

# 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）層状化合物、銅酸化物系高温超伝導体、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。また、超伝導体における異常熱膨張や磁気熱スイッチング効果の研究も推進している。

### 1) BiCh<sub>2</sub>系超伝導体の研究

BiCh<sub>2</sub>系超伝導体は銅酸化物系や鉄系と類似の構造を持つ層状超伝導体であり、その超伝導機構解明が課題である。本研究では、一部のBiCh<sub>2</sub>系化合物で観測されているBiの大振幅振動に着目し、超伝導特性との相関を研究した。対象とした系はRE(O,F)BiS<sub>2</sub>（RE = La, Ce, Pr, Nd）とLa(O,F)Bi(S,Se)<sub>2</sub>であり、それぞれの系で面内化学圧力の上昇による非調和性の増大をグリユナイゼン定数評価によって見出した（Abbas et al., JPSJ 2022; JPSJ 2023）。また、La(O,F)Bi(S,Se)<sub>2</sub>系でBiの大振幅振動エネルギーを比熱測定から見積もったところ、T<sub>c</sub>とBi振動エネルギーが正の相関を示すことを見出した。また、今年度の研究ではSmを含む新たなBiS<sub>2</sub>系超伝導体(Pr,Sm)(O,F)BiS<sub>2</sub>の開発も行った。上述のBi振動エネルギーとT<sub>c</sub>において類似の相関がみられた。今後、様々な系においてBiの大振幅振動と超伝導特性と関連を研究することで、超伝導機構の理解を目指す。また、2022年度の研究では、BiCh<sub>2</sub>系の超伝導状態における局在現象に関する研究も行い、磁気抵抗の解析から弱反局在と弱局在のクロスオーバー領域を特定し、元素置換による制御を実現した（Hoshi et al., JPSJ 2023）。

### 2) HEA型化合物超伝導体の研究

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。今年度の研究ではまず、銅酸化物高温超伝導体REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>のREサイトをHEA化した単結晶薄膜の作製に成功し、HEA化によって強磁場印加に対して臨界電流の低下が低減されることを見出した（Yamashita et al., JJAP 2022）。また、年度中にPLD装置を導入し、今後さらなる研究を推進する。HEA化した金属テルライドMTeの圧力効果に着目した研究を展開した。PbTeに代表されるMTeは、高圧下でCsCl型への構造相転移を示し、超伝導を示す。しかし、圧力の上昇でT<sub>c</sub>は急激に減少する。一方、Mサイトを数元素で固溶した場合、配置エントロピーの増加にしたがいT<sub>c</sub>の現象がなだらかになる現象を見出した（Kasem et al., Sci. Rep. 2022）。Mサイトに5元素を固溶したAgInSnPbBiTe<sub>5</sub>においては、20 GPa以上の広い圧力域でほとんどT<sub>c</sub>が変化しない特異な現象を観測した。また、高圧下X線吸収から電子状態は圧力依存を示すことを確認し、本現象の起源が格子振動または電子格子相互作用にあると仮定した。そこで、原子振動シミュレーション（ソフトマター研究室との共同研究）および電子状態計算を行い、MサイトのHEA化でガラス的な振動特性が発現することを見出し、また電子バンドがバンド選択的にぼやけることを確認した（Mizuguchi et al., Mater. Today Phys. 2023）。今後、フォノンと電子状態の実験的観測や超伝導状態のより詳細な研究を通し、HEA型化合物超伝導体に特有の性質を見出したい。また、A15系超伝導体V<sub>3</sub>GeのHEA化も研究し、各相がHEA組成を保った状態で相分離を起こすCCA(Compositionally complex alloy)と類似の状態を実現した（Nakahira et

al., J. Mater. Sci. 2022). CCA 化した  $V_3X$  ( $X$  サイトに 5 元素) は同程度の  $T_c$  を有する  $V_3Ge$  の上部臨界磁場を大幅に超える性質を示した. 化合物超伝導体の CCA 化は新たな高性能超伝導体の開発す指針になりうる. (図 1 に結果を示す)

