

REOBiS₂(RE=La+Ce+Pr+Nd+Sm)単結晶の育成とその超伝導特性

Growth and superconducting properties of REOBiS₂(RE=La+Ce+Pr+Nd+Sm) single crystals

山梨大¹, 北大², 北見工大³, 物材機構⁴

°(M1)藤田 勇真¹, 長尾 雅則¹, 三浦 章², 平井 慈人³, 丸山 祐樹¹,
綿打 敏司¹, 高野 義彦⁴, 田中 功¹

Univ. Yamanashi¹, Hokkaido Univ.², Kitami Inst. Tech.³, NIMS⁴

°Yuma Fujita¹, Masanori Nagao¹, Akira Miura², Shigeto Hirai³, Yuki Maruyama¹,
Satoshi Watauchi¹, Yoshihiko Takano⁴, Isao Tanaka¹

E-mail: g20tz010@yamanashi.ac.jp

[緒論]ハイエントロピー合金(HEA)は、1つの元素サイトに5種類以上の元素を5-35at%の占有率で固溶させた合金¹⁾であり、従来材料の特性を革新的に改善することができることから近年注目を集めている。我々は、層状超伝導体であるREOBiS₂(RE:希土類元素)²⁾のREサイトにHEAのコンセプトを導入したREOBiS₂(RE=La+Ce+Pr+Nd+Sm)単結晶をフラックス法によって育成することに成功した³⁾。本研究では、HEAのコンセプトがREOBiS₂超伝導体に与える影響を明らかにするため、REサイトの混合エントロピー $\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum C_{xx} \ln C_{xx}$ (R:気体定数, C_{xx} :各元素の濃度, $\ln$:自然対数)や平均イオン半径と超伝導特性との関係を調査した。

[実験方法]出発原料としてRE₂S₃(RE=La, Ce, Pr, Nd, Sm), Bi₂O₃, Bi₂S₃を(La_aCe_bPr_cNd_dSm_e)OBiS₂($a+b+c+d+e=1.0$)の仕込み組成となるように合計0.8 g, フラックスとしてCsClを5 g秤量して乾式混合した後、石英管に真空封入した。これらを850-950°Cで10 h保持し、650°Cまで1.0°C/hで徐冷した。熱処理後、蒸留水を加えてフラックスを溶解し、ろ過・乾燥することで単結晶を得た。得られた単結晶についてエネルギー分散型X線分光(EDS)による組成分析を行い、X線回折(XRD)によりc軸の格子定数を算出、X線吸収微細構造(XAFS)によって希土類元素の価数状態を評価した。また、直流四端子法による電気抵抗率測定から、超伝導転移温度 T_c および超伝導異方性パラメータ γ_s を評価した。

[実験結果]REサイトの組成をそれぞれ変化させた4種類{試料(A)-(D)}のREOBiS₂単結晶の育成を行った。全ての組成において0.5-2 mm角の板状結晶が得られ、EDSおよびXRDの結果からREOBiS₂(RE=La+Ce+Pr+Nd+Sm)単結晶であることを確認した。各試料におけるREサイトの混合エントロピーと T_c や γ_s についての相関は見出せなかったが、REサイトの平均イオン半径と T_c や γ_s については相関がみられた。Fig. 1にREOBiS₂(HEA-type)とREOBiS₂(RE=Ce_{1-x}Nd_x)単結晶⁴⁾の γ_s とREサイトの平均イオン半径の関係を示す。REサイトの平均イオン半径の増加に伴い、 γ_s は低下する傾向にあることがわかる。しかし、HEA-typeの試料(C)のみこの傾向から外れ、低い値を示した。試料(C)は $\Delta S_{\text{mix}}=1.598R$ であり、他の試料($\Delta S_{\text{mix}}=1.487R-1.517R$)と比べ、 ΔS_{mix} が大きく、高い混合エントロピーを有しており、これが原因ではないかと考えている。現時点では、超伝導特性と混合エントロピーについての直接的な相関を見出すには至っていないが、この結果は、REサイトの ΔS_{mix} が超伝導異方性に影響を与える可能性を示唆している。

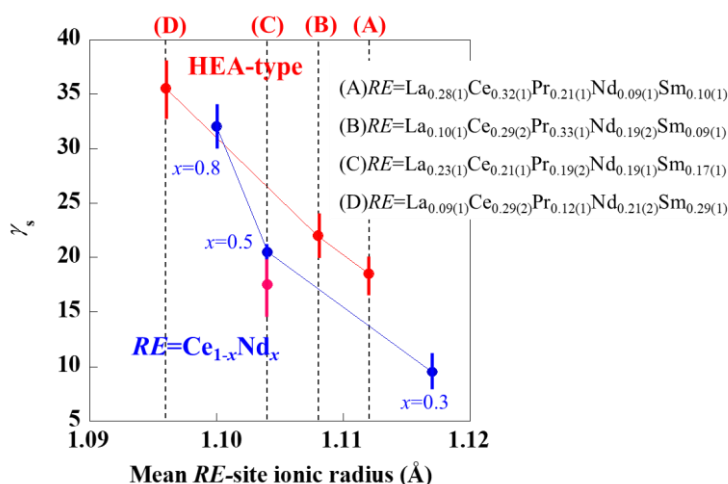


Fig. 1. Mean RE-site ionic radius dependence of γ_s

1) J. W. Yeh et al., Adv. Eng. Mater., **6** (2004) 299.

2) Y. Mizuguchi et al., J. Phys. Soc. Jpn., **81** (2012) 114725.

3) 藤田勇真ら, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 13p-B408-3.

4) Y. Hanada, master thesis 2020