

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、 InTe 系超伝導体の研究を進めている。また、高エントロピー合金効果に着目した新しい層状超伝導体の設計も推進している。

1) BiCh_2 系超伝導体の研究

BiCh_2 系超伝導体における特異な超伝導異方性 BiCh_2 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、近年非従来型層状超伝導体で観測されている「ネマティック超伝導状態」が発現していることを期待し、 BiCh_2 系超伝導体 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSSe}$ の単結晶における超伝導状態の面内異方性評価を行った。その結果、超伝導転移近傍での磁気抵抗にクリアな2回回転対称性が観測された（図1）。単結晶の結晶構造は面内に4回回転対称性を持つ正方晶系であるため、超伝導状態が結晶の持つ4回回転対称性を破った2回回転対称性を示したといえる。この現象は鉄系超伝導体などで観測されているネマティック超伝導状態と類似であるため、 BiCh_2 系超伝導体においてもネマティック超伝導が発現していることを世界で初めて提案した実験である（Hoshi et al., JPSJ 2019）。

高エントロピー合金型ブロック層を持つ BiCh_2 系超伝導体の合成と局所構造の解明 BiCh_2 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。これまでの研究から、化学圧力効果による面内Chサイトの構造乱れ（熱振動因子の面内での広がりから評価）の抑制により、超伝導が発現するシナリオに至っている。本研究では、化学圧力効果以外の手法でChサイトの構造乱れを抑制する手法を開発することを目的として、物質開発を進めた。着目したコンセプトは、構造材料や生体材料の分野で近年注目を集めている高エントロピー合金である。従来の高エントロピー合金は単一サイトからなる、いわゆる合金であったが、本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。 $\text{REO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ （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デザインした。例えば、 $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 多結晶体を合成し、超伝導転移を確認することに成功した（Sogabe et al., APEX 2018）。さらに、化学圧力効果同様に、高エントロピー化によりSサイト構造乱れが抑制される傾向も観測された。そこで、放射光X線回折を用いて様々な $\text{REO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 超伝導体の局所構造を評価したところ、同程度の化学圧力（面内でのBi-S結合長）を持つ試料において、REサイトの混合エントロピーが高いものほど構造乱れが抑制されることを見出した（Sogabe et al., Solid State Commun. 2019）。これにより、他の層状超伝導体や機能性材料の新たな物質設計指針を与えることができたと考えている。

2) 新超伝導体の開発

SnPn 系層状超伝導体 2017年にSnAs伝導層を有する NaSn_2As_2 が $T_c = 1.3\text{ K}$ の超伝導体であることを報告した(Goto et al., JPSJ 2017). 本系はファンデルワールスギャップを構造中に有するへき開可能な層状超伝導体であり, 世界中で注目され始めている物質系である. 本研究では, NaSn_2As_2 の超伝導機構を解明するために, 磁場侵入長測定および不純物効果を検証したところ, 従来型のs波超伝導体であることが解明され, 磁場侵入長が非常に長いという本物質の特徴も見出された(Ishihara, Goto, Mizuguchi et al., PRB 2018). さらに, Snサイトを一部Naで置換することで NaSn_2As_2 系の T_c が2 Kに達することを見出した(Yuwen et al., submitted). 本物質系の可能性を広げるために, あらたな伝導層を持つ超伝導体を開発することを目指し, 物質探索を行った. AsをPで置換することを試みたところ, NaSn_2P_2 の合成に成功し, $T_c = 2.0\text{ K}$ の超伝導体であることを発見した(Goto et al., Sci. Rep. 2018). 超伝導特性および結晶構造図を図2に示す. 今後, さらなる T_c 上昇を目指すとともに, 熱電材料やトポロジカル物質としての物質開発につなげる計画である.

岩塩型カルコゲナイドの高圧合成 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_2 系化合物との関連が期待できる. そこで, キャリアをドーブ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 $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ を合成し, 電気伝導特性および超伝導特性を評価した. Inドーブにより超伝導が発現することを観測した. 今後, Inのバレンススキップ状態を含めて超伝導状態の詳細を解明する計画である.

