

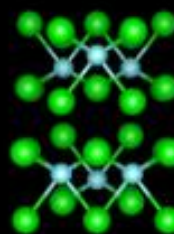
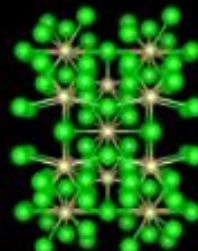
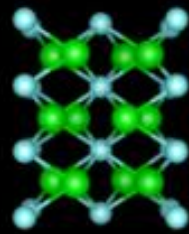
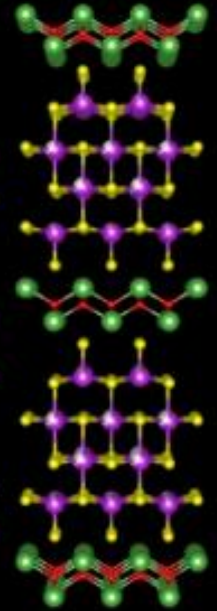
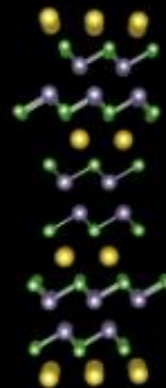
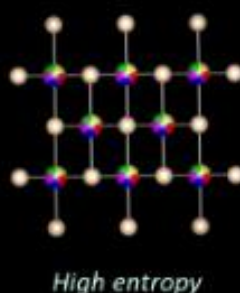
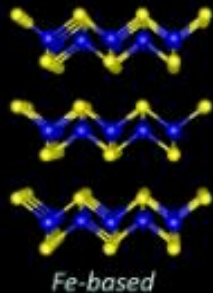
超伝導物質研究室（東京都立大学・水口研究室）

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。

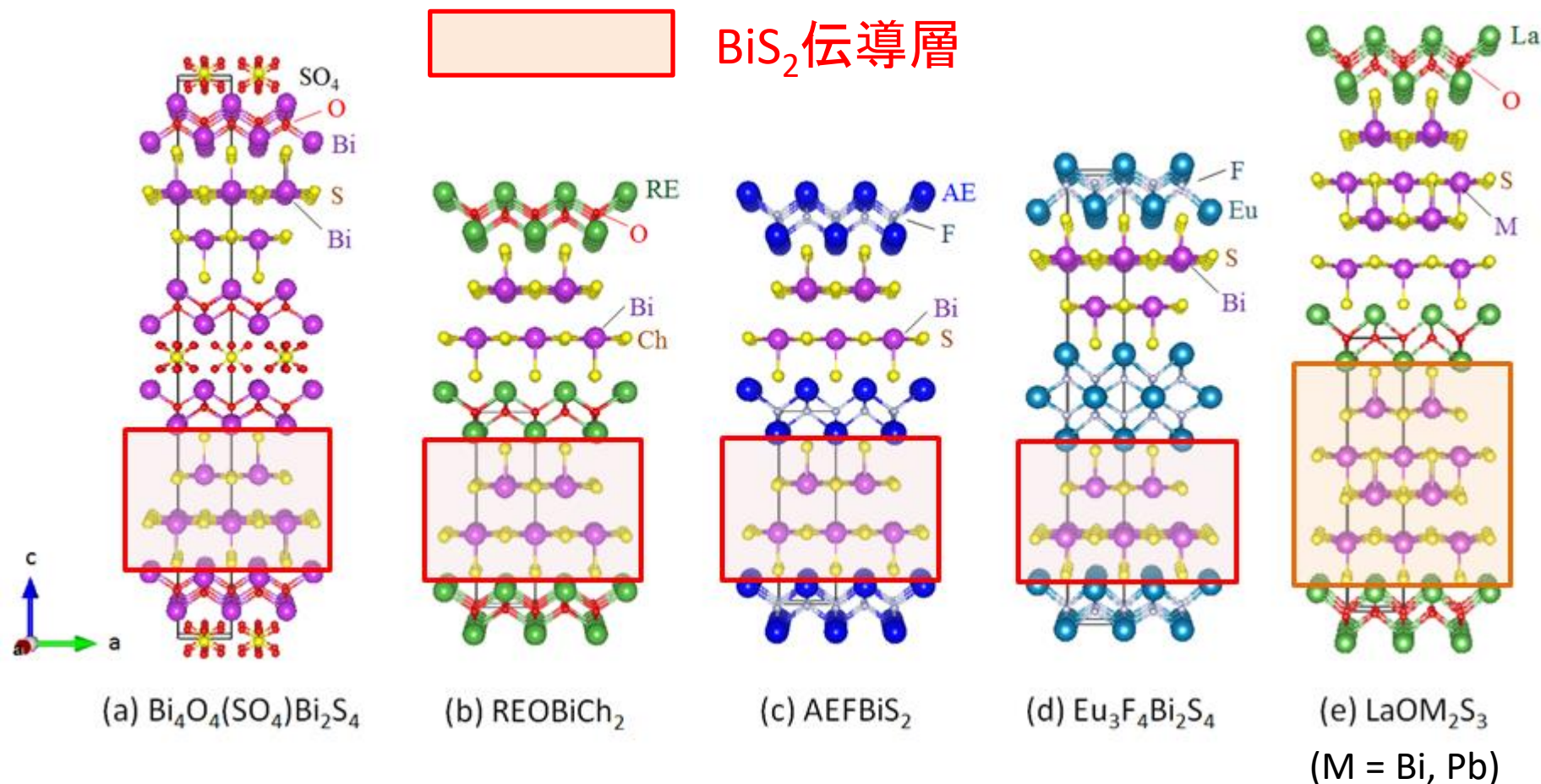
私たちは、超伝導体や熱電変換材料などの新物質を探索し、結晶構造・物性を解明することで、エネルギー問題を解決しうる新物質・新機能を創出することを目指しています。



