

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_2 系（Chはカルコゲン）・ SbCh_2 系層状化合物、 SnPn 系（Pnはニクトゲン）層状化合物、ジントル相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・熱電材料の開発を行っている。

1) BiCh_2 系超伝導体の研究

BiCh_2 系超伝導体の高圧相の超伝導発現機構解明 BiCh_2 系超伝導体は圧力の印加により正方晶構造から単斜晶構造に構造相転移することがわかっている。単斜晶相では、超伝導転移温度が大幅に上昇し、 La(O,F)BiS_2 の高圧相では、正方晶構造の $T_c \sim 2\text{ K}$ の5倍近い $T_c \sim 10\text{ K}$ が発現する。本研究では、高圧相の超伝導発現機構を探るため、硫黄同位体を用いた T_c の同位体効果を検証した。キャリアドーピング量を精密に制御可能な $(\text{Sr,RE})\text{FBiS}_2$ の圧力下超伝導相図を磁化測定から精密に作製し（Yamashita et al., Sci. Rep. 2020）、同位体効果検証に最適な組成を見出した。 $(\text{Sr,Lu})\text{FBiS}_2$ において同位体試料（ ^{32}S および ^{34}S ）の精密合成と圧力下磁化率測定から、高圧相（単斜晶相）では同位体効果が観測され、フォノンが超伝導発現機構に重要であることを見出した（Yamashita et al., Sci. Rep. 2021）。正方晶構造の La(O,F)BiSSe （Hoshi et al., PRB 2017）および $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ （Jha, Mizuguchi, APEX 2020）の同位体効果に関しては、同位体効果が観測されない非従来型機構を示唆する結果が得られており、高圧相の結果とあわせて議論することで、 BiCh_2 系超伝導体において「結晶構造対称性の変化により、超伝導機構のスイッチングが起きている可能性」を提案した。（実験結果の図を Fig. 1 に示す）

ネマティック超伝導に関する研究 BiCh_2 系超伝導体において、結晶構造の対称性（伝導面内に4回回転対称性を有する）を破った超伝導状態の面内異方性（2回回転対称性）が観測され（Hoshi et al., JPSJ 2019）、ネマティック超伝導状態が発現していると考えられる。ネマティック超伝導は、 Bi_2Se_3 系超伝導体（トポロジカル超伝導体候補物質）でも観測されており、本系との関連も含め、さらなる研究が求められている。2020年度の研究では、ネマティック超伝導が $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{BiSSe}$ （Hoshi et al., J. Phys. Commun. 2020）や $\text{CeOBiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ （Kiyama et al., PSS-RRL2021）でも観測されることを見出した。また、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiSSe}$ の低温結晶構造解析を行い、Fドーピング量が $x = 0.03$ を超えると低温においても正方晶構造を保つことを示し、低温で観測されるネマティック超伝導が構造対称性の低下に由来するものでないことを示した（Hoshi et al., Condens. Matter 2020）。

4層型 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_6$ の圧力下超伝導相図 BiS_2 系超伝導体の伝導層は2層型（2枚の BiS_2 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 $\text{La}_2\text{O}_2\text{M}_4\text{S}_6$ の超伝導体の開発を行ってきた。2020年度の研究で、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_6$ の高圧下結晶構造解析と高圧下電気抵抗測定を行い、圧力下超伝導相図を作製した。2層型では、高圧印加により正方晶から単斜晶へと構造相転移を起こし、転移温度が大幅に上昇することがわかっていた。4層型においては、2 GPa程度までの低圧領域では正方晶構造を保ち、そこでバルク超伝導が発現することがわかった。4 GPa以上の高圧領域では T_c の上昇が観測され、8 Kに達した領域で低対称構造への構造変化が観測された（Liu et al., JPCM 2021）。複雑な4層型資料の高圧下構造解析であったため、高圧相の構造同定には至っていないが、今後の研究で解明していきたい。

