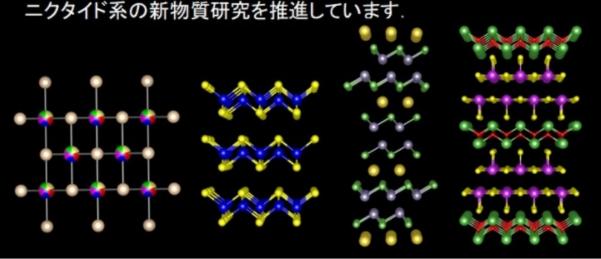
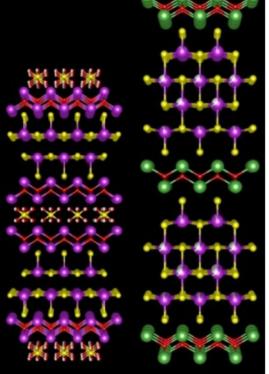
超伝導物質研究室(東京都立大学・水口研究室)

Superconducting Material (Mizuguchi) Lab., Department of Physics, TMU

独自のアイデアで新物質・新機能を開拓!

東京都立大学・超伝導物質研究室(水口研究室)です. 私たちは、超伝導体や熱電変換材料などの新物質を探索し、 結晶構造・物性を解明することで、エネルギー問題を解決しうる 新物質・新機能を創出することを目指しています. 高圧効果(高圧合成・高圧測定)および化学圧力効果に着目した 独自の新物質・機能の設計指針に基づき、金属カルコゲナイド系や

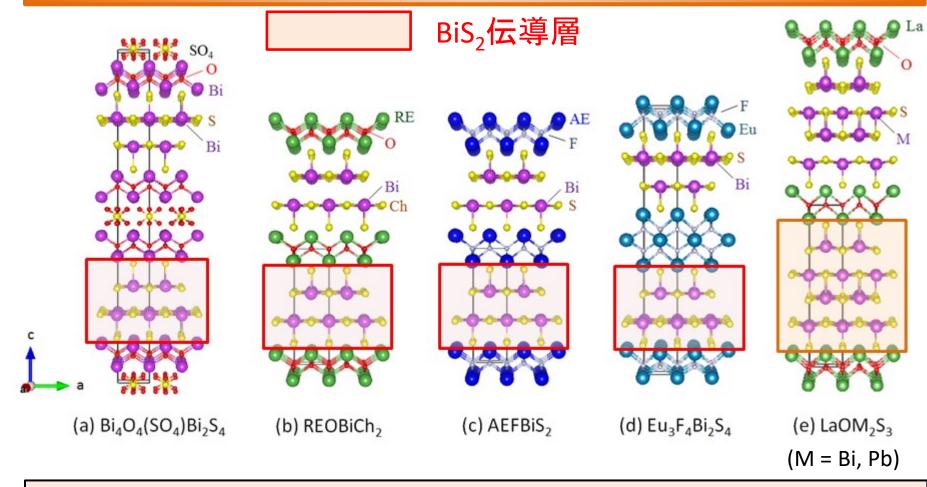




【スタッフ】 准教授 水口佳一: 新超伝導体,新物質探索,異常熱膨張,熱伝導評価 助教 山下愛智: 超伝導薄膜,熱電材料,電気化学

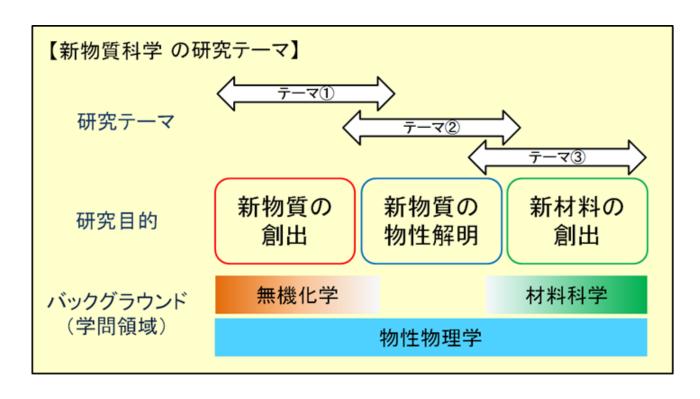
層状物質研究の面白さ

BiCh,系超伝導体(2012)&熱電材料(2014)を発見!



