

# 超伝導物質研究室

## 1. 研究活動の概要

本研究室では、新奇層状超伝導体および高性能熱電変換材料などの新物質開発を行っている。まさ、それらの新物質における機能性発現機構を探るための物性研究を進めている。特に、層状構造やローンペアを持つ新物質を設計することで、多彩な結晶構造および局所構造の実現を目指している。具体的には、BiCh<sub>2</sub>系（Chはカルコゲン）・SbCh<sub>2</sub>系層状化合物、SnPn系（Pnはニクトゲン）層状化合物、および高エントロピー合金効果に着目した新しい超伝導体の設計も推進している。

### 1) BiCh<sub>2</sub>系超伝導体の研究

**新しい BiCh<sub>2</sub>系超伝導体の開発** BiCh<sub>2</sub>系超伝導体は銅酸化物系や鉄系超伝導体と類似の層状構造を持っており、最近の理論計算（Morice et al., PRB 2017）や角度分解光電子分光（Ota et al., PRL 2017）の結果から非従来型の機構が提案されている。我々のグループも同位体効果から非従来型機構の可能性を示した（Hoshi et al., PRB 2018）。そこで、ブロック層に元素置換による乱れを含まない新たな超伝導体を設計することで、機構解明に向けた第一歩とすることを目指し、物質開発を行った。着目したのは、Ceの混合原子価状態が期待できるCeO層をブロック層とするCeOBiS<sub>2</sub>である。CeOBiS<sub>2</sub>は1.3 Kの超伝導体と報告があるが、バルク超伝導状態の確証は得られていなかった。本研究では、SサイトをSeで置換することで面内化学圧力を印加し、CeOBiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>が転移温度3 Kのバルク超伝導を示すことを見出した（Kiyama et al., JPSJ 2020）。また、単結晶育成にも成功し、今後CeOBiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>単結晶を用いた超伝導状態の研究を推進する。

**高圧効果を用いた超伝導相図の解明** BiCh<sub>2</sub>系超伝導体は高圧の効果に敏感であり、1～数GPaの圧力でその超伝導特性が大きく変化することが知られている。本研究では、Sr<sub>0.5</sub>RE<sub>0.5</sub>FBiS<sub>2</sub>の高純度試料を合成し、高圧下での磁化率測定から、バルク超伝導発現と圧力、結晶構造の相関を研究した。本系はa軸長が比較的大きく、面内化学圧力が不足しており、常圧下ではバルクな超伝導を示さない。RE = La, Ce, Pr, Nd, Smの系において、0.8～1.2 GPa付近でT<sub>c</sub>の大幅な上昇を観測した。RE = Laの系において高圧下X線回折を行ったところ、他のBiS<sub>2</sub>系での報告と同様に、単斜晶に構造が相転移していることがわかった。また、構造相転移前の圧力領域（0.5 GPa付近）において、正方晶構造でもバルク超伝導が圧力誘起されることを観測し、本系が2つのバルク超伝導状態を示すことを見出した。

**多層型ピスマスカルコゲナイド RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>M<sub>4</sub>Ch<sub>6</sub>におけるバルク超伝導発現** BiS<sub>2</sub>系超伝導体の伝導層は2層型（2枚のBiS<sub>2</sub>層がファンデルワールスで結合している）であるが、カルコゲナイド層を4層にしたLa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>M<sub>4</sub>S<sub>6</sub>の超伝導体探索を行った。2018年度の研究で、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>AgS<sub>6</sub>においてT<sub>c</sub> = 0.5 Kの超伝導を発見した（Jha et al., JPSJ 2018）。さらに、AgサイトのSn置換により転移温度が2.3 Kまで上昇することを見出した。一方、これらの試料では磁化率測定での反磁性シグナルがバルク超伝導体で期待される値より小さかったため、SサイトのSe部分置換による化学圧力印加を試みた。その結果、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Ag<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>S<sub>5.7</sub>Se<sub>0.3</sub>においてT<sub>c</sub> = 3.0 Kのバルク超伝導を観測することができた（Jha et al., Sci. Rep. 2019）。また、Se置換による化学圧力効果がバルク超伝導発現に有効であったことから、Laサイトを他のREで置換することで面内化学圧力を印加することを試みた。その結果、La<sub>0.6</sub>RE<sub>0.4</sub>Bi<sub>3</sub>Ag<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>S<sub>6</sub>（RE = Y, Pr, Nd, Sm, Eu）においてバルク超伝導を観測することに成功した（R. Jha et al., submitted）。また、MサイトがBi<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>であるLa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>S<sub>6</sub>においても、SサイトのSe置換により1.9 Kの超伝導体となることを報告した（R. Jha et al., submitted）。これらのBi系