2) 高エントロピー合金型 (HEA 型) 超伝導体・熱電材料の研究

新しい HEA 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 2018 年以降行っている。2020 年度の研究では, CuAl_2 型構造をもつ TrZr_2 (Tr: 遷移金属) の Tr サイトを HEA 化した新しい超伝導体 $(\text{Co, Ni, Cu, Rh, Ir})\text{Zr}_2$ を開発した (Mizuguchi et al., Mater. Res. Lett. 2021)。数種類の $(\text{Fe, Co, Ni, Rh, Ir})\text{Zr}_2$ 超伝導体も合成し, T_c が混合エントロピーと相関を示さないことを見出した (Kasem et al., J. Mater. Sci. 2021)。一方, 比熱測定から超伝導ギャップに関する情報を評価すると, 混合エントロピーの増大に伴い, 超伝導ギャップの開き方に明確に不均一化することが観測されている。このことは, TrZr_2 が HEA 化の影響を強く受ける 3次元構造と, ほとんど影響を受けない 2次元構造の中間に位置する構造次元性を持っていることに起因すると考えており, 超伝導体の HEA 化を理解する上で重要な系であると考えている。2020 年度には新 HEA 型超伝導体として, Nb_3Sn 型の $\text{Nb}_3(\text{Al, Sn, Ge, Ga, Si})$ も開発した (Yamashita et al., J. Alloy Compd 2021)。3次元構造を有するため HEA 化により T_c が低下してしまったが, 混合エントロピーの増大により H_{c2} や J_c が向上する傾向がみられた。

NaCl 型カルコゲナイド 2019 年に NaCl 型を持つ金属テルライド超伝導体 $(\text{Ag, In, Sn, Pb, Bi})\text{Te}$ を報告した (Mizuguchi, JPSJ2019)。2020 年度は, この物質をベースとし, M サイト (Ag や Bi など) とカルコゲンサイト (Se や Te) を両方とも合金化し, 単一サイトの HEA 化では達成できない非常に高い混合エントロピーを実現する手法を開発した (Yamashita et al., Dalton Trans. 2020)。また, 同手法を用いて熱電材料開発を行い, 低い熱伝導率と高い無次元性能指数 ZT を有する HEA 型熱電材料を開発した。

3) 熱電材料の開発

異方的キャリア極性を示す配向多結晶 NaSn_2As_2 の作製 従来の熱電変換では, キャリア極性が p 型の材料と, n 型の材料を組み合わせモジュールを組み立てる。すなわち, それぞれの材料の熱電特性を最適化したうえで, 機械強度や化学的安定性の異なる p 型・n 型材料を組み合わせ熱電変換素子を作製する必要があった。これに対し, 結晶中のある方向においては p 型であり, 別の方向には n 型である, という異方性を示す材料を用いた場合, p 型・n 型の材料を組み合わせることなく, 単一の材料による熱電変換が可能になる。2019 年には他グループにより NaSn_2As_2 が異方的なキャリア極性を示すことが報告されたが (He et al. Nature Mater. 2019), 試料が微小単結晶であることから熱電モジュールへの応用は困難であった。本研究では, 一軸加圧焼結を用いることで NaSn_2As_2 配向多結晶を作製し, 多結晶においても異方的なキャリア極性という特異な性質が維持されることを明らかにした。大型化, 加工が容易であることから, 具体的な熱電モジュール構築が検討可能になる。今後, 材料の選択肢が飛躍的に広がり, さらなる高性能材料の開発が期待される (Nakamura et al., Appl. Phys. Lett. 2021 Editor's pick)。 (実験結果の図を Fig. 2 に示す)

As/P 系ジントル相 $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$, SrSn_2As_2 の熱電特性 ジントル相化合物は共有結合したアニオン・ネットワークにイオン結合したカチオンから構成される一連の物質群であり, 高い熱電特性が報告されてきた。従来のジントル相熱電材料はニクトゲンとして Sb を用いていたが, 最近 As を含む場合でも高い熱電特性を示すことが報告され始めている。本研究では, As/P 系ジントル相 $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$, SrSn_2As_2 の熱電特性を明らかにした。 $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ のキャリア密度は $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であるのに対し, SrSn_2As_2

は $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であった。これは SrSn_2As_2 に含まれるSn欠損に由来すると考えられる。 $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ の電力因子は $x = 0.1, 0.2$ のとき $\sim 1 \text{ mW/mK}^2$ という比較的高い値を示す。無次元性能指数 ZT は最大で0.29であり、熱伝導率低減によりさらなる熱電特性向上が期待できる。興味深い点は、第一原理計算によれば EuIn_2As_2 と SrSn_2As_2 はバンド反転を伴うトポロジカル物質であるのに対し、 EuIn_2P_2 は通常の半導体である点であり、本研究で合成した $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ はトポロジカル量子相転移の研究という観点からも重要となりうることを示した (Shinozaki et al., ACS Appl. Energy Mater. 2021)。