Negative thermal expansion SCs

New layered SCs

BiCh₂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年度には(e)の新超伝導体をいくつも発見！ JPSJ, Sci. Rep.等

研究展開のスタイル

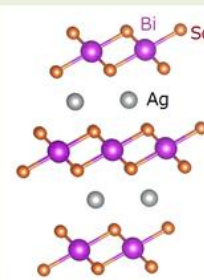
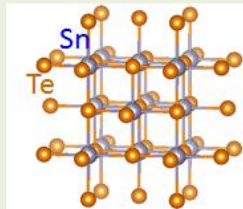
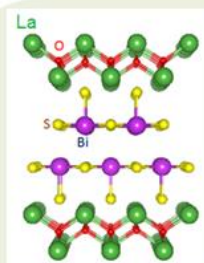
BiCh₂系

Bi-Ch多層系

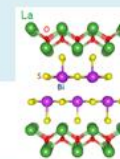
AgBiCh₂系

SnCh系

...



金属カルコゲナイド



圧力効果

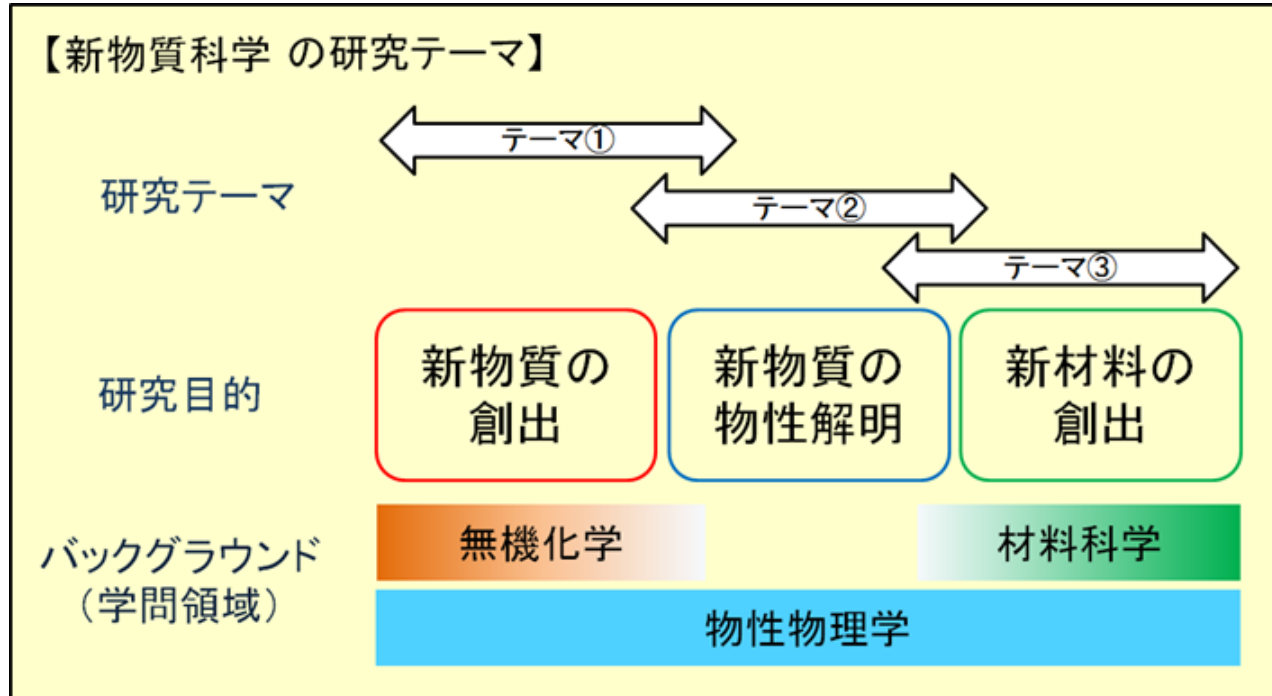
高圧合成

高圧測定
(多様な物性測定に対して)

化学圧力

- ◆ **新超伝導物質・機能性材料**を創り出し, 様々な視点(物理的・化学的・工学的)から新物質の本質を完全に理解することを目指す.
- ◆ **圧力効果**(物理的圧力・化学的圧力)により新物質設計や物性・結晶構造制御が期待できる「**金属カルコゲナイド**」(特に層状物質)を研究対象とする.