高エントロピー合金型銅酸化物 BiS_2 系超伝導体で開発した高エントロピー合金型層状化合物のコンセプトに基づき, 銅酸化物 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の物質探索を行った. REサイトを1~5種類の希土類で固溶させることに成功し, 90 K以上の転移温度を示す高エントロピー合金型銅酸化物 $(\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の合成に成功した. REサイトの高エントロピー化により臨界電流密度が上昇することが期待できるため, 今後, 超伝導特性評価および結晶構造解析を進める計画である.

多層型ビスマスカルコゲナイド $\text{La}_2\text{O}_2\text{M}_4\text{S}_6$ における超伝導発現 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 $\text{La}_2\text{O}_2\text{M}_4\text{S}_6$ の超伝導体探索を行った. その結果, $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ において $T_c = 0.5\text{ K}$ 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, $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_{5.7}\text{Se}_{0.3}$ において $T_c = 3.0\text{ K}$ のバルク超伝導を観測することができた(Jha et al., submitted). 今後, 同様の手法により多層型ビスマスカルコゲナイド層状超伝導体の開発を推進する.

3) 新熱電材料の開発

REOSbSe₂系層状化合物 BiS_2 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, 理論的に高性能が予想されている SbSe_2 層を伝導層として持つ物質の開拓を進めた. その結果, REOSbSe_2 (RE = La, Ce)の新規合成に成功した(Goto et al., JPSJ 2018). しかし, 電気抵抗率は非常に大きく, 熱電材料として利用するためにはキャリアドーブや化学圧力によって電気抵抗率を大幅に減少させる必要があった. そこで, REサイトをよりイオン半径の小さいPrやNdで置換した物質の合成を開発し, さらにSbサイトのBi部分置換を試みた. $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_2$ の電気抵抗率は LaOSbSe_2

に比べて大幅に減少していることを確認した (Goto et al., JPSJ 2019). 今後, キャリア濃度と結晶構造 (化学圧力) の最適化により, 理論予想された高性能の発現を目指す.

AgBiSe₂ 系の元素置換効果 AgBiSe₂ は高性能熱電材料として最近注目されている熱電物質であり, 温度変化により多彩な結晶構造相転移を示す特徴がある. 理論研究からは, 六方晶相において p 型熱電特性が発現すれば, 非常に高い熱電性能を実現できると予想されている. 第一に, Bi サイトを Sb で部分置換した AgBi_{1-x}Sb_xSe₂ を合成し, x の増加により室温の構造が六方晶から立方晶に変化することを見出した. また, 立方晶層では p 型伝導が観測された. さらに, AgBi_{1-x}Sb_xSe₂ において Ag サイトを Nb で部分置換する効果を検証したところ, Nb 部分置換により六方晶層構造が安定化することがわかった. さらに, AgBi_{1-x}Sb_xSe₂ の (Bi/Sb) サイトを Pb で部分置換したところ, 立方晶構造が安定化することがわかった. 本研究で得られた構造安定性 (構造相転移) の情報 (Sudo et al., submitted) に基づき, p 型伝導を示す六方晶構造の AgBiSe₂ 系化合物の合成を試みる計画である.

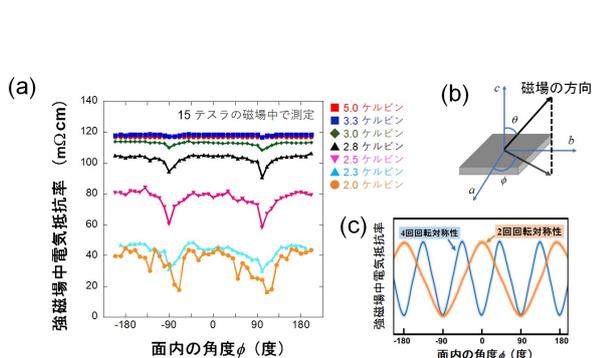


図 1: LaO_{0.5}F_{0.5}BiSSe 単結晶で観測された面内での磁気抵抗の 2 回回転対称性. 結晶に対する角度の定義と回転対称性の説明もあわせて示す.

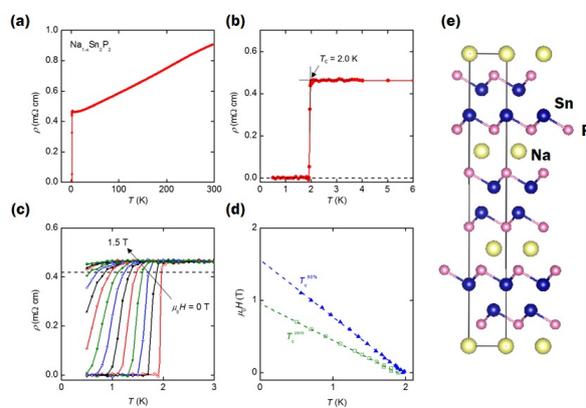


図 2: NaSn₂P₂ 新超伝導体の超伝導特性と結晶構造図.