- ◆ BiS₂伝導層と様々なブロック層を持つ新物質が開発されています.
- ◇ (b, c, e)と類似の新物質を卒研で発見!
- ◇ 2018-19年度以降, (e)の新超伝導体をいくつも発見! JPSJ, Sci. Rep.等

研究テーマ設定について



学生の興味・性格を考慮した柔軟なテーマ設定

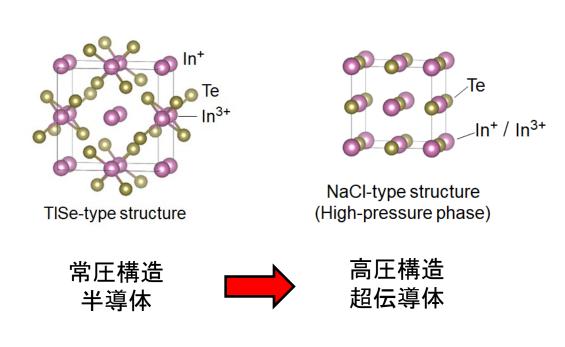
物性物理学を 軸に、テーマに 合わせた研究 領域の拡張

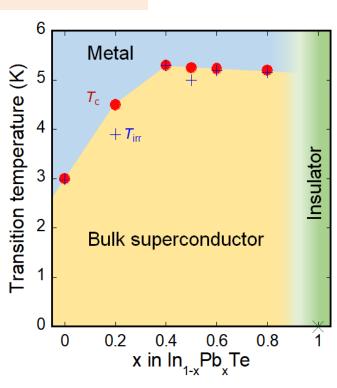
研究テーマ例

- ① 「高圧合成や高圧測定による新超伝導体探索」
- ①②「特異なの熱膨張を示す物質の探索と機構解明」
- ② 「BiS₂系超伝導体の機構解明」
- ②③「電子状態や非調和性の制御に基づいた新規熱電材料の探索」
- ③ 「超伝導体を用いた新しい熱スイッチ現象の学理構築」

研究テーマ紹介:物質探索

高圧合成による新超伝導体合成

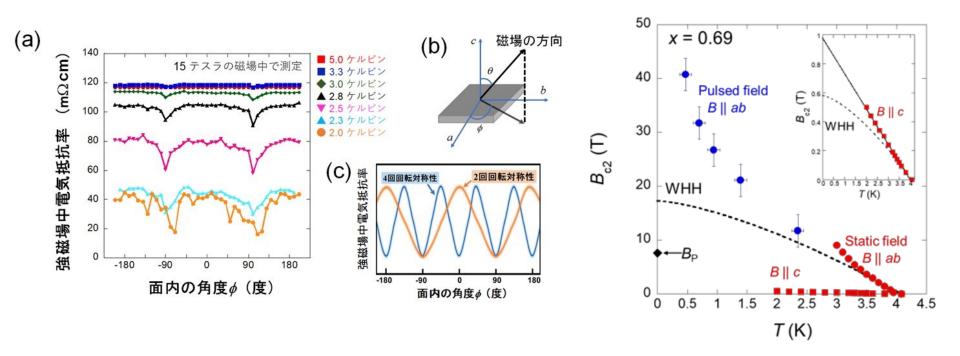




InTelCPbを置換した物質を合成し、新物質の超伝導相図を解明. 高圧合成を使ったときのみNaCl型になり超伝導が発現する.

[勝野君の卒論→Condensed Matter 2020]

研究テーマ紹介: 超伝導機構解明



LaO_{1-x}F_xBiSSe単結晶を育成し、強磁場中での超伝導状態を評価

- ・面内磁気抵抗異方性を測定した結果,結晶構造が有する4回回転対称性を破る2 回回転対称的な超伝導特性を観測.(ネマティック超伝導の可能性!?)
- ・異常に大きなB_{c2}を観測.(局所的な空間反転対称性の破れが原因?)

[星君の大学院研究→JPSJ 2019; Sci. Rep. 2022]

研究環境•研究体制







高圧合成装置

電気炉大量

アーク炉

PLD製膜

電気化学合成

加圧焼結装置

物質合成スペース×5+グローブボックス×3

物性評価

一連の物質合成・物性評価が行なえます!

