

## (Ce,Nd)OBiS<sub>2</sub> 超伝導体の超伝導特性に対する Ce 価数状態および格子定数の依存性

Dependence of Ce valence state and lattice parameters on superconductivity  
in (Ce,Nd)OBiS<sub>2</sub> superconductors

山梨大<sup>1</sup>, 北大<sup>2</sup>, 北見工大<sup>3</sup>, 物材機構<sup>4</sup>

○(D)花田 祐二<sup>1</sup>, 長尾 雅則<sup>1</sup>, 三浦 章<sup>2</sup>, 平井 慈人<sup>3</sup>, 中野目 滉介<sup>1</sup>, 丸山 祐樹<sup>1</sup>,  
綿打 敏司<sup>1</sup>, 武井 貴弘<sup>1</sup>, 熊田 伸弘<sup>1</sup>, 高野 義彦<sup>4</sup>, 田中 功<sup>1</sup>

Univ. Yamanashi<sup>1</sup>, Hokkaido. Univ.<sup>2</sup>, Kitami Inst. Tech.<sup>3</sup>, NIMS<sup>4</sup>

○Yuji Hanada<sup>1</sup>, Masanori Nagao<sup>1</sup>, Akira Miura<sup>2</sup>, Shigeto Hirai<sup>3</sup>, Kosuke Nakanome<sup>1</sup>,  
Yuki Maruyama<sup>1</sup>, Satoshi Watauchi<sup>1</sup>, Takahiro Takei<sup>1</sup>, Nobuhiro Kumada<sup>1</sup>,

Yoshihiko Takano<sup>4</sup>, Isao Tanaka<sup>1</sup>

E-mail: g20dte03@yamanashi.ac.jp

[緒論] ROBiS<sub>2</sub>(R=希土類元素)は、O サイトへの F 置換によるキャリア導入や CeOBiS<sub>2</sub>(R=Ce)における Ce の価数揺動により超伝導が発現する<sup>1,2)</sup>。我々は CeOBiS<sub>2</sub> の Ce サイトへの置換効果を調査しており、Ce よりイオン半径の大きい La を置換することで超伝導転移温度( $T_c$ )の低下し、これよりイオン半径の小さい Pr の置換により  $T_c$  の上昇が確認された<sup>3,4)</sup>。R(O,F)BiS<sub>2</sub>系において  $a$  軸方向の化学圧力による  $T_c$  上昇が報告されており<sup>5)</sup>、これらの  $T_c$  の変化は化学圧力効果によるものであると考えられている。さらにイオン半径の小さい Nd を置換することで、より高い  $T_c$  の発現が報告され、キャリア誘起を担う Ce<sup>4+</sup> の増加が  $T_c$  を向上させる可能性が示唆されている<sup>6)</sup>。しかし、Ce の価数状態については調べられていない。そこで本研究では、Ce サイトに Nd を置換した (Ce,Nd)OBiS<sub>2</sub> の単結晶を用いて、Ce の価数状態および格子定数を調べ、超伝導特性との関係を調査した。

[実験方法] 出発原料(Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)を Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>OBiS<sub>2</sub>( $x=0.1-0.8$ )の仕込み組成に合計 0.8 g, フラックス(CsCl:KCl=5:3(mol)または CsCl)を 5 g 秤量し、混合したものを石英管に真空封入した。これを 850–1000 °C で 8–10 h 保持し、600–650 °C まで 1.0 °C/h で徐冷した。熱処理後、石英管を開封して蒸留水を加えてフラックスを除去し、ろ過・乾燥することで単結晶を得た。得られた単結晶は走査電子顕微鏡(SEM)で形状観察、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)で組成分析、X 線回折(XRD)により結晶構造の確認、X 線吸収微細構造(XAFS)により Ce の価数状態を評価した。また、得られた単結晶を粉砕し放射光 X 線回折(SXRD)により  $a$  および  $c$  軸格子定数を算出した。直流四端子法による輸送特性、超伝導量子干渉計(SQUID)による磁化特性から超伝導特性を評価した。

[実験結果] 得られた結晶は EDS および XRD の結果から (Ce,Nd)OBiS<sub>2</sub> 単結晶であることを確認した。Fig.1(a)に示すように、 $T_c$  は既報と同様に Nd 置換量の増加に伴い上昇することを確認した。また Fig.1(b)–(d)より、Ce<sup>4+</sup> の濃度は Nd 置換量に依らずほぼ一定であり、(Ce,Nd)サイトの平均イオン半径および  $a$  軸格子定数は Nd 置換量の増加とともに減少し、 $c$  軸格子定数は増加した。以上の結果から、 $T_c$  の上昇は Ce<sup>4+</sup> 濃度の増加ではなく、R(O,F)BiS<sub>2</sub>系と同様に  $a$  軸方向の化学圧力によるものであると考えられる<sup>5)</sup>。しかし、(Ce,Nd)サイトの平均イオン半径と  $a$  軸格子定数が同程度減少したのに対し、 $c$  軸格子定数はこれらに比べ大きく増加している。このことから、 $c$  軸格子定数の増加が  $T_c$  を上昇させる要因の一つである可能性が考えられる。

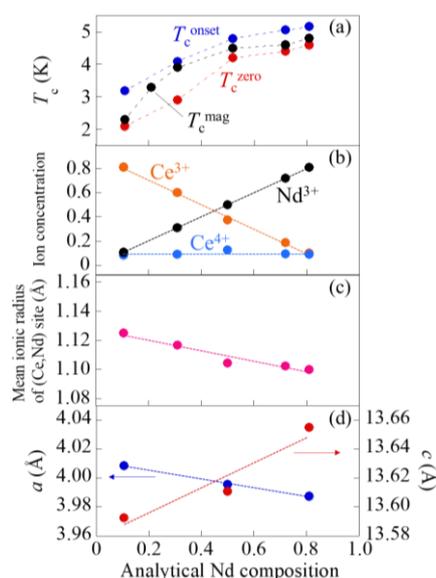


Fig.1. (a)  $T_c$ , (b) Ion concentrations, (c) Mean ionic radius of (Ce,Nd) site and (d)  $a$ - and  $c$ -axis lattice parameters in (Ce,Nd)OBiS<sub>2</sub> single crystals.

- 1) Y. Mizuguchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81** (2012) 114725.
- 2) M. Nagao *et al.*, *Solid State Commun.*, **245** (2016) 11.
- 3) Y. Hanada *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58** (2019) 063001.
- 4) A. Miura *et al.*, *Inorg. Chem.* **57** (2018) 5364.
- 5) Y. Mizuguchi *et al.*, *Sci. Rep.*, **5** (2015) 14968.
- 6) N. Kase *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88** (2019) 103703.