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 BiS₂-based superconductor REO_{0.5}F_{0.5}BiS₂”, *Solid State Commun.*, in printing

K. Hoshi, M. Kimata, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Mizuguchi: “Two-Fold-Symmetric Magnetoresistance in Single Crystals of Tetragonal BiCh₂-Based Superconductor LaO_{0.5}F_{0.5}BiSSe”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88** (2019) 033704

Y. Mizuguchi: “Material Development and Physical Properties of BiS₂-Based Layered Compounds”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88** (2019) 041001

Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi: “Effect of Bi Substitution on Thermoelectric Properties of SbSe₂-based Layered Compounds NdO_{0.8}F_{0.2}Sb_{1-x}Bi_xSe₂”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88** (2019) 024705

R. Jha, Y. Goto, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Mizuguchi: “Superconductivity in layered Oxychalcogenide La₂O₂Bi₃AgS₆”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87** (2018) 083704

Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Mizuguchi: “ $\text{Na}_{1-x}\text{Sn}_2\text{P}_2$ as a new member of van der Waals-type layered tin pnictide superconductors”, *Sci. Rep.*, **8** (2018) 12852

K. Ishihara, T. Takenaka, Y. Miao, O. Tanaka, Y. Mizukami, H. Usui, K. Kuroki, M. Konczykowski, Y. Goto, Y. Mizuguchi, T. Shibauchi: “Evidence for s-wave Pairing with Atomic Scale Disorder in a van der Waals Superconductor NaSn_2As_2 ”, *Phys. Rev. B*, **98** (2018) 020503

Y. Goto, A. Miura, R. Sakagami, Y. Kamihara, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi: “Synthesis, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of Layered Antimony Selenides REOSbSe_2 (RE = La, Ce)”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87** (2018) 074703

R. Sogabe, Y. Goto, A. Nishida, T. Katase, Y. Mizuguchi: “Superconductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiSSe}$: Carrier doping by mixed valence of Ce ions”, *EPL*, **122** (2018) 17004

R. Sogabe, Y. Goto, Y. Mizuguchi: “Superconductivity in $\text{REO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ with high-entropyalloy-type blocking layers”, *Appl. Phys. Express*, **11** (2018) 053102

A. Miura, M. Nagao, Y. Goto, Y. Mizuguchi, T. D. Matsuda, Y. Aoki, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Takano, S. Watauchi, I. Tanaka, N. C. Rosero-Navarro, K. Tadanaga: “Crystal Structure and Superconductivity of Tetragonal and Monoclinic $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{OBiS}_2$ ”, *Inorg. Chem.*, **57** (2018) 5364

2) 著書

該当なし

3) 特許

特願 2018-074414, “超伝導体（高エントロピー合金型層状超伝導体に関する特許）” 平成 30 年 4 月 9 日, 公立大学法人 首都大学東京, 水口佳一, 曾我部遼太

4) 学会講演

国内会議

● 首都大先端ナノ物質科学研究会 2018 年 5 月 25 日（首都大）

水口佳一：層状超伝導体の探索と物性制御

● J-Physics 平成 30 年度領域全体会議, 2018 年 5 月 24–26 日（東北大）

星和久, 後藤陽介, 水口佳一: Temperature dependence of the anisotropic displacement parameters for the BiCh_2 -based superconductor $\text{REO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ (RE = La, Ce and Pr)

曾我部遼太, 後藤陽介, 水口佳一: Synthesis of BiS_2 -based layered superconductors with high-entropy-alloy-type blocking layers

● 鉄系高温超伝導体発見 10 周年記念合同シンポジウム, 2018 年 6 月 27 日（JST 東京）

R. Jha, Y. Goto, Y. Mizuguchi: Carrier doping effect on electronic properties of newly synthesized $\text{RE}_2\text{O}_2\text{M}_4\text{S}_6$ (M=Bi, Pb, Ag...) type compounds

