



# ハイエントロピー化した $ROBiS_2$ 超伝導体の価数状態の解明

長尾雅則<sup>1</sup>, 藤田勇真<sup>1</sup>, 三浦章<sup>2</sup>, 漆原大典<sup>3</sup>, 平井慈人<sup>4</sup>

1 山梨大学 クリスタル科学研究センター, 2 北海道大学 大学院工学研究院,

3 名古屋工業大学 大学院生命・応用化学専攻, 4 北見工業大学 工学部

キーワード：ハイエントロピー合金, 層状超伝導体, 原子価揺動

## 1. 背景と研究目的

$BiS_2$  系超伝導体<sup>1</sup>は、高い超伝導転移温度を示す層状超伝導体に類似した構造を有することから、これらの超伝導発現機構をあきらかにするため、盛んに研究がおこなわれている。また、近年、一つの元素サイトに5種類以上の元素を特定の割合で固溶した合金において、材料の特性が飛躍的に向上するハイエントロピー合金(効果)が報告されている<sup>2</sup>。そこで、 $BiS_2$ 系超伝導体の一つである  $ROBiS_2$  ( $R$ :希土類元素)の  $R$  サイトに5種類以上の元素を置換することでハイエントロピー合金のコンセプトを導入した超伝導体の単結晶を作製し<sup>3</sup>、その超伝導特性の向上を試みている。本実験では、超伝導特性に影響を与える可能性のある  $R$  サイト元素の原子価を XAFS 測定によって評価した。

## 2. 実験内容

本実験では、 $R$  サイトをハイエントロピー化した  $ROBiS_2$  単結晶を粉砕して測定試料を作製した。 $R$  サイトには、 $La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$  が置換しており、これら元素の  $L_3$  吸収端から、各元素の原子価を評価した。3価の標準試料には硫化物を用いた。 $Ce$  と  $Pr$  については、酸化物を4価の標準試料として用いた。各元素の吸収端を標準試料と比較することで原子価を調べた。 $Ce$  と  $Pr$  については、3および4価の標準試料のスペクトルと比較し、線形近似からそれぞれの原子価の割合を求めた。

## 3. 結果および考察

XAFS 測定において、 $R$  サイトを置換した希土類元素の原子価は、 $Ce$  を除いて3価であることがあきらかとなった。Fig.1 に  $R$  サイトを各種希土類元素で置換した試料の  $Ce L_3$  吸収端付近の XAFS スペクトルを示す。 $Ce_2S_3$  および  $CeO_2$  が、それぞれ  $Ce^{3+}$  および  $Ce^{4+}$  の標準試料である。これらのスペクトルから、すべての試料において  $Ce^{3+}$  と  $Ce^{4+}$  の混在が確認された。各測定結果を  $Ce_2S_3$  および  $CeO_2$  のスペクトルを用いて線形近似し、 $Ce^{3+}$  と  $Ce^{4+}$  の比を求めた。その結果、 $R$  サイトに唯一4価として存在する  $Ce^{4+}$  の割合は、すべての試料で概ね10%程度と試料間で大きな違いが見られなかった。このことから、 $R$  サイトの置換元素数やハイエントロピー化が  $R$  サイトの原子価揺動に影響をあたえないことがわかった。また、これらの試料は、超伝導転移温度が異なることから、 $R$  サイトの原子価揺動が超伝導特性に影響を与えない可能性が示唆された。

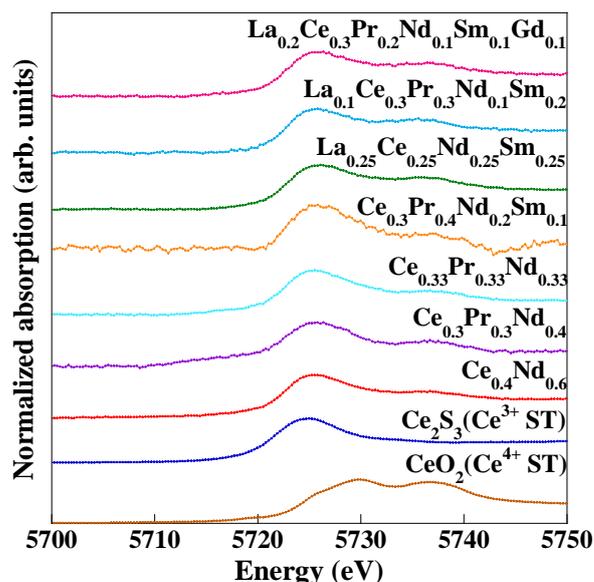


Fig.1  $Ce L_3$  吸収端付近の XAFS スペクトル

## 4. 参考文献

1. Y. Mizuguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 114725.
2. J. W. Yeh *et al.*, Adv. Eng. Mater. **6** (2004) 299.
3. Y. Fujita *et al.*, ACS Omega **5** (2020) 16819-16825.