- ◇ 新奇な機構による超伝導・熱電物性などの発見と革新的機能の開拓!

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

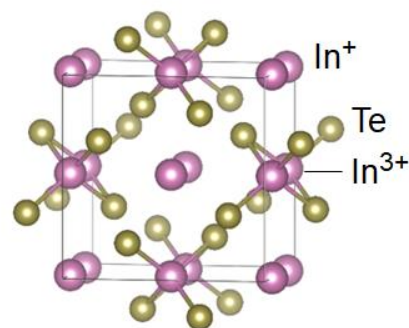
物性物理学を軸に、テーマに合わせた研究領域の拡張

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 「新しい相分離系超伝導体の開発と新奇物性探索」
- ② 「BiS₂系超伝導体やハイエントロピー超伝導体の機構解明」
- ①～③ 「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」

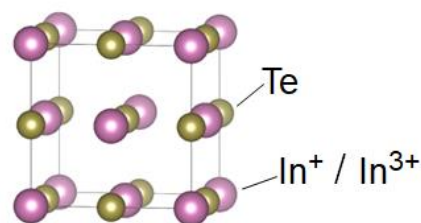
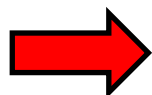
研究テーマ紹介: 物質探索

高压合成による新超伝導体合成



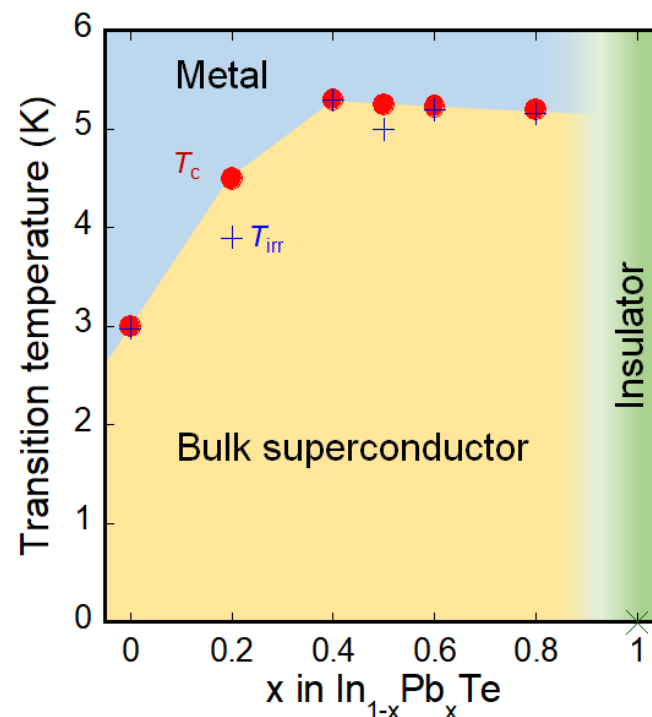
TlSe-type structure

常圧構造
半導体



NaCl-type structure
(High-pressure phase)

