

トポタクティック合成した $\text{Bi}_2(\text{O,F})\text{S}_2$ の圧力効果High pressure effects of $\text{Bi}_2(\text{O,F})\text{S}_2$ synthesized by topotactic reaction東大院工¹ 産総研² 岡田朋之¹, °荻野拓¹, 下山淳一¹, 岸尾光二¹, 伊豫彰², 竹下直²,
白川直樹², 永崎洋²Univ. of Tokyo¹, AIST² Tomoyuki Okada¹, °Hiraku Ogino¹, Jun-ichi Shimoyama¹, Kohji Kishio¹,
Akira Iyo², Nao Takeshita², Naoki Shirakawa², Hiroshi Eisaki²

E-mail: tuogino@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

【緒言】近年、 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 、 REOBiS_2 などの BiS_2 層を超伝導層とする化合物が報告され、注目を集めている^[1]。これらの化合物は鉄系超伝導体と同様にブロック層の構造に多様性を持ち、フッ素ドーピングにより超伝導を示すことが報告されている。一方、 REOBiS_2 と同じ構造を持つ Bi_2OS_2 ^[2]は、結晶構造が報告されているのみで物性は明らかになっていなかった。我々はこの物質の単相試料を合成し、 XeF_2 を用いたトポタクティック反応によりフッ化することで、 $\text{Bi}_2(\text{O,F})\text{S}_2$ が $T_c \sim 5.1$ Kの超伝導を示すことを報告した^[3]。フッ素置換量を増加させるにつれ、 a 軸が伸長すると共に c 軸が短縮し、 T_c も上昇した。今回は、トポタクティック反応により合成した $\text{Bi}_2(\text{O,F})\text{S}_2$ の高圧下アニール及び高圧下抵抗率測定、 Bi_2OS_2 の高圧合成等を試みたのでその結果について報告する。

【実験】 Bi_2OS_2 は封管中の固相反応及びキュービックアンビルセルを用いた高圧合成法により合成した。また合成した Bi_2OS_2 試料に対し、 XeF_2 を用い 400°C 72 hでフッ化を行い $\text{Bi}_2(\text{O,F})\text{S}_2$ 試料を作製し、更に高圧下でのアニール(HP anneal)を行った。得られた試料に対し、粉末XRDによる格子定数の評価、SQUID磁束計による磁化率測定及び高圧下抵抗率測定等を行った。

【結果と考察】 Bi_2OS_2 に対しモル数で0~0.5の XeF_2 でフッ化した $\text{Bi}_2(\text{O,F})\text{S}_2$ について、 470°C 2 GPaにて高圧アニールを行ったところ、いずれの試料でも a 軸の伸長と c 軸の短縮が見られた。試料の磁化率を測定したところ、図に示すようにフッ素置換量が少なく、 T_c が低い試料は T_c の上昇が見られた。一方でフッ素置換量が多く5.1 Kの T_c を示していた試料は、格子定数は変化していたものの T_c はそれ以上には上昇しなかった。また XeF_2 処理をしていない Bi_2OS_2 は超伝導を示さなかったが、高圧アニールしたところバルク超伝導を示すことが分かった。一方 $T_c \sim 5.1$ Kの試料について、高圧下で抵抗率を測定したところ、 T_c は2 GPa下の2.7 Kまで単調に減少し、3 GPa以上では2 K以上での測定範囲では超伝導を示さなかった。このように $\text{Bi}_2(\text{O,F})\text{S}_2$ では、高圧アニールと高圧下抵抗率測定では異なる結果が得られた。また 470°C 2 GPaで高圧合成した Bi_2OS_2 は、常圧合成 Bi_2OS_2 を高圧アニールした試料と同様に約2 Kでバルク超伝導を示した。これらの試料は常圧合成試料と比較して a 軸が伸長し c 軸が短縮しており、この構造変化が超伝導特性の違いにつながったものと考えられる。

- [1] Y. Mizuguchi *et al.*, *PRB* **86** (2012) 220510. [2] W. A. Phelan *et al.*, *JACS* **135** (2013) 5372. [3] T. Okada *et al.*, *Appl. Phys. Express in press*

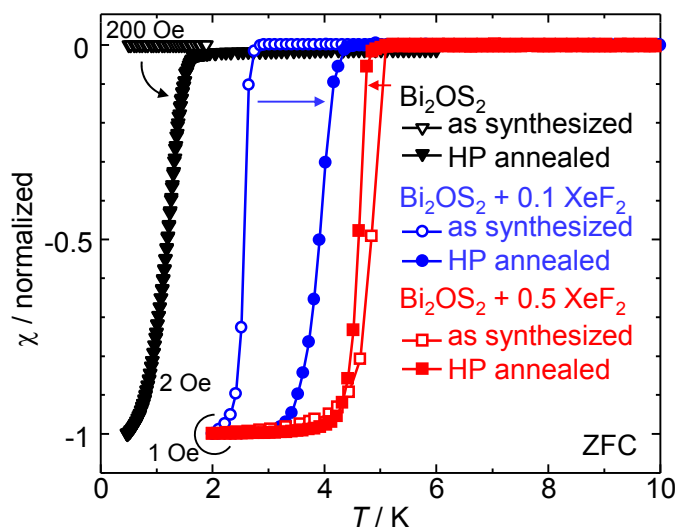


Fig. 1 Temperature dependence of magnetization of $\text{Bi}_2(\text{O,F})\text{S}_2$ samples.