

超伝導物質研究室

1. 研究活動の概要

本研究室では、新奇超伝導体や高性能熱電変換材料などの新物質開発を行っており、それら新物質の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）層状超伝導体やSnAs系層状超伝導体、SnTe系超伝導体の研究を進めている。また、BiやSbのカルコゲナイドにおける熱電材料開発を進めている。

1) BiCh₂系超伝導研究

新しいBiCh₂系超伝導体の探索 これまでの研究で、BiCh₂系超伝導体における超伝導発現に重要なパラメータが見出されてきた。一つはBiCh₂層への電子ドーピングであり、もう一つは面内化学圧力効果である。（面内化学圧力効果の詳細は後に記載する。）このコンセプトに基づき、新規超伝導体Eu_{0.5}Ce_{0.5}FBiS_{2-x}Se_x（JPSJ 2017）およびLa_{1-x}Ce_xBiSSeを合成することに成功した（論文投稿中）。La_{1-x}Ce_xBiSSeは、BiCh₂層のChを50%Seで置換した超伝導層であり、最も化学圧力が印加された状態であり、そこにCeの混合価数状態（+3と+4）による電子ドーピングが生じることで、バルクな超伝導が発現することがわかった。本系はCeの混合化数状態を利用したバルク超伝導実現として、BiCh₂系における希少な例であり、混合価数状態と超伝導の相関を議論できる舞台だととらえている。

BiCh₂系超伝導体の機構解明に向けた研究 2012年に発見されたBiCh₂系超伝導体は、その超伝導機構が未解明であり、従来型の電子格子相互作用を媒介にした機構であると主張する研究結果がある一方で、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。本研究では、LaO_{0.6}F_{0.4}BiSSe超伝導体において、Se同位体効果を検証することで、超伝導機構におけるフォノンの寄与を検討した。同位体は⁷⁶Seおよび⁸⁰Seを用いた。LaO_{0.6}F_{0.4}BiSSeにおいて、Seはほぼ100%面内サイトを占有するため、超伝導面内に同位体元素が存在することになる。電気抵抗率および磁化率の結果から、本系においては同位体効果がほとんど観測されることがわかった（PRB 2018）。この結果は、LaO_{0.6}F_{0.4}BiSSeの超伝導発現にフォノンがほとんど寄与していないことを示す（図1）。

BiCh₂系においては、超伝導の発現条件がキャリア濃度のみでは理解できず、局所構造（特に局所的な乱れ）が超伝導発現に重要であることがわかってきた。本研究では、放射光X線回折を用いて、REO_{1-x}F_xBiCh₂系の精密結晶構造解析を行った。特に、超伝導層のBiとChサイトの熱振動因子を異方的に解析することで、Chサイトの面内方向の乱れが超伝導発現を抑制していることを解明した（JPSJ 2018）。

2) 新機能性材料の探索

カルコゲナイド系熱電材料の研究 BiCh₂系層状化合物の母物質は、化学圧力効果により結晶構造を最適化すると無次元性能指数ZTが0.3を超える熱電材料となることを見出した。特に、非常に低い熱伝導率が特徴的であり、本研究ではLaOBiS_{2-x}Se_x多結晶試料を用いて、非弾性中性子散乱を行い、フォノンエネルギーに関する解析を行った。その結果、LaOBiS_{2-x}Se_xにおいてSe量の増加によりBiの非調和振動エネルギーが低下する相関を見出した。この相関はかご状構造を持つ熱電材料において見出された傾向と類似しており、Biの非調和振動による熱伝導率の低減機構が解明された（APL 2018）。

さらに、アンチモンカルコゲナイド層を有する新規物質の開発も行った。REOSbCh₂ は BiCh₂ 系層状化合物と同様の層状構造を有する。現時点では電気伝導性を得られていないが、今後、キャリア量や局所構造の最適化により熱電性能向上を目指す。また、AgBiSe₂ 熱電材料に対して Se サイトの Te 置換効果を検証した。本系においては、Te 置換により構造相転移温度が低温側へシフトし、それに伴い低温領域の熱電性能が上昇することを見出した (Dalton Trans. 2018)。

新しい層状超伝導体の探索 我々は BiCh₂ 系超伝導体と同様に、ローンペアを持ちファンデルワールスギャップを有する層状超伝導体の探索を行った。その結果、SnAs 伝導層を有する NaSn₂As₂ が T_c = 1.3 K の超伝導体であることを発見した (図 2)。電気抵抗率測定に加え、比熱測定も行い、バルクな超伝導が発現していることを報告した。今後、SnAs 層と類似の SnP 層や SnSb 層を持つ層状超伝導体の探索を行う。

