

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、BiCh₂系（Chはカルコゲン）・SbCh₂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・熱電材料の開発および物性研究を行っている。

1) BiCh₂系層状化合物の研究

BiCh₂系超伝導体 RE(O,F)BiCh₂ の上部臨界磁場 BiCh₂系超伝導体は発見当初から高い上部臨界磁場 (B_{c2}) が報告されてきた。本研究では、Se部分置換によってバルク超伝導性を向上させた RE(O,F)BiCh₂ の単結晶を育成し、強磁場を用いた磁気抵抗測定から高い B_{c2} の起源を探った。まず、RE = La の系において、パルス強磁場（東大物性研共同利用による）を用いた測定から、55 T 程度の磁場中（ab 面内方向）でも超伝導状態が維持されることがわかった（磁場温度相図を図 1 に示す）。 B_{c2} の温度依存性から、パウリ極限が局所的な空間反転対称性の破れにより高められ、軌道極限が層状構造による擬二次元的な電子状態によって高められていることを提案した（Hoshi et al., Sci. Rep. 2022）。同様に、RE = Pr の系においても高い B_{c2} が観測されたが、RE = Ce の系では面内 B_{c2} が非常に低い結果となった。この起源は Ce の持つ磁性が影響していると現時点では考えている（木山・修論，論文投稿中）。2021 年度の研究では、新たな元素置換についても検討を行い、LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ の O サイトに Cl を置換できる可能性を見出した（森野・修論）。

グリユナイゼン定数を用いた非調和性の検出 BiCh₂系層状化合物は BiCh 面内の原子振動が非調和的であることが中性子非弾性散乱からわかっており、非調和性の増大に伴う熱伝導率の低下が高い熱電性能指数を達成する。2021 年度の研究では、物質の非調和性の指標となるグリユナイゼン定数を評価する実験環境を整備し、熱電材料 LaOBiS_{2-x}Se_x の評価を行った。本系では Se 置換によって非調和性が増し、低エネルギーフォノンモードがソフト化する。グリユナイゼン定数は Se 置換により増加し、中性子非弾性散乱の結果と一致する振る舞いを示した（Abbas et al., APEX 2021）。このことから BiCh₂系層状化合物の非調和性評価に対してグリユナイゼン定数が有用であることがわかった。そこで、超伝導と非調和性の相関を探るため、超伝導組成である RE(O,F)BiS₂ におけるグリユナイゼン定数の RE イオン依存性（面内化学圧力依存性）を評価した。その結果、面内化学圧力上昇による非調和性の増大が確認され、非調和性が増した組成において超伝導が発現し転移温度が上昇することがわかった（Abbas et al., arXiv:2203.11566）。今後は様々な組成の BiCh₂系超伝導体における非調和性を評価し、超伝導との相関をより詳細に解明する。

2) 高エントロピー合金型 (HEA 型) 超伝導体の研究

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。2021 年度の研究では、銅酸化物高温超伝導体 RE123 の RE サイトの配置エントピーを変化させたバルク試料の評価および薄膜作製を行った（Yamashita et al., Royal

Soc. Open Sci. 2022; JJAP 2022). その結果, RE サイトの HEA 化が超伝導特性の低下につながらないことを確認した. 今後は, HEA 化によって付与が期待できる粒子線照射耐性の向上を横国大との共同研究にてすすめていく. また, PbBi_2Te_4 の Pb サイトを HEA 化した層状化合物 MBi_2Te_4 (Nakahira et al., Materials 2022) や, A15 型 V_3Ge をハイエントロピー化した V_3X の合成を行った. V_3X の結晶構造を放射光 XRD により分析したところ, HEA 組成を持った 5 領域からなる相分離が生じている材料であることがわかり, 同程度の転移温度を持つ V_3Ge の B_{c2} と比べて明らかに高い B_{c2} を示すことがわかった. HEA 組成を保ちながら局所的な相分離を生じさせた合金は, CCA (Compositionally Complex Alloy) と呼ばれる最近定義された新材料であり, 相分離による特性の向上が期待されている. 本研究で開発した V_3X は初の CCA 化合物超伝導体といえる. 今後, 相分離が無い HEA 型化合物と CCA 型化合物の超伝導特性や熱電性能を研究していく. また, 金属テルライド超伝導体 AgInSnPbBiTe_5 の類似物質の探索を行い, $(\text{Ag},\text{Sn},\text{Bi})\text{Te}$ や $(\text{Ag},\text{Sn},\text{Pb},\text{Bi})\text{Te}$ が半導体であり, バンド計算からトポロジカル結晶絶縁体である可能性を報告した. これらの組成において, In 置換が系を金属化し超伝導を発現させることを見出した (Sci. Rep. 2021; arXiv:2204.00407).