### 3) 異方的熱膨張を示す超伝導体の研究

$CuAl_2$  型構造 (正方晶) を持つ遷移金属ジルコナイド  $TrZr_2$  ( $Tr$ : 遷移金属) は比較的高い  $T_c$  を持った超伝導体である. 中性子回折を低温で行い, 格子定数の温度依存性を評価したところ,  $TrZr_2$  が異方的な線熱膨張を示すことを見出した.  $CoZr_2$  の場合,  $a$  軸は正の熱膨張を示すが,  $c$  軸が巨大な負の熱膨張  $\alpha_c < -20 \mu K^{-1}$  を示す (Mizuguchi et al., JPSJ 2022).  $TrZr_2$  においては, 格子定数比  $c/a$  を制御することで  $c$  軸線熱膨張係数が負から正へと変化することを見出した (Arima et al., APEX 2023). さらに,  $(Co,Ni)Zr_2$  において,  $Ni$  量の増加によってコラプス正方晶相へと転移している可能性を見出し, 線熱膨張係数の急激な変化とあわせてバルク超伝導が消失することを見出した (Watanabe et al., Sci. Rep. 2023). このことから, 本系の超伝導が結晶構造変化と密接に相関していることを提案した. 同様の異方的熱膨張は直方晶系の  $CoZr_3$  でも観測された (Arima et al., JPSJ 2023). 今後, 様々な遷移金属ジルコナイドで異常熱膨張の探索を行い, 超伝導物性との相関を見出していきたい. (図 2 に結果を示す)

### 4) 新規材料や超伝導応用の開発

**AgInS<sub>2</sub> 高圧相の単相合成**  $AgInS_2$  は様々な結晶構造をとることが知られており, 特に層状構造をとる高圧相は比較的狭いバンドギャップが予想されており, 新奇電子材料の可能性を模索するために単相合成を試みた. 高圧合成条件を最適化することで, R-3m 構造の  $AgInS_2$  の単相合成に成功した (Sawahara et al., ACS Omega 2023). 得られた試料は半導体であったため, 高圧を印加し, 電気伝導性の向上を狙ったが, 30 GPa の圧力印加では金属的な伝導の発現には至らなかった.

**異方的キャリア極性を示す熱電材料の探索** 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. 我々は  $NaSn_2As_2$  や  $NaSnAs$  (Omprakash et al., Mater. Today Commun. 2022) において配向バルク多結晶を作製し, 異方的キャリア特性が発現することを確認してきた. 2022 年度は, 理論的に異方的キャリア特性発現の予測があった  $EuCuAs$  および単結晶での報告があった  $Re_4Si_7$  の多結晶合成を行い, ホットプレスによる配向多結晶の合成を試みた. 多結晶試料の合成には成功したが, ホットプレス後の試料は配向度が上昇せず, 異方的キャリア極性の発現には至らなかった. 本結果を  $NaSn_2As_2$  や  $NaSnAs$  の場合と比較し, ファンデルワールスギャップの存在が, 配向バルク多結晶の作製の鍵であるという結論に至った.

**超伝導体の磁気熱スイッチング効果の定量評価** 超伝導状態では電子がクーパー対を形成し, 電子熱伝導がゼロに向かうことが一般的に知られている. 超伝導状態は磁場の印加で破壊できるため, 超伝導体が磁気熱スイッチングに有効であることは知られていた. 一方, 熱伝導率の詳細な温度・磁場依存性に関するデータは多くなく, 実際にスイッチング特性を定量評価した例はなかった. そこで, Nb を対象とし, 低温・磁場中での熱伝導率測定を行い, Magneto-thermal-switching ration (MTSR) を見積ることに成功した. 低温ではあるが, 従来の磁気熱スイッチング効率を上回る 650 % ( $T = 2.5 K$ ) のスイッチ

ング比を得ることができた (Yoshida et al., APEX 2023). 今後は様々な超伝導体の MTSR の評価と、複合材料化による不揮発メモリの開発を推進する。