4層型超伝導体に関する研究動向をまとめたレビュー論文を *Condens. Matter* 誌にて出版した。(4層型 Bi系超伝導体の結晶構造を Fig. 1 に示す)

## 2) 新超伝導体の開発

**高エントロピー合金型超伝導体の開発** 近年、1つの原子サイトを5種以上の異種元素が占有する「高エントロピー合金 (HEA)」が構造材料や生体材料の分野で注目を集めている。我々は、従来の単一サイトからなる、いわゆる合金である HEA から、より複雑な「化合物」に HEA の効果を拡張すべく、「HEA 型化合物」の開発を行っている。2018 年度の研究では層状構造の中の1つのサイトを高エントロピー合金化することを試みた。REO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2</sub> (RE は希土類) において、RE サイトを高エントロピー合金の定義 (5 元素以上かつ各元素が 5-35 % の占有率である) を満たすように物質を開発し、HEA 効果が超伝導特性向上に有効であることを見出した (Sogabe et al., *Solid State Commun.* 2019)。本研究では、BiS<sub>2</sub> 系同様に層状構造を有する銅氧化物系高温超伝導体 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> (RE123) の RE サイトを HEA 化することを試みた。その結果、HEA 化による T<sub>c</sub> および臨界電流密度 J<sub>c</sub> の低下は無く、従来から RE123 系において提唱されてきた orthorhombicity が、HEA 型 RE123 においても超伝導特性と相関することを見出した (Y. Shukunami et al., *Physica C* 2020)。また、3次元的な NaCl 構造を持つ金属テルライド M-Te の M サイトを HEA 化することにも成功した。AgInSnPbBiTe<sub>5</sub> が 2.6 K の超伝導体であることを発見し (Y. Mizuguchi, *JPSJ* 2019)、様々な HEA 型 M-Te 超伝導体を開発することに成功した (Md R. Kasem et al., *APEX* 2020)。これらの結果から、M-Te 系の T<sub>c</sub> は格子定数と逆相関することを見出した。また、3次元的な NaCl 構造においては、HEA 化により T<sub>c</sub> が低下する傾向があることを見出した。(HEA 型化合物の結晶構造を Fig. 2 に示す)

**岩塩型カルコゲナイド In<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>Te の高圧合成と超伝導** PbTe はバンドギャップを持つ半導体であり、Pb が 6s ローンペアを持つため、BiS<sub>2</sub> 系化合物との関連が期待できる。そこで、キャリアをドーピングして超伝導化するために、PbTe の Pb サイトに In を置換することを試みた。InTe は常圧下で合成すると TlSe 型構造をとるが、高圧合成により PbTe と同様の岩塩型構造をとるため、全固溶が期待できる。高圧合成により合成した In<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>Te の電気抵抗率、磁化率、比熱測定を行い、幅広い置換領域でバルク超伝導を示すことを確認した。バレンススキップ元素の In を含むが、基本的には弱結合の BCS モデルで超伝導ギャップを説明できることを報告した (M. Katsuno et al., *Condens. Matter* 2020)。

## 3) 新熱電材料の開発

**REOPnSe<sub>2</sub> 系層状化合物** BiS<sub>2</sub> 系層状化合物と類似の層状化合物における熱電材料探索を行っている。特に、ニクトゲン (Pn) を軽元素で置換した場合に高性能熱電材料となることが理論的に予測されていることから、軽元素置換の可能性を検討した。昨年度までは Pn = Sb の場合の合成に成功していたが、さらなる軽元素である As 置換を試み、NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>Sb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> において x = 0.6 まで合成可能であることがわかった。As 置換した試料は 600 K 付近において熱伝導率の温度依存性に異常が見られた。放射光 X 線回折の温度依存性を測定したところ、同温度域において c 軸長変化に異常が見られることを確認した。今後、熱伝導率と結晶構造の相関について、詳細な解析を進める予定である。一方で、As 置換により電気抵抗率は大幅に上昇したため、理論予測に反して熱電性能は減少する。局所的な構造歪みが絶縁性に重要な役割を果たしていると推測され、局所構造解析を行う準備を進めている。

**SnAs 系層状化合物** NaSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> をはじめとした SnAs 系層状化合物の超伝導研究と並行して、熱電材料としての可能性を検討している。超伝導転移を示す NaSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に対し、SrSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は 0.1 eV 程度のバンドギャップを持つことから熱電材料として有望であると推測し、SrSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の熱電性能を測定した。673