NaCl 型カルコゲナイドの高圧下物性 金属テルライド超伝導体 AgInSnPbBiTe_5 の高圧下物性 (結晶構造・超伝導特性・電子状態) の評価を行った. 配置エントロピーがゼロの NaCl 型 PbTe では, 高圧印加によって直方晶構造, さらに CsCl 型へ構造相転移をするが, 配置エントロピーを高めた AgPbBiTe_3 や AgInSnPbBiTe_5 では直方晶相が抑制され, NaCl 型および CsCl 型が安定化することがわかった. また, 興味深いことに, 配置エントロピーを高めるに従い, CsCl 相での超伝導転移温度の圧力依存性がフラットになることがわかった (図 2). すなわち, HEA 組成では転移温度が圧力に依存せず一定になる. X 線吸収分光により電子状態を観察すると, PbTe と AgInSnPbBiTe_5 の電子状態 (Pb エッジおよび Bi エッジでの分光) の圧力依存性は非常によく似た振る舞いを示すことがわかり, AgInSnPbBiTe_5 の圧力下における転移温度の異常なふるまいが電子状態変化では説明できず, HEA 化により生じた得意な局所構造によるものであると提案した (Kasem et al., arXiv:2112.06461). 同様の圧力印加に鈍感な転移温度変化は合金ベースの HEA で観測されており, 今後の研究で HEA 型超伝導体における圧力下転移温度変化に関する普遍性を研究する.

3) 熱電材料研究

新規熱電材料の開発 高い配置エントロピーを持つ熱電として, $(\text{Ag},\text{Pb},\text{Bi})(\text{S},\text{Se},\text{Te})$ を開発し, 熱電物性を評価した. 2 サイトを合金化することで高い配置エントロピーを実現した. n 型の特徴を示す熱電材料が得られ, 723 K において $ZT = 0.54$ が得られた (Yamashita et al., Mater. Res. Lett. 2021). 今後は組成の最適化と, HEA 化が熱電物性に及ぼす影響を解明する. また, Zintl 相 $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ の多結晶試料を合成し, 両極性ドーピング可能であることを見出した. 従来の Zintl 相化合物の多くが p 型であるのに比して特徴的な物質であることがわかった (Tomitaka et al., J. Mater. Chem. A 2022).

異方的キャリア極性を示すバルク試料の開発 熱電材料の特性を表す物理量にゼーベック係数がある. 最近, 一部の物質において結晶方位によってゼーベック係数の符号 (キャリア極性) が異なる物質が報告されている. 2021 年度の研究では, 単結晶において異方的キャリア極性が報告されていた NaSn_2As_2 に着目し, 配向多結晶を作成することで, バルク試料においても異方的キャリア極性が発現することを明らかにした (Nakamura et al., APL 2021: editor's pick). また, NaSnAs においても同様の配向多結晶の作製と異方的キャリア特性評価を行った (Omprakash et al., Mater. Today Commun. 2022).

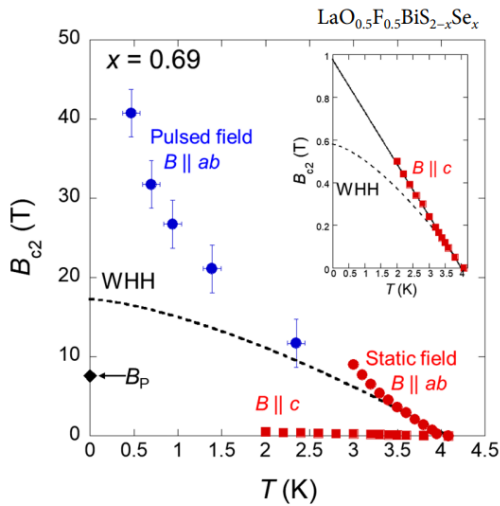


図 1: $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{S}_{1.31}\text{Se}_{0.69}$ の上部臨界磁場に関する図.

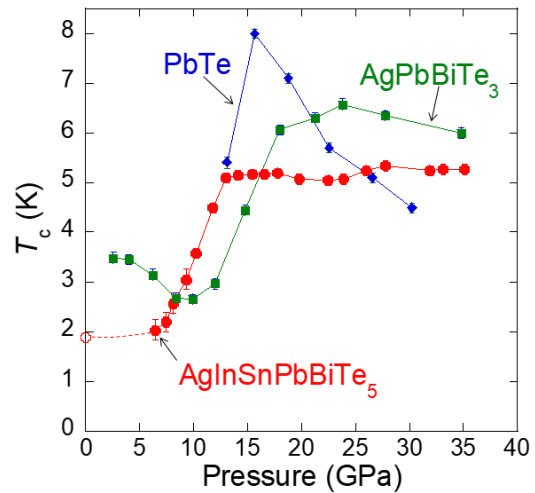


図 2: PbTe , AgPbBiTe_3 , AgInSnPbBiTe_5 の転移温度の圧力依存性に関する図.