リチウムイオン二次電池の負極材料 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$ の開発 NaSn_2As_2 や $\text{Na}_{1-x}\text{Sn}_2\text{P}_2$ といった新超伝導物質を報告してきた。本研究では、 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$ の合成に成功し、その結晶構造や輸送特性を明らかにした。結晶構造はLi/Snの混合占有により特徴づけられる。上記の超伝導体とは異なり、 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$ は0.5 K以上では超伝導転移を示さないが、これはLi/Sn混合占有により電子構造が大きく変化するためであると考えられる。また、X線回折などの平均構造解析のみならず、 ^{31}P 核磁気共鳴測定から局所的な秩序構造を持つことを示した。さらに、ハニカム型SnP伝導層とLi/Snスペーサー層からなる結晶構造が、Liをインターカレートしたグラファイトに類似している点に着想を得て、 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$ をリチウムイオン二次電池の負極材料として検討した。単粒子電気化学測定により充放電特性が観測され、負極材料として活性を示すことを明らかにした (Goto et al., J. Mater. Chem. A 2021)。

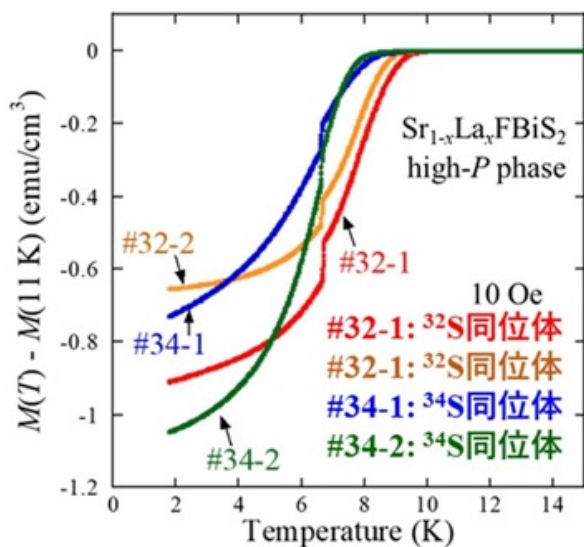


図 1: BiS_2 系超伝導体の同位体効果に関する図。

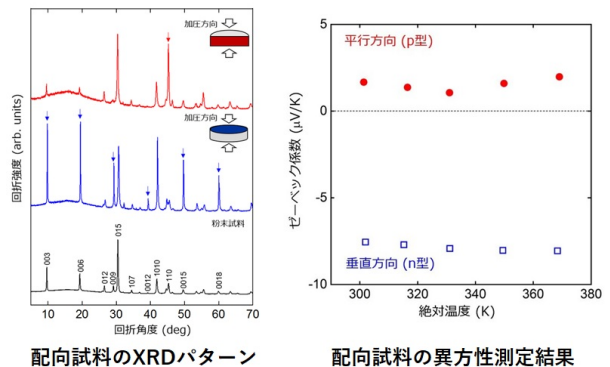


図 2: NaSn_2As_2 多結晶試料における異方的キャリア極性の図。

2. 研究業績

1) 論文

A. Yamashita, T. D. Matsuda, Y. Mizuguchi: “Synthesis of new high-entropy alloy-type $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Si})$ superconductors”, *J. Alloy Compd.*, **868** (2021) 159233

Y. Goto, S. Nakanishi, Y. Nakai, T. Mito, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Usui, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Nakacho, Y. Yamada, K. Kanamura, Y. Mizuguchi: “The crystal structure and electrical/thermal transport properties of $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$ and its performance as a Li-ion battery anode material”, *J. Mater. Chem. A*, **9**, (2021) 7034