- 結晶構造·電子状態(X線回折, 放射光, 中性子, X線吸収).
- 電気抵抗、磁化、熱電能、ホール係数、比熱、熱伝導率、組成、
- ◇ 以上の測定を多重極限で測定しています.

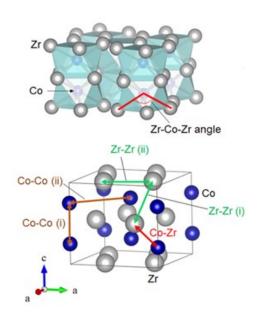
温度: 低温(1.5 K)から高温(800°C以下)の測定.

高圧: ピストンシリンダー高圧セル(3 GPaまで)を用いた高圧測定.

強磁場: 7 Tまでの磁場中測定やパルス強磁場施設を共同研究.

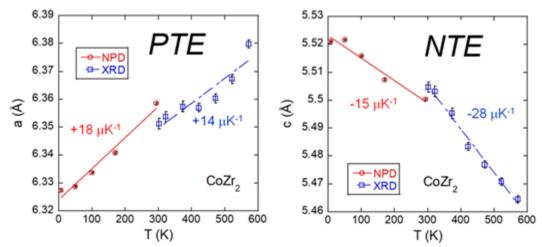
◇ 最新型PPMS導入予定!

CoZr。が異常格子熱膨張を示すことを発見

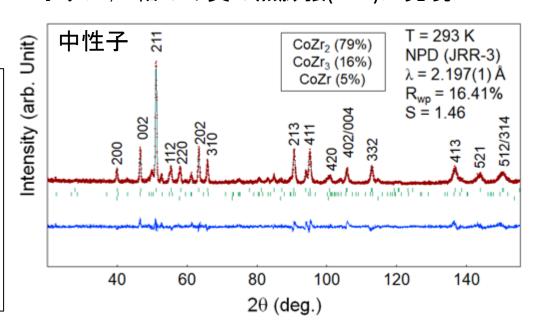


CuAl₂-type CoZr₂

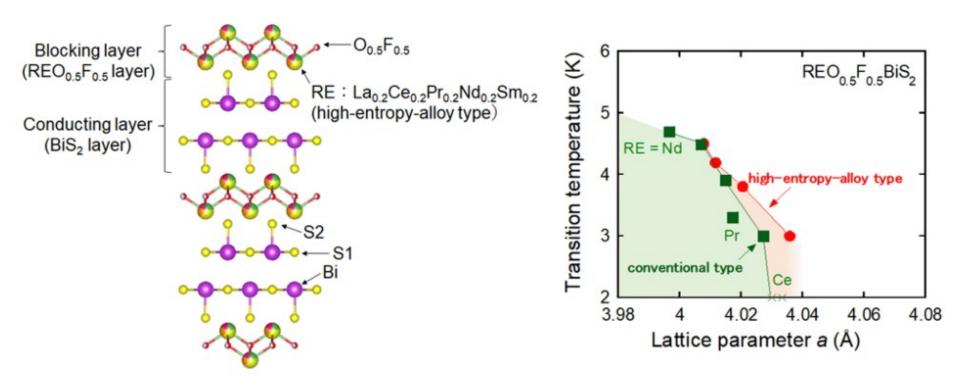
- ◆ 超伝導体であるCoZr₂および関連する遷移金属ジルコナイドが異常な格子熱膨張を示すことを見出した. Mizuguchi et al., JPSJ 2022
- ◇ a軸の正の熱膨張とc軸の負の 熱膨張を制御できれば、ゼロ熱膨 張超伝導体を開発できる?



一般的な物質の格子定数は正の熱膨張(PTE)を 示すが、c軸のみ負の熱膨張(NTE)が発現!