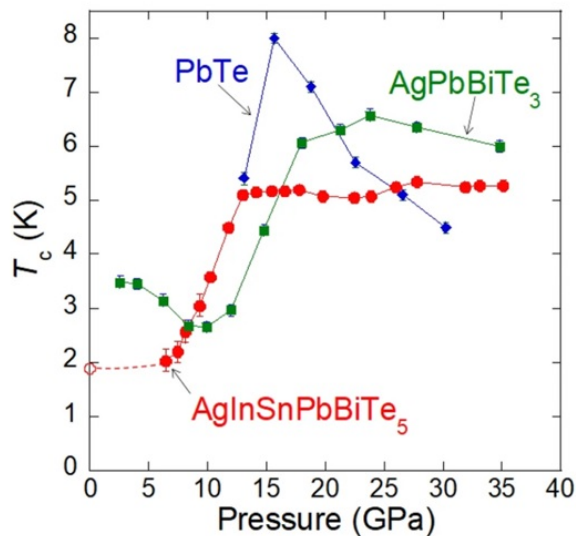


図 1: 金属テルライドの転移温度の圧力依存性.

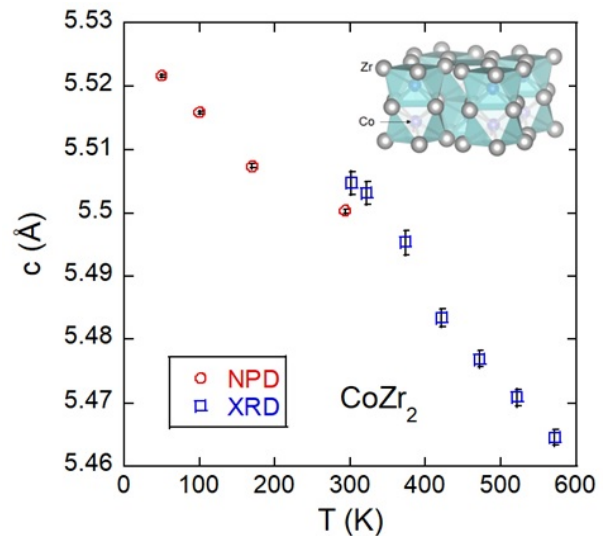


図 2: 遷移金属ジルコナイドにおける異方的熱膨張.

## 2. 研究業績

### 1) 論文

N. Nakamura, Y. Goto\*, Y. Nakahira, A. Miura, C. Moriyoshi, C. H. Lee, H. Usui, Y. Mizuguchi: “Thermoelectric properties of Zintl arsenide EuCuAs” *J. Electronic Mater.*, **52** (2023) 3121

H. Arima\*, Md. R. Kasem, Y. Mizuguchi: “Axis thermal expansion switching in transition-metal zirconides  $\text{TrZr}_2$  by tuning the  $c/a$  ratio” *Appl. Phys. Express*, **16** (2023) 035503

M. Yoshida, Md. R. Kasem, A. Yamashita, K. Uchida, Y. Mizuguchi\*: “Magneto-thermal-switching properties of superconducting Nb” *Appl. Phys. Express*, **16** (2023) 033002

T. Sawahara, R. Matsumoto, Y. Nakahira, H. Usui, N. Kataoka, R. Saitou, T. Wakita, A. Yamashita, Y. Goto, Y. Takano, A. miura, Y. Mizuguchi\*: “Synthesis and Characterization of a Trigonal Layered Compound  $\text{AgInS}_2$ ” *ACS Omega*, **8** (2023) 11288

Y. Mizuguchi\*, H. Usui, R. Kurita, K. Takae, Md. R. Kasem, R. Matsumoto, K. Yamane, Y. Takano, Y. Nakahira, A. Yamashita, Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi: “Glassy atomic vibrations and blurry electronic structures created by local structural disorders in high-entropy metal telluride superconductors” *Mater. Today Phys.*, **32** (2023) 101019