高压構造
超伝導体

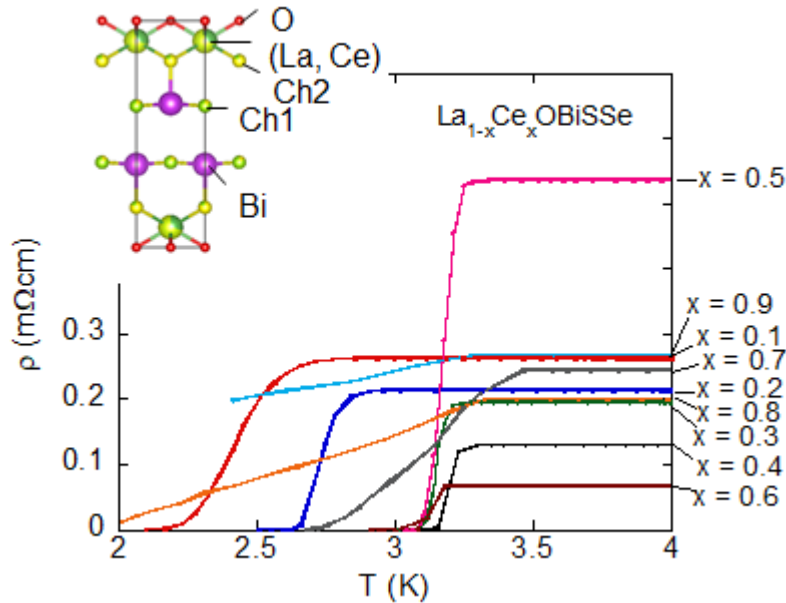


InTeにPbを置換した物質を合成し, 新物質の超伝導相図を解明.
高压合成を使ったときのみNaCl型になり超伝導が発現する.

[勝野君の卒論→Condensed Matter 2020]

卒研テーマ紹介

新しいBiCh₂系超伝導体の合成

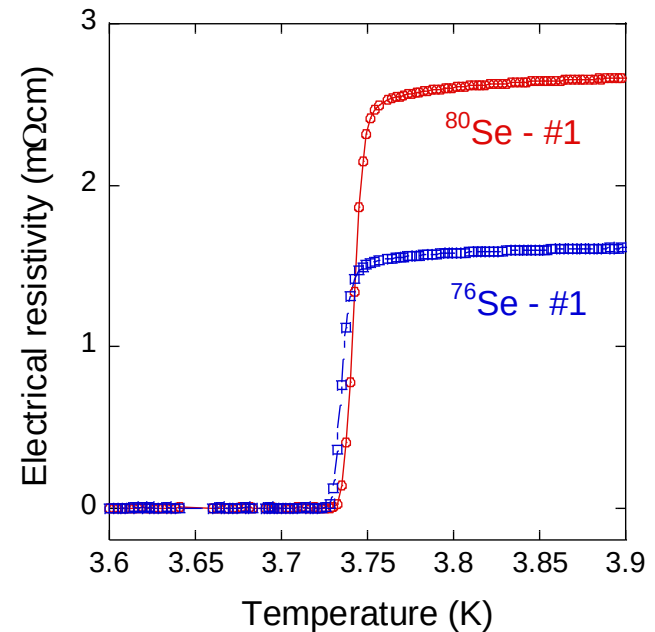


Ceの混合価数状態に着目し、新しい超伝導体 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{OBiSSe}$ の合成に成功した。今後、混合価数状態を用いたさらなる新物質開発が期待される。

[R. Sogabe, Y. Goto, YM, Europhys Lett. 2018]

