海¹, 長尾 雅則¹,
綿打 敏司¹, 田中 功¹, 高野 義彦²
Univ. Yamanashi¹, NIMS², ○N. Takahashi¹, M. Nagao¹,
S. Watauthi¹, I. Tanaka¹, Y. Takano²
E-mail: g16tg009@yamanashi.ac.jp

はじめに：最近発見された BiS_2 系層状超伝導体は様々類似物質が見つかっており新規超伝導体探索において有用な物質群と考えられている。 BiS_2 層を有する超伝導体として、 $Bi_4O_4S_3$ [1]、や $A(O,F)BiS_2$ ($A = La, Ce, Pr, Nd, Yb, Bi$)[2]などが報告されている。 $A(O,F)BiS_2$ は、酸素サイトの一部をフッ素に置換することで超伝導になる。最近、 $A=Bi$ である $Bi_2(O,F)S_2$ において、F-free の Bi_2OS_2 に XeF_2 を反応させることで、フッ素を導入し、超伝導が発現することが報告された[3]。しかし、 XeF_2 は不安定で高価な化合物であることから、我々は、安定で安価な NaF を用いてフッ素の導入を試みた。

実験：F-free である前駆体 $AOBiS_2$ ($A=Bi, La, Pr$)を出発原料 A_2S_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2O_3 を用いて作製した。ここで、 $A=Bi$ については、 Bi_2OS_2 が生成する過程で SO_2 が発生することを考慮して $Bi_2S_3 : Bi_2O_3 = 1mol:1mol$ で秤量した。また、 $A=La, Pr$ については、 $AOBiS_2$ の化学量論組成で秤量を行った。これらを石英管に真空封入し、 Bi_2OS_2 は $400^\circ C$ 24 h で二回の熱処理を行い、 $LaOBiS_2$ 及び $PrOBiS_2$ は $700^\circ C$ 10h 熱処理後ペレット化し、 $700^\circ C$ 20h 熱処理を行うことで F-free の前駆体を作製した。これら前駆体に $AOBiS_2 + XNaF$ ($X=0.1\sim 2.0$)となるように NaF を添加し、 $400^\circ C$ で 72h 熱処理を行った。作製した試料は X 線回折(XRD)により構造、カンタムデザイン社の PPMS を用いて磁化率および電気抵抗率を評価した。

結果： Bi_2OS_2 は $X=1.5$ の試料において超伝導転移温度(T_c)が最も高くなった。この試料について電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、 $T_{c,onset}=4.8K$ 、 $T_{c,zero}=2.9K$ となり、 ΔT_c が $1.9K$ と大きな値になった。この原因として F の置換が不均一であることが示唆される。また、 XeF_2 を用いた研究では、 $T_c=5.1K$ と報告されていることから、これと比べて T_c が若干低い値となり、F が十分に導入されていない可能性がある。よって、NaF を用いたフッ化処理の条件についてさらに検討する必要がある。一方、 $LaOBiS_2$ は $X=0.1$ で最も超伝導転移温度が高く、この試料について磁場中での電気抵抗率の温度依存性($\rho-T$ 特性)の測定を行った (Fig. 1)。無磁場(0T)では $T_{c,onset}=3.1K$ 、 $T_{c,zero}=1.2K$ であった。各磁場中における $T_{c,onset}$ より直線外挿によって上部臨界磁場(H_{C2})を求めたところ $1.9T$ 程度となった。 $PrOBiS_2$ についても同様の実験を行った結果、 $X=0.1$ において最も超伝導転移温度が高くなり無磁場(0T)で $T_{c,onset}=3.5K$ 、 $T_{c,zero}=2.4K$ であった。

参考文献：

- [1] Y. Mizuguchi *et al*, Phys.Rev.B **86** (2012)220510.
- [2] M. Nagao, Nov. Supercond. Mater, **1** (2015)64-74.
- [3] Tomoyuki Okada *et al.*, Appl. Phys. Express **8** (2015) 023102.

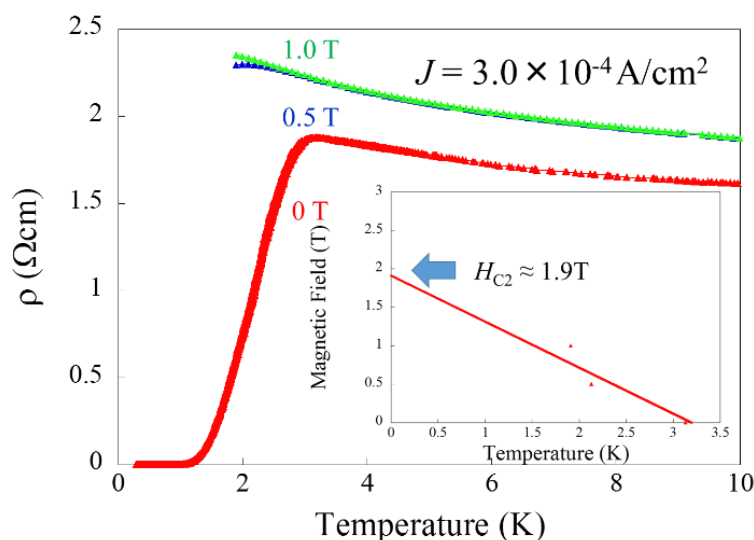


Fig. 1 : $\rho-T$ characteristics of $LaOBiS_2+0.1(NaF)$