Kにおいて70  $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度のゼーベック係数が得られ、たしかに高い熱電性能を示す可能性が示唆された。今後ドーピングや合成条件最適化によるキャリア密度の制御による熱電性能の向上を試みる計画である。一方で、Snを含むSnTeなどの類推から、Sn欠損が熱力学的に安定に形成されるためにキャリア密度制御が容易ではない可能性がある。SnをInで置換したSrIn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>などの合成を試み、その熱電特性や結晶構造をSrSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>と比較することで、本物質群の研究を深める計画である。

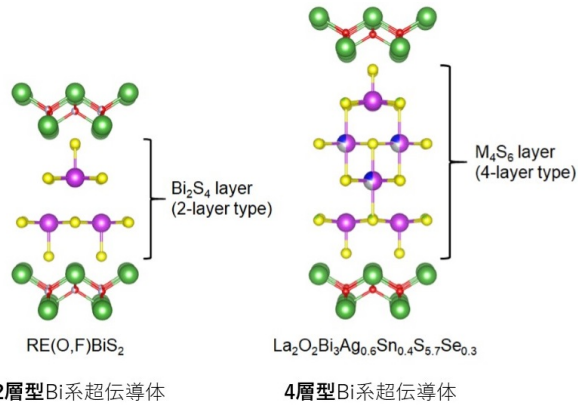


図 1: 2層型 Bi 系超伝導体の結晶構造と 4層型 Bi 系超伝導体の結晶構造図。

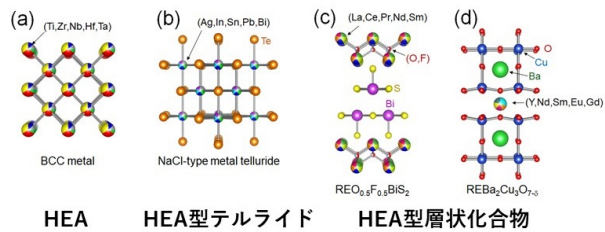


図 2: 高エントロピー合金型超伝導体の結晶構造図。

## 2. 研究業績

### 1) 論文

R. Sogabe, Y. Goto, T. Abe, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Miura, K. Tadanaga, Y. Mizuguchi: “Improvement of superconducting properties by high mixing entropy at blocking layers in BiS<sub>2</sub>-based superconductor REO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2</sub>”, *Solid State Commun.*, **295** (2019) 43

R. Jha, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Aoki, M. Nagao, I. Tanaka, Y. Mizuguchi: “Bulk superconductivity in a four-layer-type Bi-based compound La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Ag<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>S<sub>5.7</sub>Se<sub>0.3</sub>”, *Sci. Rep.*, **9**, (2019) 13346

G. M. Pugliese, F. Stramaglia, Y. Goto, K. Terashima, L. Simonelli, H. Fujiwara, A. Puri, C. Marini, M. Y. Hacısalihoglu, F. d’Acapito, T. Yokoya, T. Mizokawa, Y. Mizuguchi, N. L. Saini: “Temperature dependent local atomic displacements in NaSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> system”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **31** (2019) 425402

H. Yuwen, Y. Goto, R. Jha, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Mizuguchi: “Enhanced superconductivity by Na doping in SnAs-based layered compound Na<sub>1+x</sub>Sn<sub>2-x</sub>As<sub>2</sub>”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58** (2019) 083001

R. Matsumoto, Y. Goto, S. Yamamoto, K. Sudo, H. Usui, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, S. Adachi, T. Irifune, H. Takeya, H. Tanaka, K. Kuroki, Y. Mizuguchi, Y. Takano: “Pressure-induced superconductivity in the layered pnictogen diselenide NdO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x = 0.3 and 0.7)”, *Phys. Rev. B*, **100** (2019) 094528

Y. Mizuguchi: “Superconductivity in High-Entropy-Alloy Telluride AgInSnPbBiTe<sub>5</sub>”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88** (2019) 124708

Md. R. Kasem, K. Hoshi, R. Jha, M. Katsuno, A. Yamashita, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Mizuguchi: “Superconducting properties of high-entropy-alloy tellurides M-Te (M: Ag, In, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi) with a NaCl-type structure”, *Appl. Phys. Express*, **13** (2020) 033001

M. Nagao, A. Miura, D. Urushihara, Y. Maruyama, Y. Goto, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Wang, S. Watauchi, T. Asaka, Y. Takano, K. Tadanaga, I. Tanaka: “Flux Growth and Superconducting Properties of (Ce,Pr)OBiS<sub>2</sub> Single Crystals”, *Front. Chem.*, **8** (2020) 44

M. Katsuno, R. Jha, K. Hoshi, R. Sogabe, Y. Goto, Y. Mizuguchi: “High-Pressure Synthesis and Superconducting Properties of NaCl-Type In<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>Te (x = 0-0.8)”, *Condens. Matter*, **5** (2020) 14