BiCh₂系超伝導体の同位体効果

$$T_c \propto M^{-0.5} \quad (\text{BCS理論})$$

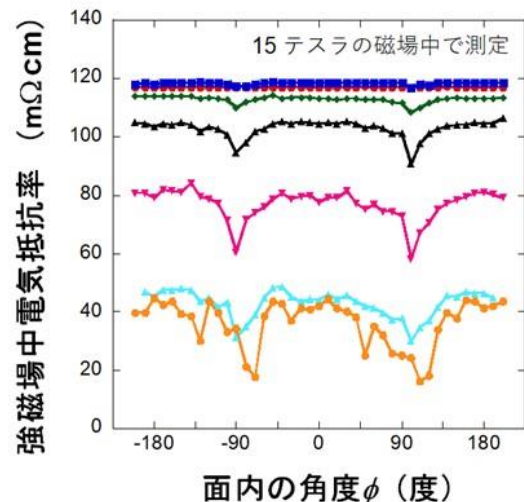


$\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{0.4}\text{BiSSe}$ 多結晶の精密合成に成功し、同位体効果を検証。電子-格子相互作用以外の要素が超伝導機構に重要であることを実験的に証明。

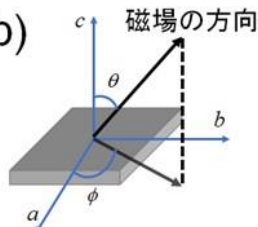
[K. Hoshi, Y. Goto, YM, Phys. Rev. B 2018]

研究テーマ紹介: 超伝導機構解明

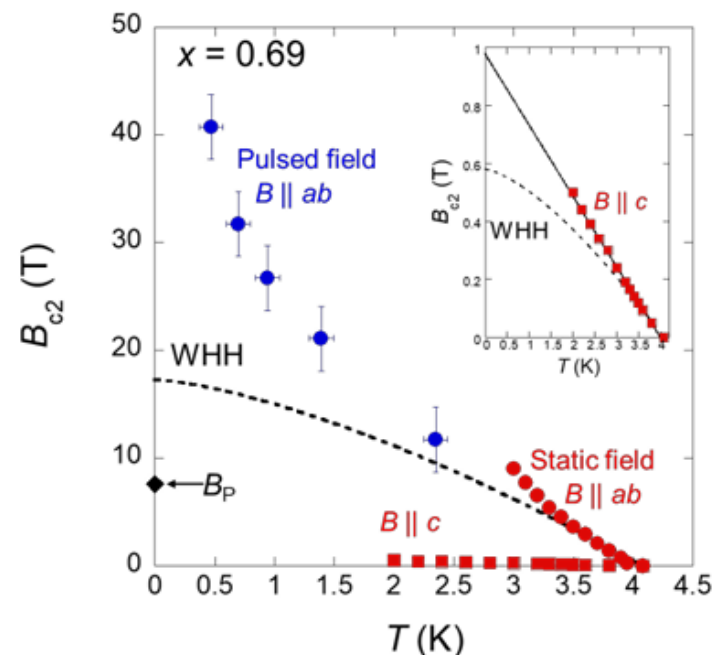
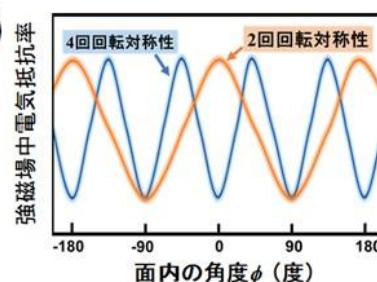
(a)



(b)



(c)