- Md. R. Kasem, A. Yamashita, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Mizuguchi: “Synthesis of high-entropy-alloy-type superconductors (Fe,Co,Ni,Rh,Ir)Zr₂ with tunable transition temperature”, *J. Mater. Sci.*, **56** (2021) 9499
- R. Kiyama, K. Hoshi, Y. Goto, Y. Mizuguchi: “Investigation of Superconducting Properties and Possible Nematic Superconductivity in Self-Doped BiCh₂-Based Superconductor CeOBiS_{1.7}Se_{0.3}”, *Phys. Status Solidi RRL*, **56** (2021) 2000546
- K. Hoshi, K. Sudo, Y. Goto, M. Kimata, Y. Mizuguchi: “Investigation of in-plane anisotropy of c-axis magnetoresistance for BiCh₂-based layered superconductor NdO_{0.7}F_{0.3}BiS₂”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60** (2021) 020907
- A. Yamashita, H. Usui, K. Hoshi, Y. Goto, K. Kuroki, Y. Mizuguchi: “Possible pairing mechanism switching driven by structural symmetry breaking in BiS₂-based layered superconductors”, *Sci. Rep.*, **11** (2021) 230
- Y. Mizuguchi, Md. R. Kasem, T. D. Matsuda: “Superconductivity in CuAl₂-type Co_{0.2}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Rh_{0.3}Ir_{0.3}Zr₂ with a high-entropy-alloy transition metal site”, *Mater. Res. Lett.*, **9** (2021) 141
- K. Hoshi, S. Sakuragi, T. Yajima, Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi: “Structural Phase Diagram of LaO_{1-x}F_xBiSSe: Suppression of the Structural Phase Transition by Partial F Substitutions”, *Condens. Matter*, **5** (2020) 81
- G. M. Pugliese, E. Paris, F. G. Capone, F. Stramaglia, T. Wakita, K. Terashima, T. Yokoya, T. Mizokawa, Y. Mizuguchi, N. L. Saini: “The local structure of self-doped BiS₂-based layered systems as a function of temperature”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22** (2020) 22217
- K. Hoshi, M. Kimata, Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, M. Nagao, Y. Mizuguchi: “Two-fold symmetry of in-plane magnetoresistance anisotropy in the superconducting states of BiCh₂-based LaO_{0.9}F_{0.1}BiSSe single crystal”, *J. Phys. Commun.*, **4** (2020) 095028
- R. Jha, Y. Mizuguchi: “Unconventional isotope effect on transition temperature in BiS₂-based superconductor Bi₄O₄S₃”, *Appl. Phys. Express*, **13** (2020) 093001
- A. Yamashita, K. Kihou, H. Kunioka, H. Nishiate, A. Yamamoto, Y. Goto, Y. Mizuguchi, T. Iida, Y. Takano, C. H. Lee: “Thermoelectric properties of NaZn_{4-x}Cu_xAs₃ crystalized in the rhombohedral structure”, *J. Solid State Chem.*, **291** (2020) 121588
- A. Yamashita, R. Jha, Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, C. Kawashima, K. Ishida, H. Takahashi, Y. Mizuguchi: “Evolution of two bulk-superconducting phases in Sr_{0.5}RE_{0.5}FBiS₂ (RE: La, Ce, Pr, Nd, Sm) by external hydrostatic pressure effect”, *Sci. Rep.*, **10** (2020) 12880
- R. Jha, Y. Goto, R. Higashinaka, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi: “Improvement of superconducting properties by chemical pressure effect in Eu-doped La_{2-x}Eu_xO₂Bi₃Ag_{0.6}Sn_{0.4}S₆”, *Physica C*, **876** (2020) 1353731
- A. Yamashita, R. Jha, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Mizuguchi: “An efficient way of increasing the total entropy of mixing in high-entropy-alloy compounds: a case of NaCl-type (Ag,In,Pb,Bi)Te_{1-x}Se_x (x = 0.0, 0.25, 0.5) superconductors”, *Dalton Trans.*, **49** (2020) 9118

G. M. Pugliese, F. Stramaglia, F. G. Capone, M. Y. Hacisalihoglu, R. Kiyama, R. Sogabe, Y. Goto, S. Pollastri, D. Oliveira De Souza, L. Olivi, T. Mizokawa, Y. Mizuguchi, N. L. Saini: “Local structure displacements in $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiSSe}$ as a function of Ce substitution”, *J. Phys. Chem. Solids*, **147** (2020) 109648