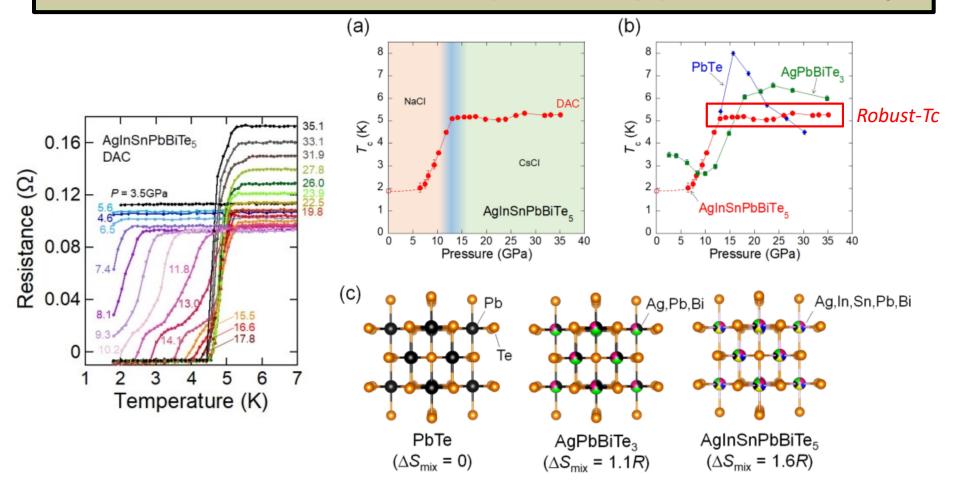
高エントロピー型の層状超伝導体を開発



高エントロピー合金は、一つの元素サイトを5種以上の元素がランダムに占有する合金で、 近年構造材料などの分野で研究が活性化しています.

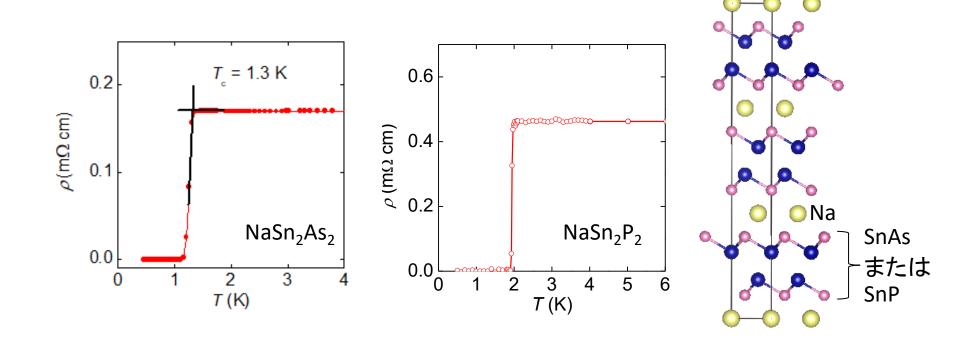
私たちは、層状化合物の特定の層のみを高エントロピー合金化することに成功し、それによる超伝導特性向上を観測しました。(R. Sogabe et al., APEX 2018) 今後、高エントロピー合金効果の解明と多様な機能性材料への応用を考えています!

ハイエントロピー型化合物超伝導体の圧力効果



- ◆ HEA型(Ag,In,Sn,Pb,Bi)Te超伝導体の高圧相が、圧力印加によってTcが変化しない 領域を持つことを見出した(Robust-Tc領域). Kasem et al., Sci. Rep. 2022.
- ◇ 合金ベースのHEA超伝導体も類似の振る舞いを示しており、HEA化で導入される 局所乱れが特異な超伝導状態を生じさせている可能性がある.

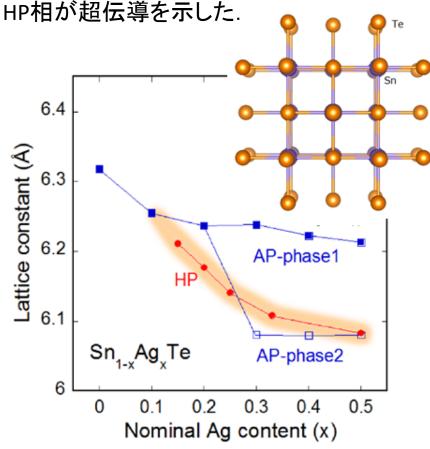
SnPn系(Pn: As, P)層状超伝導体の発見

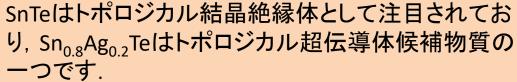


- ◆ 新しい層状超伝導体NaSn₂As₂を発見. Y. Goto et al., JPSJ 2017.
- ◆ AsをPに変えたNaSn,P,もより高いTcの超伝導体に! Y. Goto et al., Sci. Rep. 2018.
- ◇ 今後, SnAs系関連の熱電材料やトポロジカル物質も視野に研究を展開!