2. 研究業績

1) 論文

N. Tomitaka, Y. Goto, K. Morino, K. Hoshi, Y. Nakahira, H. Ito, A. Miura, H. Usui, Y. Mizuguchi: “Bipolar doping and thermoelectric properties of Zintl arsenide $\text{Eu}_5\text{In}_2\text{As}_6$ ” *Journal of Materials Chemistry A*, **9** (2021) 26362

A. Yamashita, Y. Shukunami, Y. Mizuguchi: “Improvement of critical current density of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ by increase in configurational entropy of mixing” *Royal Society Open Science*, **9** (2021) 211874

Y. Yuan, H. Arima, M. Masaoka, Y. Naito, Y. Hijikata, R. Jha, Y. Mizuguchi, K. Matsubayashi: “Pressure tuning of localization and superconductivity in LaOPbBiS_3 and $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ ” *Physical Review B*, **105**, (2022) 064509

K. Hoshi, R. Kurihara, Y. Goto, M. Tokunaga, Y. Mizuguchi: “Extremely high upper critical field in BiCh_2 -based (Ch: S and Se) layered superconductor $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.22$ and 0.69)” *Scientific Reports*, **12**, (2022) 288

S.S. Philip, A. Athauda, Y. Goto, Y. Mizuguchi, D. Louca: “Out-of-Plane Sulfur Distortions in the $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ Superconductor” *Condensed Matter*, **6** (2021) 48

T. Mitobe, K. Hoshi, M. Kasem, R. Kiyama, H. Usui, A. Yamashita, R. Higashinaka, T.D. Matsuda, Y. Aoki, T. Katase, Y. Goto, Y. Mizuguchi: “Superconductivity in In-doped AgSnBiTe_3 with possible band inversion” *Scientific Reports*, **11** (2021) 22885

M.R. Kasem, A. Yamashita, T. Hatano, K. Sakurai, N. Oono-Hori, Y. Goto, O. Miura, Y. Mizuguchi: “Anomalous broadening of specific heat jump at T_c in high-entropy-alloy-type superconductor TrZr_2 ” *Superconductor Science and Technology*, **34** (2021) 125001

- A. Yamashita, Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi: “n-Type thermoelectric metal chalcogenide (Ag,Pb,Bi)(S,Se,Te) designed by multi-site-type high-entropy alloying” *Materials Research Letters*, **9** (2021) 366
- H. Ito, K. Shitara, Y. Wang, K. Fujii, M. Yashima, Y. Goto, C. Moriyoshi, N.C. Rosero- Navarro, A. Miura, K. Tadanaga: “Kinetically Stabilized Cation Arrangement in Li_3YCl_6 Superionic Conductor during Solid- State Reaction” *Advanced Science*, **8** (2021) 2101413
- K. Hoshi, Y. Mizuguchi: “Experimental overview on pairing mechanisms of BiCh_2 -based (Ch: S, Se) layered superconductors” *Journal of Physics: Condensed Matter*, **33** (2021) 473001
- 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” *Journal of Alloys and Compounds*, **868** (2021) 159233
- K. Miyaki, O. Miura, Y. Mizuguchi: “Relationship between anion height and superconducting properties for $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ bulk single crystals” *Journal of Physics: Conference Series*, **1975** (2021) 012011
- J. Lee, M. Nagao, Y. Mizuguchi, J. Ruff: “Direct observation of an incommensurate charge density wave in the BiS_2 -based superconductor $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ” *Physical Review B*, **103** (2021) 245120
- F.I. Abbas, A. Yamashita, K. Hoshi, R. Kiyama, M.R. Kasem, Y. Goto, Y. Mizuguchi: “Investigation of lattice anharmonicity in thermoelectric $\text{LaOBiS}_{2x}\text{Se}_x$ through Grneisen parameter” *Applied Physics Express*, **14** (2021) 071002
- A. Miura, C.J. Bartel, Y. Goto, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Wang, T. Yaguchi, M. Shirai, M. Nagao, N.C. Rosero- Navarro, K. Tadanaga, G. Ceder, W. Sun: “Observing and Modeling the Sequential Pairwise Reactions that Drive Solid-State Ceramic Synthesis” *Advanced Materials*, **33** (2021) 2100312
- S. Liu, R. Matsumoto, R. Jha, A. Yamashita, S.I. Kawaguchi, Y. Goto, Y. Takano, Y. Mizuguchi: “High-pressure effects on superconducting properties and crystal structure of Bi-based layered superconductor $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_6$ ” *Journal of Physics: Condensed Matter*, **33** (2021) 225702
- H. Ito, A. Miura, Y. Goto, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, N.C. Rosero- Navarro, K. Tadanaga: “Phase transition, magnetic, and electronic properties of CeOInS_2 ” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **129** (2021) 249
- M. Kasem, A. Yamashita, Y. Goto, T.D. Matsuda, Y. Mizuguchi: “Synthesis of high-entropy-alloy-type superconductors $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Ir})\text{Zr}_2$ with tunable transition temperature” *Journal of Materials Science*, **56** (2021) 9499
- M. Calpa, H. Nakajima, S. Mori, Y. Goto, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, N.C. Rosero- Navarro, A. Miura, K. Tadanaga: “Formation Mechanism of β - Li_3PS_4 through Decomposition of Complexes” *Inorganic Chemistry*, **60** (2021) 6964
- K. Shinozaki, Y. Goto, K. Hoshi, R. Kiyama, N. Nakamura, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Usui, Y. Mizuguchi: “Thermoelectric Properties of the As/P-Based Zintl Compounds $\text{EuIn}_2\text{As}_{2x}\text{P}_x$ ($x = 02$) and SrSn_2As_2 ” *ACS Applied Energy Materials*, **4** (2021) 5155