H. Arima, T. Inui, A. Yamashita, A. Miura, H. Itou, C. Moriyoshi, H. Fujihisa, Y. Mizuguchi\*: “Uniaxial Negative Thermal Expansion in an Orthorhombic Superconductor  $\text{CoZr}_3$ ” *J. Phys. Soc. Jpn.*, **92** (2023) 024602

Y. Watanabe, H. Arima, H. Usui, Y. Mizuguchi\*: “Sign change in  $c$ -axis thermal expansion constant and lattice collapse by Ni substitution in transition-metal zirconide superconductor  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Zr}_2$ ” *Sci. Rep.*, **13** (2023) 1008

- G. M. Pugliese, L. Tortora, G. Tomassucci, Md. R. Kasem, T. Mizokawa, Y. Mizuguchi, N. L. Saini\*: “Possible local order in the high entropy TrZr<sub>2</sub> superconductors” *J. Phys. Chem. Solids*, **174** (2023) 111154
- F. I. Abbas, K. Hoshi, Y. Nakahira, M. Yoshida, A. Yamashita, H. Ito, A. Miura, C. Moriyoshi, C. H. Lee, Y. Mizuguchi\*: “Estimation of Grneisen Parameter of Layered Superconductor LaO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ )” *J. Phys. Soc. Jpn.*, **92** (2023) 014703
- H. Yamaoka\*, A. Yamashita, Y. Nakahira, M. Ochi, K. Kuroki, H. Arima, K. Matsubayashi, H. Ishii, N. Hiraoka, Y. Mizuguchi\*: “Crystal and electronic structures of BiS<sub>2</sub>-based compounds Sr<sub>0.5</sub>X<sub>0.5</sub>FBiS<sub>2</sub> (X = rare earth) under pressure: Correlation with the change in the superconductivity from unconventional to conventional” *Phys. Rev. B*, **106** (2022) 205122
- Md. R. Kasem, H. Arima, Y. Ikeda, A. Yamashita, Y. Mizuguchi\*: “Superconductivity of high-entropy-alloy-type transition-metal zirconide (Fe, Co, Ni, Cu, Ga) Zr<sub>2</sub>” *J. Phys.: Mater.*, **5** (2022) 045001
- Y. Nakahira\*, R. Kiyama, A. Yamashita, H. Itou, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Goto, Y. Mizuguchi: “Tuning of upper critical field in a vanadium-based A15 superconductor by the compositionally-complex-alloy concept” *J. Mater. Sci.*, **33** (2022) 15990
- J. Kitagawa\*, K. Hoshi, Y. Kawasaki, R. Koga, Y. Mizuguchi, T. Nishizaki: “Superconductivity and hardness of the equiatomic high-entropy alloy HfMoNbTiZr” *J. Alloys Compd.*, **924** (2022) 166473
- Md. R. Kasem, R. Ishii, T. Katase, O. Miura, Y. Mizuguchi\*: “Tuning of carrier concentration and superconductivity in high-entropy-alloy-type metal telluride (AgSnPbBi)<sub>(1-x)/4</sub>In<sub>x</sub>Te” *J. Alloys Compd.*, **920** (2022) 166013 (2022)
- F. I. Abbas, K. Hoshi, A. Yamashita, Y. Nakahira, Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Terashima, R. Matsumoto, Y. Takano, Y. Mizuguchi\*: “Lattice Anharmonicity in BiS<sub>2</sub>-Based Layered Superconductor RE(O,F)BiS<sub>2</sub> (RE = La, Ce, Pr, Nd)” *J. Phys. Soc. Jpn.*, **91** (2022) 074706
- A. Yamashita\*, K. Hashimoto, S. Suzuki, Y. Nakanishi, Y. Miyata, T. Maeda, Y. Mizuguchi: “Fabrication of high-entropy REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  thin films by pulsed laser deposition” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61** (2022) 050905
- R. Kiyama, K. Hoshi, Y. Goto, M. Nagao, Y. Mizuguchi\*: “The upper critical field in the BiCh<sub>2</sub>-based superconductors CeOBiS<sub>1.7</sub>Se<sub>0.3</sub> and PrO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> ( $x = 0, 0.3$ )” *J. Phys. Commun.*, **6** (2022) 055009
- A. Bhattacharyya\*, D. T. Adroja, R. Sogabe, Y. Goto, Y. Mizuguchi, A. D. Hillier: “Superconducting gap structure in carrier doped BiCh<sub>2</sub>-based layered superconductors: A  $\mu$  SR study” *J. Phys. Chem. Solids*, **170** (2022) 110898
- Md. R. Kasem, Y. Nakahira, H. Yamaoka, R. Matsumoto, A. Yamashita, H. Ishii, N. Hiraoka, Y. Takano, Y. Goto, Y. Mizuguchi\*: “Robustness of superconductivity to external pressure in high-entropy-alloy-type metal telluride AgInSnPbBiTe<sub>5</sub>” *Sci. Rep.*, **12** (2022) 7789