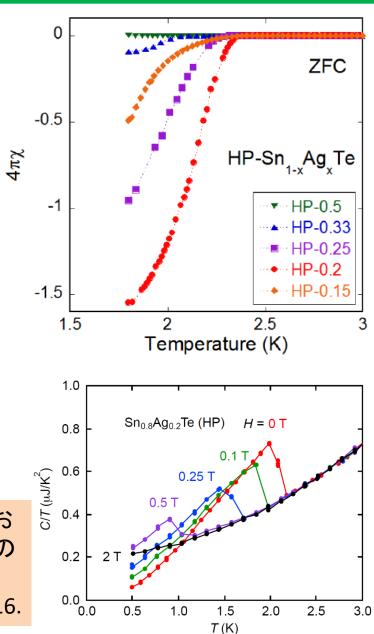
新超伝導体Sn_{0.8}Ag_{0.2}Teの高圧合成

高圧合成により層分離の抑制に成功!

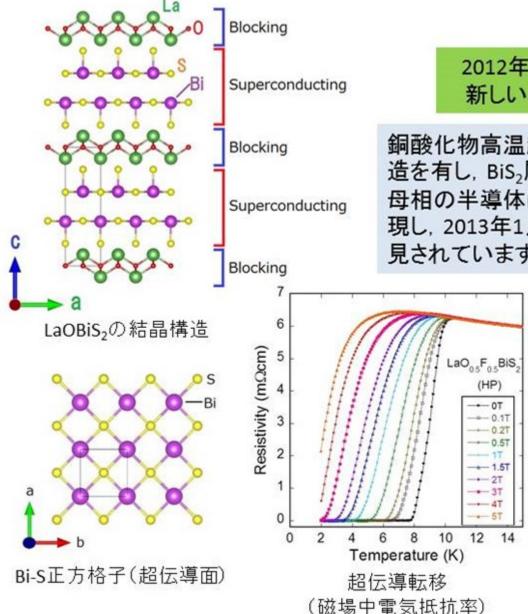




JPSJ 2016.