N. Nakamura, Y. Goto, Y. Mizuguchi: “Axis-dependent carrier polarity in polycrystalline NaSn_2As_2 ” *Applied Physics Letters*, **118** (2021) 153903

R. Kiyama, K. Hoshi, Y. Goto, Y. Mizuguchi: “Investigation of Superconducting Properties and Possible Nematic Superconductivity in Self-Doped BiCh_2 -Based Superconductor $\text{CeOBiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ” *Physica Status Solidi (RRL) Rapid Research Letters*, **15** (2021) 2000546

S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, T. Matsushita, A. Yamashita: “Three-dimensional Atomic Image of FeSe High-temperature Superconductor by X-ray Fluorescence Holography” *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **20** (2022) 36

2) 著書

後藤陽介：“pn 共存型の新しい熱電材料の開発”，*グリーンエネルギー* 2021年9月号, **2021**

3) 学会講演

国内会議

● 金研 WS (オンライン (金研中性子主催) 2月15–16日)

水口 佳一：“局所構造を制御した新超伝導体の開発” (招待講演)

● 強磁場研究会 (オンライン 11月30日)

水口 佳一：“強磁場を用いた BiS_2 系超伝導体の物性研究” (招待講演)

● 第77回日本物理学会年次大会 (オンライン 3月15–19日)

水口 佳一：“高エントロピー合金型熱電材料の探索”

山下 愛智：“高エントロピー合金型金属カルコゲナイド系化合物の熱電特性”

中村 尚人：“多結晶 NaSn_2As_2 の異方的なキャリア極性”

Md. Riad Kasem：“High Pressure Effect on High-Entropy-Alloy-Type AgInSnPbBiTe_5 Compound” (英語講演)

F. I. Abbas：“Detection of anharmonicity of lattice vibration using Grüneisen parameter in BiCh_2 -based layered compounds”

● 2021年日本物理学会秋季大会 (オンライン 9月20–23日)

木山諒亮：“ BiCh_2 系超伝導体 $\text{RE}(\text{O},\text{F})\text{Bi}(\text{S},\text{Se})_2$ における磁気抵抗の面内異方性”

山下愛智：“ BiS_2 系超伝導体の高圧相における同位体効果の検証”

水口佳一：“高エントロピー合金型化合物 TrZr_2 の超伝導特性”

中平夕貴：“放射光 X 線回折による酸素四面体の頂点共有ネットワークをもつ強誘電体の構造相転移”

● 第69回応用物理学会春季学術講演会 (青学大相模原 C(hybrid) 2022年3月22–26日)

山下愛智：“PLD法による高エントロピー $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ 超伝導薄膜の作製”

● 第38回強誘電体会議（オンライン 6月1日-4日）

中平夕貴：“アルミネートソーダライト型強誘電体 $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ の立方晶構造の特徴”

国際会議

● MRM2021 2021年12月13-16日（Yokohama）

A. Yamashita: “Enhancement of critical current density of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ by the increase in configurational entropy of mixing at the RE site”

Y. Goto: “Axis-dependent carrier polarity in polycrystalline NaSn_2As_2 ”

D. Gomita: “Valence State of Samarium in BiS_2 -Based $\text{RE}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ ”

F. I. Abbas: “Detection of anharmonicity of lattice vibration using Grüneisen parameter in BiCh_2 -based layered compounds”

Md. R. Kasem: “Superconducting Properties In High-Entropy-Alloy-Type TrZr_2 Compounds”

Y. Mizuguchi: “Material design concept for superconducting high-entropy-alloy-type compounds”

● 1st Japan-France Virtual Workshop on Thermoelectrics 2021年9月27-30日（Online）

Y. Goto: “Axis-dependent carrier polarity in polycrystalline NaSn_2As_2 for transverse thermoelectrics”