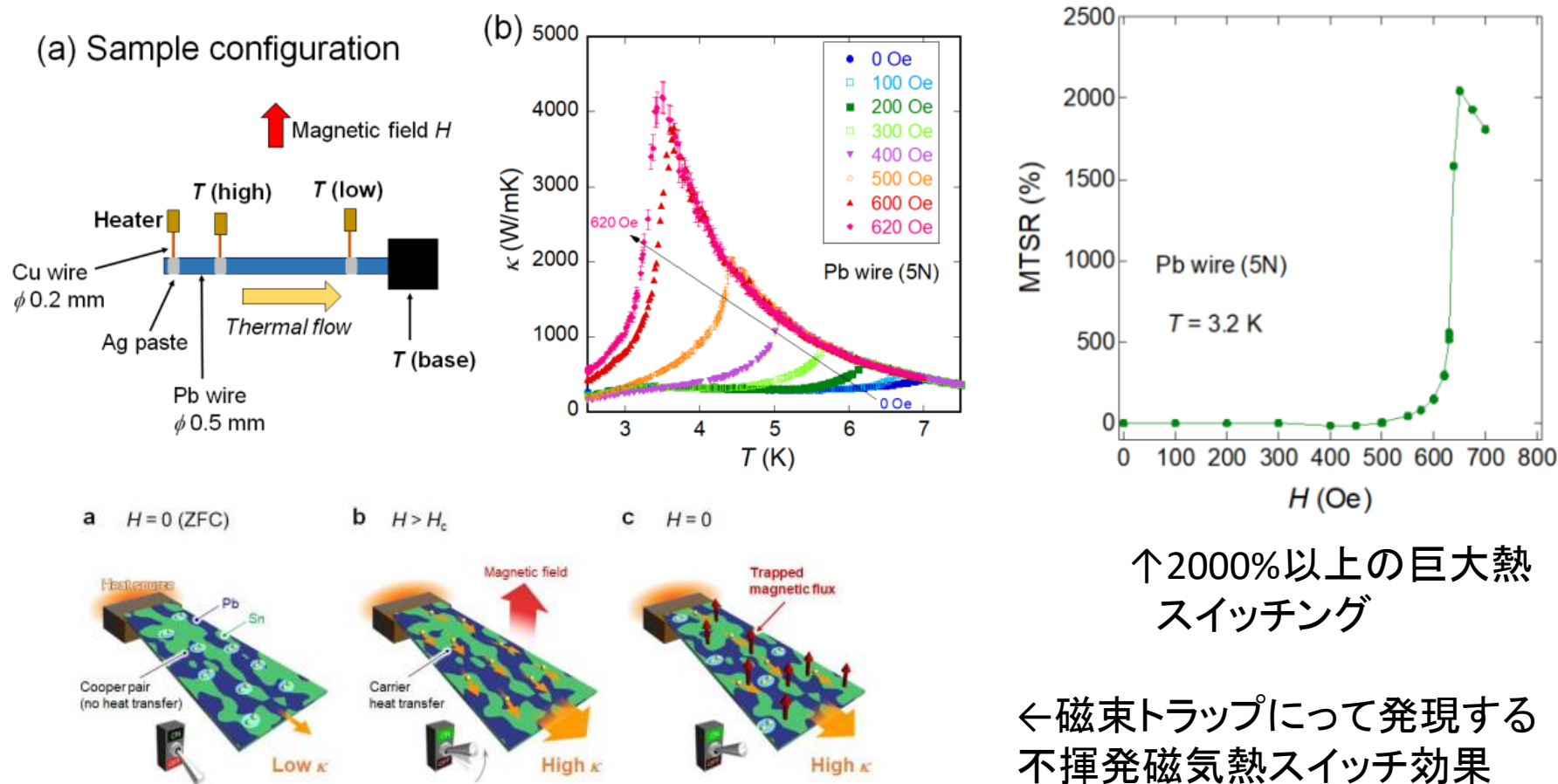


LaO_{1-x}F_xBiSSe単結晶を育成し、強磁場中の超伝導状態を評価

- ・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]

研究テーマ紹介: 超伝導体の磁気熱スイッチ

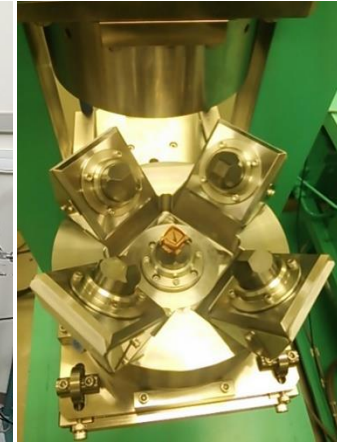
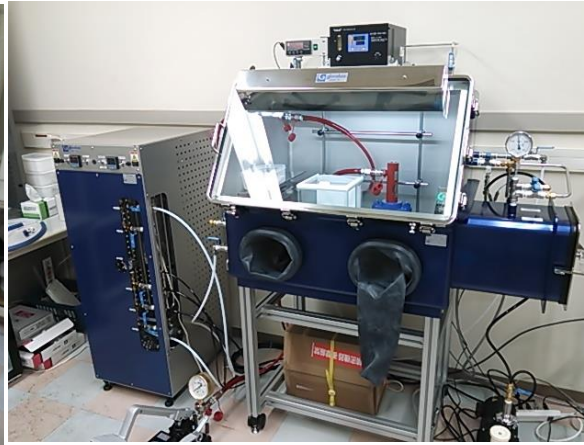