新たな BiS₂ 系層状化合物の設計指針を開発した。岩塩型の PbS や AgBiS₂ 層を LaOBiS₂ のファンデルワールスギャップ中に挿入することに成功した (EPL 2017, JPSJ 2017)。LaOBiPbS₃ および La₂O₂Bi₃AgS₆ は本系の新たなシリーズ (多層型伝導層を持つ層状ビスマスカルコゲナイド) であり、今後の元素置換研究などにより超伝導発現が期待される。

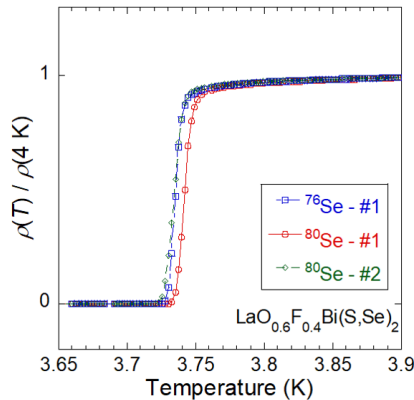


図 1: LaO_{0.6}F_{0.4}BiSSe の超伝導転移 (電気抵抗率の温度依存性)。同位体 ⁷⁶Se および ⁸⁰Se を用いた試料間で転移温度の差がほとんどない。

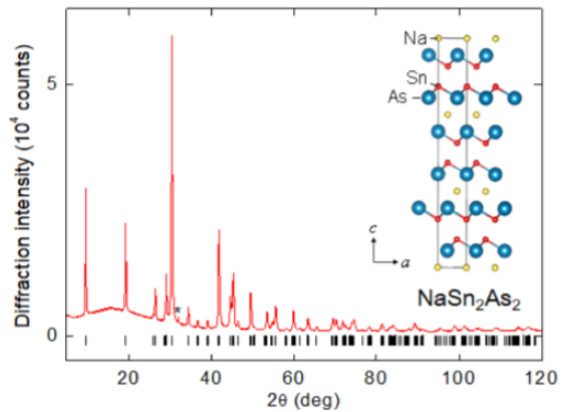


図 2: NaSn₂As₂ 新超伝導体の X 線回折パターンと結晶構造図。

2. 研究業績

1) 論文

K. Nagasaka, A. Nishida, R. Jha, J. Kajitani, O. Miura, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Usui, K. Kuroki, Y. Mizuguchi: “Intrinsic Phase Diagram of Superconductivity in the BiCh₂-Based System Without In-Plane Disorder”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86** (2017) 074701

Y. Hijikata, A. Nishida, K. Nagasaka, O. Miura, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi: “Bi Substitution Effects on Superconductivity of Valence-Skip Superconductor AgSnSe₂”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86** (2017) 054711

Y. Mizuguchi, Y. Hijikata, T. Abe, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Goto, A. Miura, S. Lee, S. Torii, T. Kamiyama, C.H. Lee, M. Ochi, K. Kuroki: “Crystal structure, site selectivity, and electronic structure of layered chalcogenide LaOBiPbS₃”, *EPL*, **119** (2017) 26002

- Y. Goto, R. Sogabe, Y. Mizuguchi: “ Bulk Superconductivity Induced by Se Substitution in BiCh₂-Based Layered Compounds Eu_{0.5}Ce_{0.5}FBiS_{2-x}Se_x ”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86** (2017) 104712
- Y. Goto, A. Yamada, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Mizuguchi: “ SnAs-based layered superconductor NaSn₂As₂ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86** (2017) 123701
- Y. Hijikata, T. Abe, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Goto, A. Miura, K. Tadanaga, Y. Wang, O. Miura, Y. Mizuguchi: “Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of New Layered Oxychalcogenide La₂O₂Bi₃AgS₆ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86** (2017) 124802
- A. Athauda, Y. Mizuguchi, M. Nagao, J. Neufeind, D. Louca: “Charge Fluctuations in the NdO_{1-x}F_xBiS₂ Superconductors ”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86** (2017) 124718
- A. Miura, T. Oshima, K. Maeda, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Meng, X. D. Wen, M. Nagao, M. Higuchi, K. Tadanaga: “ Synthesis, structure and photocatalytic activity of layered LaOInS₂ ”, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 14270
- K. Hoshi, Y. Goto, Y. Mizuguchi: “ Selenium isotope effect in layered bismuth chalcogenide superconductor LaO_{0.6}F_{0.4}Bi(S,Se)₂ ”, *Phys. Rev. B*, **97** (2018) 094509
- Y. Goto, A. Nishida, H. Nishiate, M. Murata, C. H. Lee, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi: “ Effect of Te substitution on crystal structure and transport properties of AgBiSe₂ thermoelectric material ”, *Dalton Trans.*, **47** (2018) 2575
- C. H. Lee, A. Nishida, T. Hasegawa, H. Nishiate, H. Kunioka, S. Ohira-Kawamura, M. Nakamura, K. Nakajima, and Y. Mizuguchi: “ Effect of rattling motion without cage structure on lattice thermal conductivity in LaOBiS_{2-x}Se_x ”, *Appl. Phys. Lett.*, **112** (2018) 023903