BiCh。系層状超伝導体の発見



PRB 2012, JPSJ 2012

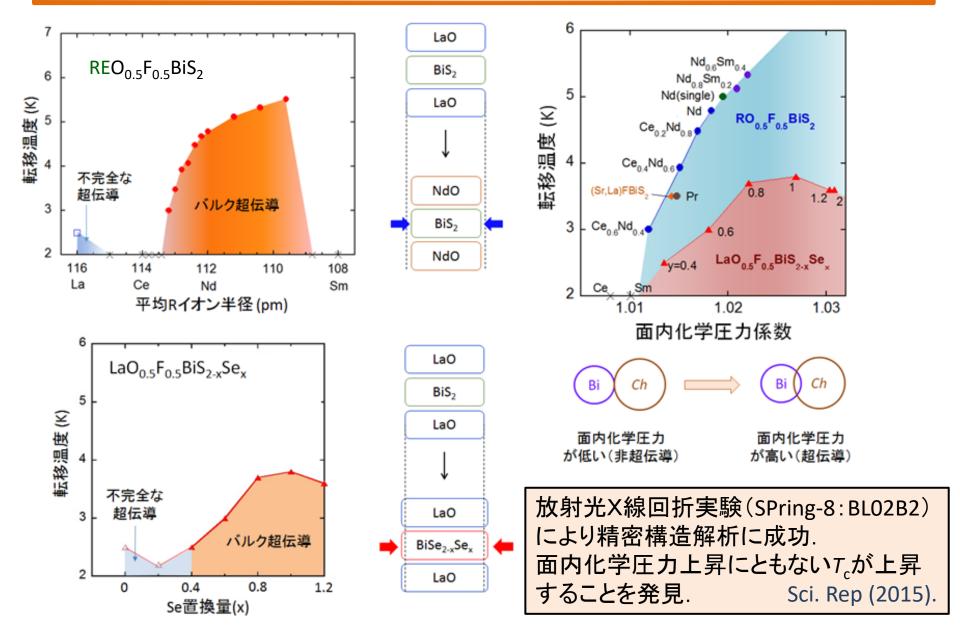
2012年、私たちの研究室が中心となり新しい層状超伝導体を発見しました。

銅酸化物高温超伝導や鉄系超伝導と類似の層状構造を有し、BiS₂層において超伝導が発現します。 母相の半導体に電子ドープをすることで超伝導が発現し、2013年1月までに7種類のBiS₂系超伝導体が発見されています。

【今後の展開】

- ◆新超伝導物質の発見 新しいブロック層の探索 高温超伝導化を目指す
- ◆超伝導メカニズムの解明 良質単結晶育成 構造解析・詳細な物性測定
- ◆機能性材料としての開発 超伝導応用(デバイスなど) 熱電変換材料としての可能性

BiCh。系層状超伝導体機構解明に向けて



BiCh。系層状超伝導体機構解明に向けて

BiCh₂系超伝導体の同位体効果

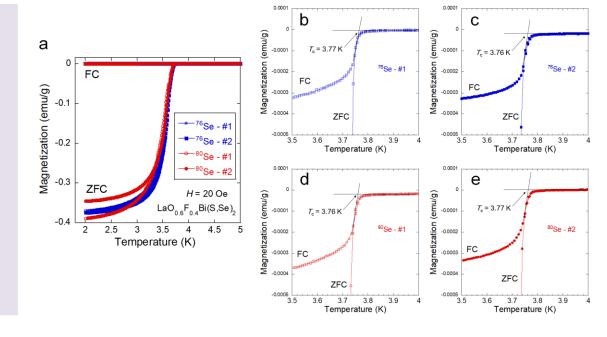
BiCh₂系超伝導体はその超伝導発現機構が解明されておらず,理論研究および分光研究から非従来型超伝導機構を示唆する結果が示されていました.

 $LaO_{0.6}F_{0.4}BiSSe$ 多結晶の精密合成に成功し、同位体効果を検証. Se同位体の変化に対して転移温度 T_c はほぼ影響を受けないことがわかりました. すなわち、本系では電子一格子相互作用以外の要素が超伝導機構に重要であることが実験的に示されました. [K. Hoshi, Y. Goto, YM, PRB 2018]

超伝導が発現するには、電子が電子対を形成し、凝縮しなくてはいけません。従来型機構では電子—格子相互作用によって電子対形成されます。

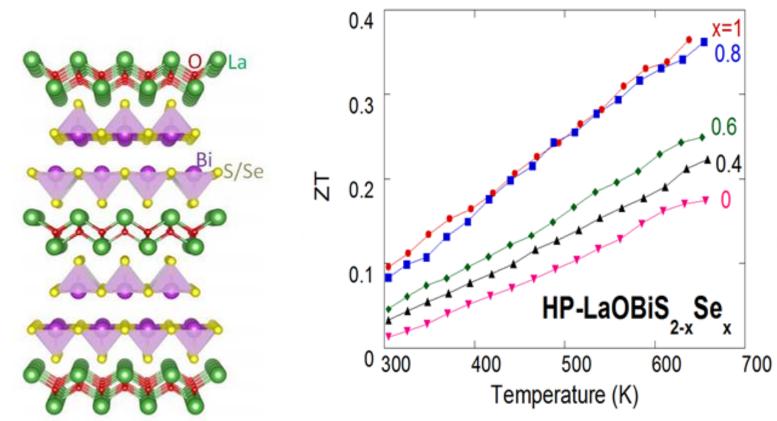
よって, 超伝導体を構成する元素の同位体効果は以下の式に 従います.

 $T_c \propto M^{-0.5}$ (BCS理論)



BiCh。系層状化合物の機能性開拓

BiS₂系化合物LaOBiS₂がSe置換により高い熱電性能を示すことを発見しました.



