

Pr (O, F)BiS₂ 単結晶における Pr 価数の XPS による評価Evaluation of Pr valence in the Pr(O,F)BiS₂ single crystals by XPS東京電機大理工¹, 北大², 山梨大³○石井 聡¹, 本宮 靖章¹, 三浦 章², 長尾 雅則³¹Dept. of Physics, Tokyo Denki Univ., ²Hokkaido Univ., ³Univ. of Yamanashi○S. Ishii¹, Y. Hongu¹, A. Miura², M. Nagao³

E-mail: s.ishii@mail.dendai.ac.jp

【はじめに】 近年、層状化合物 $RO_{1-x}F_xBiS_2$ ($R=La, Ce, Pr, Nd$) の超伝導が積極的に研究されている。特に、超伝導特性は希土類金属元素種に依存して異なる振る舞いを示すことから [1], 結晶構造中における希土類金属元素の電子状態が物性に強く影響することが考えられる。このうち、La, Nd は結晶中で 3 価の状態が存在していることが予測され、Ce は 3 価及び 4 価の両状態が存在することが報告されている [2]。一方、Pr の結晶中における価数はまだ明らかにされていない。そこで、本研究では XPS 測定により $PrO_{1-x}F_xBiS_2$ 単結晶中の Pr 価数を評価したので、その結果について報告する。

【実験と結果】 XPS 測定には、 Pr_2S_3 , Bi, Bi_2S_3 , Bi_2O_3 , BiF_3 を原料とし、CsCl/KCl フラックスを用いて育成した単結晶 $PrO_{1-x}F_xBiS_2$ ($x=0.13, 0.23$) を使用した。尚、各元素の比は EPMA により分析した値である。XPS 測定は、JPS-9000MC (JEOL) を使用して真空中 (1×10^{-6} Pa), 室温で行った。また、X 線源として Mg K α (1253.6 eV) を使用し、エネルギー分解能は 1.15 eV であった。スコッチテープにより大気中で数回剥離した試料を測定チャンバ内に設置し、真空引き後に Ar スパッタで試料表面の吸着分子を除去してから測定を行った。また、Pr の価数を評価するため、3 価の Pr のみを含む Pr_2S_3 及び 3 価と 4 価の両 Pr を含む Pr_6O_{11} について測定を行い、Pr 3d のスペクトルを比較した。尚、測定したスペクトルは、炭素元素の C1s 軌道を 284.8 eV として校正した。

測定した XPS スペクトルを図 1 に示す。各試料において、933 eV 付近に 3d 5/2 に由来するピークが、また、953 eV 付近には 3d 3/2 に由来するピークがそれぞれ観測された。 $PrO_{1-x}F_xBiS_2$ ($x=0.13, 0.23$) 単結晶のピーク位置は、3 価の Pr で構成される Pr_2S_3 のものとほぼ一致した。一方、4 価の Pr を含む Pr_6O_{11} は、これらのピーク位置と比較して高エネルギー側へとシフトしていた。したがって、 $PrO_{1-x}F_xBiS_2$ ($x=0.13, 0.23$) 単結晶には Pr が主に 3 価で存在していることがあきらかとなった。

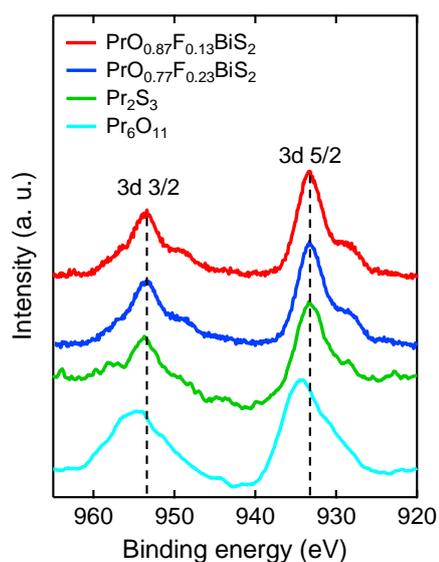
[1] M. Nagao *et al.*, Nov. Supercond. Mater. **1**, 64 (2015).[2] T. Sugimoto *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 201117(R) (2014).

Fig. 1 XPS spectra of Pr 3d for $PrO_{1-x}F_xBiS_2$ ($x=0.13, 0.23$), Pr_2S_3 and Pr_6O_{11} .