R. Jha, Y. Mizuguchi: “Superconductivity in $\text{La}_2\text{O}_2\text{M}_4\text{S}_6$ -Type Bi-based Compounds: A Review on Element Substitution Effects”, *Condens. Matter*, **5** (2020) 27

R. Jha, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Mizuguchi: “Superconductivity in Se-doped $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$ with a $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{Ch}_4$ -type thick conducting layer”, *EPL*, **129** (2020) 67001

K. Morino, Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi: “Crystal Structure and Thermoelectric Transport Properties of As-Doped Layered Pnictogen Oxyselenides $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{Se}_2$ ”, *Materials*, **13** (2020) 2164

R. Kiyama, Y. Goto, K. Hoshi, R. Jha, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Mizuguchi: “Bulk Superconductivity Induced by Se Substitution in Self-Doped BiCh_2 -Based Compound $\text{CeOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89** (2020) 064702

E. Paris, B. Joseph, C. Marini, K. Terashima, T. Wakita, T. Yokoya, Y. Mizuguchi, T. Mizokawa, N. L. Saini: “High-pressure x-ray absorption and diffraction study of the self-doped superconductor EuFBiS_2 ”, *Phys. Rev. B*, **101** (2020) 214526

2) 著書

Y. Mizuguchi, A. Yamashita: “Superconductivity in HEA-Type Compounds”, *IntechOpen (Online book chapter)*, **2021** DOI: 10.5772/intechopen.96156

3) 特許

後藤陽介, 水口佳一, 中村尚人, 「異方性多結晶体及びその製造方法」, 出願日: 2020年11月30日, 特願 2020-199146

水口佳一, 山下愛智, 「熱電材料、熱電変換素子、熱電発電モジュールおよびペルチェ冷却器」, 出願日: 2020年11月30日, 特願 2020-199059

4) 学会講演

国内会議

● TMU Materials 2020 (オンライン (都立大主催), 2020年9月25日)

M. Katsuno: “High-Pressure Synthesis and Superconducting Properties of NaCl-Type $\text{In}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ ($x = 0-0.8$)”

K. Hoshi: “In-plane anisotropy of the magnetoresistance in the superconducting state for BiCh_2 -based superconductor”

S. Liu: “High pressure effects on superconducting properties and crystal structure of $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_6$ ”

A. Yamashita : “ S isotope effect for high pressure phase of (Sr,La)FBiS₂ superconductor ”

T. Inui : “ Synthesis of Ca-substituted four-layer-type BiS₂-based compound ”

Y. Shukunami : “ Synthesis of RE123 superconductors with a high-entropy-alloy-type RE site ”

Md. R. Kasem : “ Superconducting properties of HEA tellurides M-Te (M: Ag, In, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi) with a NaCl-type structure and atomic displacements ”

K. Shinozaki : “ Thermoelectric properties and element substitution effects of EuIn₂As₂ ”

N. Nakamura : “ Axis-dependent carrier polarity of polycrystalline NaSn₂As₂ and its potential ”

● ISSP ワークショップ (オンライン (物性研主催) 9月24, 28–29日)

水口 佳一 : “ Bi系層状超伝導体の特性制御 ” (招待講演)

● TCTFN2020 (オンライン (都立大主催) 12月1日)

後藤 陽介 : “ Axis-dependent carrier polarity in NaSn₂As₂ ” (招待講演)

● 2021年日本物理学会年次大会 (オンライン 3月12–15日)

水口 佳一 : “ BiS₂系層状超伝導体の発見と超伝導発現条件の解明 ” (若手奨励賞記念講演)

劉 蘇鵬 : “ 多層型伝導層を持つ層状超伝導体 La₂O₂Bi₃Ag_{0.6}Sn_{0.4}S₆ の圧力下超伝導相図 ”

中村 尚人 : “ 多結晶 NaSn₂As₂ の異方的なキャリア極性 ”

Md. Riad Kasem : “ Superconductivity in High-Entropy-Alloy-type compound TrZr₂ ” (英語講演)

国際会議

● REWS2020 2020年10月28–29日 (Online, Organized by Muroran Tech.)

A. Yamashita: “ Possible pairing mechanism switching by structural symmetry breaking in (Sr,La)FBiS₂ ” (Invited)