2) 著書

該当なし

3) 特許

特願 2018-031880 超電導体 (SnPn 系超伝導体の物質特許) 平成 30 年 2 月 26 日, 公立大学法人 首都大学東京, 水口佳一, 後藤陽介

4) 学会講演

● 新学術領域 J-Physics トピカルミーティング 2017 年 5 月 11 日 (東北大学金研)

水口佳一: BiS₂ 系超伝導の発現条件と同位体効果検証に向けた進捗

● 日本物理学会 2017 年秋季大会 2017 年 9 月 21~24 日 (岩手大学)

水口佳一: BiS₂ 層を持つ新超伝導体 LaO_{1-x}F_xBiS₂ の物性 (企画講演)

曾我部遼太, 後藤陽介, 水口佳一: BiS₂ 系超伝導体の新しいキャリアドーピングの手法の開発

星和久, 後藤陽介, 水口佳一: BiCh₂ 系超伝導体 LaO_{0.6}F_{0.4}Bi(S,Se)₂ の同位体効果

● 日本熱電学会 第 22 回研究会 2017 年 10 月 1 日 (東工大蔵前会館)

後藤陽介：層状ビスマスカルコゲナイド熱電材料開発の進捗（招待講演）

● J-Physics 領域会議 2018 年 3 月 15～17 日（東大物性研）

水口佳一：重金属を含む超伝導体の探索

曾我部遼太，後藤陽介，水口佳一：Ce を含む BiS₂ 系超伝導体の新規合成

星和久，後藤陽介，水口佳一：BiCh₂ 系超伝導体 LaO_{0.6}F_{0.4}Bi(S,Se)₂ の Se 同位体効果

後藤陽介：SnAs 層を含む新しい層状超伝導体 NaSn₂As₂ と元素置換効果

● 日本物理学会 第 73 回年次大会 2018 年 3 月 22～25 日（東京理科大学野田キャンパス）

水口佳一，土方雄大：多層型 BiS₂ 系層状化合物の合成と物性

曾我部遼太，後藤陽介，水口佳一：BiS₂ 系層状化合物への新しいキャリアドーピング手法の探索

星和久，後藤陽介，水口佳一：BiCh₂ 系超伝導体における Se 同位体効果

後藤陽介，山田瑛，松田達磨，青木勇二，水口佳一：SnAs 伝導層を含む新しい層状超伝導体 NaSn₂As₂

● 第 62 回化合物新磁性材料専門研究会 2018 年 3 月 26 日（東京大学弥生キャンパス）

水口佳一：高圧効果・化学圧力効果を用いた新超伝導体の開拓

● つくば-柏-本郷 超伝導かけはしプロジェクト ワークショップ 2018 年 3 月 26-27 日（NIMS 千現キャンパス）

後藤陽介：SnAs 層を持つ新超伝導体と元素置換効果

国際会議

● Superstripes2017 2017 年 6 月 4-10 日（Ischia, Italy）

Y. Mizuguchi: Material design strategies for BiCh₂-based layered superconductors(invited)

Y. Goto: Enhanced thermoelectric performance in BiS₂-based layered compound LaOBiS_{2-x}Se_x

● Physics and Chemistry of Superconductor and Thermoelectric Materials (PCST)-2017 2017 年 9 月 13-16 日（Rome, Italy）

Y. Mizuguchi: Thermoelectric properties of BiS₂ systems

● E-MRS 2017 Fall meeting 2017 年 9 月 17-21 日（Warsaw, Poland）

Y. Mizuguchi: Importance of local crystal structure for superconductivity of BiCh₂-based layered compounds

Y. Goto: Effect of elemental substitution on thermoelectric properties of BiS₂-based layered compounds

● J-Physics2017 2017 年 9 月 24-28 日（Hachimantai, Iwate Japan）

Y. Mizuguchi: Superconductivity of layered BiS₂-based systems(invited)

● CEMS symposium on trends in condensed matter physics 2017 年 11 月 6–8 日 (RIKEN, Saitama Japan)

K. Hoshi, Y. Goto, Y. Mizuguchi: Isotope effect of LaO_{0.6}F_{0.4}Bi(S,Se)₂

Y. Mizuguchi: Unconventional superconductivity in BiCh₂-based superconductor revealed by isotope effect