Bi(S,Se)₂層や類似の伝導層を有する新物質の探索と結晶構造最適化・ 電子状態最適化により、これまでにない革新的熱電変換物質を生み出 すことを目指します.

FeSeの巨大な圧力効果の発見

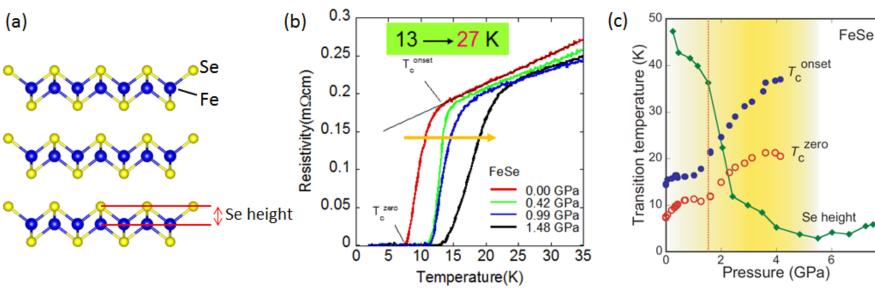
2008年に発見されたFeSe超伝導体に着目し、高圧下での物性評価を行ったところ、常圧下で13 K だった超伝導転移温度(Tc)が高圧下で大きく上昇することを発見しました。 ピストンシリンダーセルを用いた測定では、1.48 GPaで Tc = 27 K に達し、インデンターセルを用いた測定で Tc = 37 K まで上昇することがわかりました。 この成果はFeSeが鉄系高温超伝導体の仲間であることを世界中が認識するきっかけの一つとなりました。

さらに、高圧下での構造解析から、TcとSe height が強く相関することを解明し、鉄系超伝導の機構解明に向けた重要な情報となりました。

Appl. Phys. Lett. 2008. Supercond. Sci. Technol. 2010.

_{1.44} Se

height (Å)



(a)FeSeの結晶構造図. (b)FeSeの高圧下での電気抵抗率の温度依存性. (c)FeSeの超伝導転移温度とSe heightの圧力依存性.

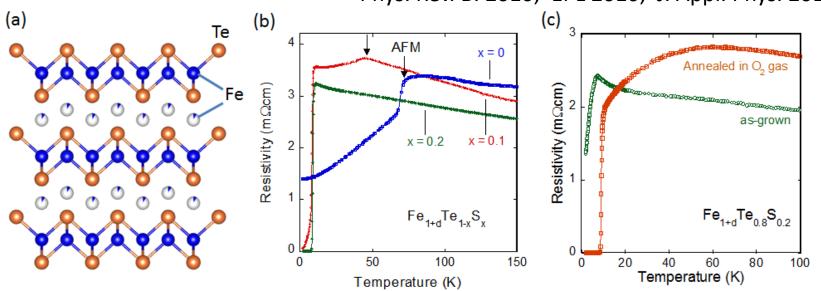
新超伝導体Fe_{1+d}Te_{1-x}S_xの発見

 Fe_{1+d} TeはFeSe超伝導体と類似の結晶構造を持つが、超伝導を示さず反強磁性秩序を示します。磁気秩序を抑制するため、Teと同じ価数(-2)をとり、イオン半径が小さい硫黄(S)でTeサイトを部分置換しました。S置換量の増加とともに反強磁性秩序が抑制され、超伝導が発現しました。 $(Fe_{1+d}Te_{1-x}S_x$ の発見)

 $Fe_{1+d}Te_{1-x}S_x$ 超伝導体は層間に存在し磁性を持つ過剰鉄の影響で、バルクな超伝導発現が困難でした。しかし、合成した試料を酸素中でアニールすることで過剰鉄の影響が打ち消され、完全な超伝導状態を得ることに成功しました。

Appl. Phys. Lett. 2009.

Phys. Rev. B. 2010; EPL 2010; J. Appl. Phys. 2011.



(a)Fe_{1+d}Teの結晶構造図. 層間に数%の過剰鉄が存在する. (b)Fe_{1+d}Te_{1-x}S_xの電気抵抗率の 温度依存性. (c) Fe_{1+d}Te_{0.8}S_{0.2}の電気抵抗率の温度依存性(酸素アニール効果).