後藤陽介, 松田達磨, 青木勇二, 水口佳一: 層状スズニクタイト: ファンデルワールスギャップを持つ新しい層状超伝導体

● J-Physics トピカルミーティングものづくりシリーズ第3回「物質探索最前線」 2018年8月6-7日 (首都大)

後藤陽介: 層状スズニクタイト: ファンデルワールスギャップを持つ新しい層状超伝導体 (招待講演)

R. Jha: Superconductivity in layered oxysulfide $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$

勝野正誉: 新超伝導体 $\text{InTe}_{1-x}\text{Se}_x$ の高圧合成

● 日本物理学会 (2018年秋季大会) 2018年9月9-12日 (同志社大)

曾我部遼太, 後藤陽介, 水口佳一: 高エントロピー合金型ブロック層をもつ BiS_2 系層状化合物の合成

星和久, 後藤陽介, 水口佳一, 木俣基: BiCh_2 系超伝導体における上部臨界磁場の面内異方性

● 第15回 日本熱電学会学術講演会 2018年9月13-15日 (東北大)

後藤陽介, 水口佳一: 新規層状アンチモンカルコゲナイドの合成と熱電特性

● 第12回 物性科学領域横断研究会 2018年11月30日-12月1日 (奈良先端大)

星和久: BiCh_2 系超伝導体 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSSe}$ における電気抵抗面内異方性

水口佳一: 「層状硫化ビスマス超伝導体の発見」(凝縮系科学賞記念講演)

国際会議

● J-Physics 2018 2018年6月28-30日 (Awaji, Japan)

Y. Mizuguchi: Material design strategies for BiCh_2 -based layered superconductors(invited)

K. Hoshi: (Poster at the J-Physics2018 summer school) Two-fold symmetry observed in the in-plane anisotropy of upper critical field of BiCh_2 -based SC $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{Bi}(\text{S},\text{Se})_2$ single crystal with tetragonal SC plane

● M2S 2018 2018年8月19-24日 (Beijing, China)

Y. Mizuguchi, R. Jha, Y. Hijikata: Crystal structure and physical properties of new layered oxychalcogenide $\text{La}_2\text{O}_2\text{M}_4\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Ag}, \text{Cd}$)

Y. Goto, Y. Mizuguchi: NaSn_2As_2 : a representative of a novel family of van der Waals-type superconductors

R. Sogabe, Y. Goto, Y. Mizuguchi: BiS_2 -based layered superconductors with high-entropy-alloy-type blocking layers

K. Hoshi, Y. Goto, Y. Mizuguchi: Se isotope effect in the layered BiCh_2 -based ($\text{Ch}=\text{S},\text{Se}$) superconductor $\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{0.4}\text{Bi}(\text{S},\text{Se})_2$

● E-MRS Fall 2018 2018年9月17–21日 (Warsaw, Poland)

Y. Mizuguchi, R. Jha: Crystal structure and physical properties of layered oxychalcogenide $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_2\text{M}_2\text{S}_6$ (M = Pb, Ag, Cd, Bi)

● ISS 2018 2018年12月12–14日 (Tsukuba, Japan)

Y. Mizuguchi, R. Sogabe, Y. Goto: Superconductivity in $\text{REO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ with high-entropy-alloy-type RE site(invited)

R. Jha, Y. Goto, Y. Mizuguchi: Carrier doping effect on superconductivity of newly synthesized $\text{La}_2\text{O}_2\text{M}_4\text{S}_6$ (M=Bi, Ag) type compounds

M. Katsuno, R. Jha, K. Hoshi, Y. Goto, Y. Mizuguchi: High pressure synthesis and substitution effect on InTe superconductor

● APS March Meeting 2019 2019年3月3–9日 (Boston, USA)

K. Hoshi, Y. Goto, Y. Mizuguchi: Isotope effect in the layered bismuth chalcogenide (BiCh₂-based) superconductor

Y. Mizuguchi, R. Sogabe: Superconductivity in BiS₂-based layered compound $\text{REO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ with high-entropy-alloy-type (HEA-type) blocking layers

● ECMP 2019 2019年3月18–20日 (Higashihiroshima, Japan)

Y. Goto, Y. Mizuguchi: Thermoelectric properties of layered antimony oxyselenides

Y. Mizuguchi: Material Development and Physical Properties of BiS₂-Based Layered Compounds