M. Omprakash, H. Usui\*, K. Yanagi, Y. Mizuguchi, Y. Goto\*: “Conserved axis-dependent conduction polarity in NaSnAs polycrystalline bulk sample for transverse thermoelectric application” *Mater. Today Commun.*, **31** (2022) 103558

F. I. Abbas, Y. Nakahira, A. Yamashita, Md. R. Kasem, M. Yoshida, Y. Goto, A. Miura, K. Terashima, R. Matsumoto, Y. Takano, C. Moriyoshi, Y. Mizuguchi\*: “Estimation of the Grneisen Parameter of High-Entropy-Alloy-Type Functional Materials: The Cases of  $\text{REO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$  and  $\text{MTe}$ ” *Condens. Matter*, **7** (2022) 34

Y. Nakahira, S. Shimono, Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Mizuguchi\*: “Synthesis and Characterization of High-Entropy-Alloy-Type Layered Telluride  $\text{MBi}_2\text{Te}_4$  ( $\text{M} = \text{Ag, In, Sn, Pb, Bi}$ )” *Materials*, **15** (2022) 2614

## 2) 特許

水口佳一, 有馬寛人, 「熱膨張性を制御した遷移金属ジルコナイド及びその設計方法」, 出願日: 2022年10月19日, 特願 2022-167834

## 3) 学会講演

### 国内会議

● 日本物理学会 年次大会 (オンライン, 2023.3.22-25)

水口佳一: “遷移金属ジルコナイドにおける異方的格子熱膨張”

有馬寛人: “元素置換による遷移金属ジルコニド化合物の異方的熱膨張の制御”

### 国際会議

● M2S2022 (バンクーバー, 2022.7.17-22)

Y. Mizuguchi, M. Kasem, A. Yamashita, Y. Nakahira, C. Wang: “Superconductivity of high-entropy-alloy-type compounds”

A. Yamashita, Y. Mizuguchi: “Possible pairing mechanism switching driven by structural symmetry breaking in  $\text{BiCh}_2$ -based superconductors”

K. Hoshi: “Extremely High Upper Critical Field for the  $\text{BiCh}_2$  – Based Superconductor”

T. Sawahara: “Superconductivity in In-doped  $(\text{AgMBi})_{(1-x)/3}\text{In}_x\text{Te}$  ( $\text{M} = \text{Sn, Pb}$ ) with electronic band inversion”

● ECT2022 (バルセロナ, 2022.9.14-16)

A. Yamashita: “Thermoelectric properties of high-entropy-type metal chalcogenide compounds”

F. I. Abbas: “Investigation of anharmonicity of lattice vibration using Grneisen parameter in  $\text{BiCh}_2$ -based compounds”

N. Nakamura : “ Polycrystalline samples showing axis-dependent conduction polarity and investigation of new materials ”

● APS March Meeting 2023 (ラスベガス, 2023.3.5-10)

H. Arima : “ Axis thermal expansion switching in transition-metal zirconides superconductors  $\text{TrZr}_2$  by tuning the  $c/a$  ratio ”