Y. Shukunami, A. Yamashita, Y. Goto, Y. Mizuguchi: “Synthesis of RE123 high-T<sub>c</sub> superconductors with a high-entropy-alloy-type RE site”, *Physica C*, **572** (2020) 1353623

K. Sudo, Y. Goto, R. Sogabe, K. Hoshi, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi: “Doping-Induced Polymorph and Carrier Polarity Changes in Thermoelectric Ag(Bi,Sb)Se<sub>2</sub> Solid Solution”, *Inorg. Chem.*, **58** (2019) 7628

K. Terashima, Y. Yano, E. Paris, Y. Goto, Y. Mizuguchi, Y. Kamihara, T. Wakita, Y. Muraoka, N. L. Saini, T. Yokoya: “Enhanced thermoelectricity by controlled local structure in bismuth-chalcogenides”, *J. Appl. Phys.*, **125** (2019) 145105

## 2) 著書

該当なし

## 3) 特許

該当なし

## 4) 学会講演

### 国内会議

● 日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学, 2019年9月10-13日）

水口佳一：BiS<sub>2</sub>系層状化合物の新物質開発と超伝導発現条件（シンポジウム講演）

勝野正誉, Rajveer Jha, 後藤陽介, 水口佳一：PbTeに対するIn置換効果

星和久, 木俣基, 後藤陽介, 松田達磨, 水口佳一：BiCh<sub>2</sub>系超伝導体における超伝導面内異方性

山下愛智, 後藤陽介, 水口佳一：BiS<sub>2</sub>系層状超伝導体 Sr<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>FBiS<sub>2</sub> (RE:La,Ce,Pr,Nd,Sm) の結晶構造と超伝導特性

● 応用物理学会 第80回秋季学術講演会（北海道大学, 2019年9月18-21日）

後藤陽介, 水口佳一：層状アンチモン酸セレン化物の熱電輸送特性

### 国際会議

● The 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development  
2019年7月23日 (Toronto, Canada)

Y. Goto: SbSe<sub>2</sub>-based layered oxyselenides as a candidate multifunctional material for thermoelectric conversion and superconductivity(invited)

● MRM 2019 2019年12月10–14日 (Yokohama, Japan)

Y. Shukunami: Superconducting properties of RE123 superconductor with high-entropy-alloy-type RE site

Y. Goto: Layered Tin Pnictides as a New Class of van der Waals-type Superconductors(invited)

K. Hoshi: Two-Fold-Symmetric Magnetoresistance in Single Crystals of Tetragonal BiCh<sub>2</sub>-Based Superconductor LaO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2</sub>

A. Yamashita: Crystal structure and superconducting properties of Sr<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>FBiS<sub>2</sub> (RE: La, Ce, Pr, Nd, Sm) BiS<sub>2</sub>-based layered superconductors

R. Jha: Bulk superconductivity induced via two-site substitution in La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>M<sub>4</sub>S<sub>6</sub>-type layered oxychalcogenide La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Ag<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>S<sub>5.7</sub>Se<sub>0.3</sub>(invited)

● SCES 2019 2019年9月23–28日 (Okayama, Japan)

K. Hoshi, M. Kimata, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Mizuguchi: Two-Fold-Symmetric Magnetoresistance in Single Crystals of Tetragonal BiCh<sub>2</sub>-Based Superconductor LaO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2</sub>

Y. Goto: Superconductivity in layered tin pnictides

R. Jha, Y. Goto, Y. Mizuguchi: Bulk superconductivity in La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>M<sub>4</sub>S<sub>6</sub>-type layered oxychalcogenide La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Ag<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>S<sub>5.7</sub>Se<sub>0.3</sub>

● ISS 2019 2019年12月3–5日 (Kyoto, Japan)

Y. Goto: Superconductivity in layered tin pnictides with a van der Waals-type structure

● Superstripes 2019 2019年6月23–29日 (Ischia, Italy)

Y. Mizuguchi: BiS<sub>2</sub>-based layered superconductor with thick superconducting layers(invited)

A. Yamashita: Electrochemical Synthesis of Iron Chalcogenide Superconductors

● J-Physics 2019 2019年9月18–21日 (Kobe, Japan)

Y. Mizuguchi, R. Jha: Superconductivity in new layered oxychalcogenide RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>M<sub>4</sub>S<sub>6</sub> (M = Bi, Ag, Sn)

● SMEC 2019 2019年3月30–4月6日 (Miami, USA)

Y. Goto: SnPn-based layered superconductors(invited)