超伝導状態でのキャリア熱伝導抑制を用いた新型磁気熱スイッチ

- ・Pbの磁気熱スイッチ特性が純度に依存し、高純度Pbでは20倍以上の変化があることを報告. [Yoshida et al., JAP 2023]
- ・ハンダで、消磁しても変化が残る『不揮発性』を発見！ [Arima et al. Commun. Mater. 2024]

研究環境・研究体制

物質合成



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

高圧合成装置

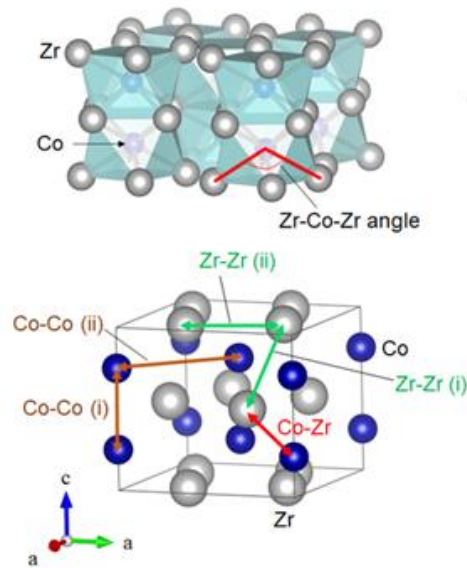
物性評価

一連の物質合成・物性評価が行なえます！

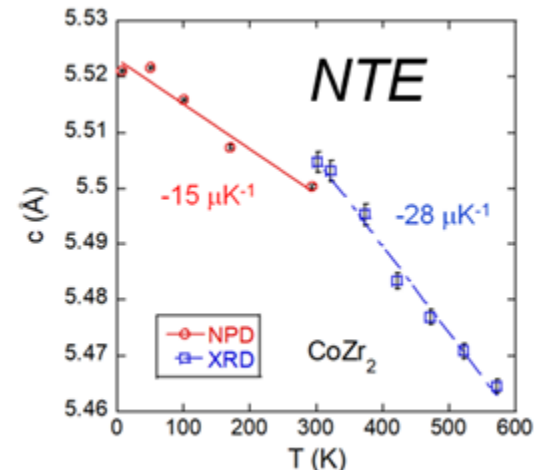
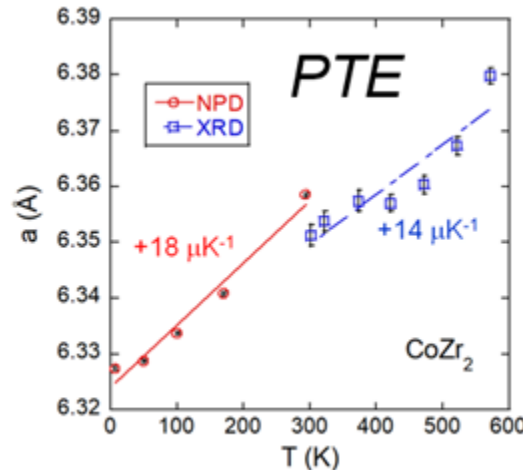
- ◆ 結晶構造・電子状態 (X線回折, 放射光, 中性子, X線吸収).
- ◆ 電気抵抗, 磁化, 熱電能, ホール係数, 比熱, 熱伝導率, 熱膨張.
- ◇ 以上の測定を多重極限で測定しています.
 - 温度: 低温 (1.5 K) から高温 (800°C以下) の測定.
 - 高圧: ピストンシリンダー高圧セル (3 GPaまで) を用いた高圧測定.
 - 強磁場: 7 Tまでの磁場中測定やパルス強磁場施設を共同研究.
- ◇ 最新型PPMS-Dynacool導入！

これまでの研究成果の一部を
簡単に紹介します.

CoZr₂が異常格子熱膨張を示すことを発見



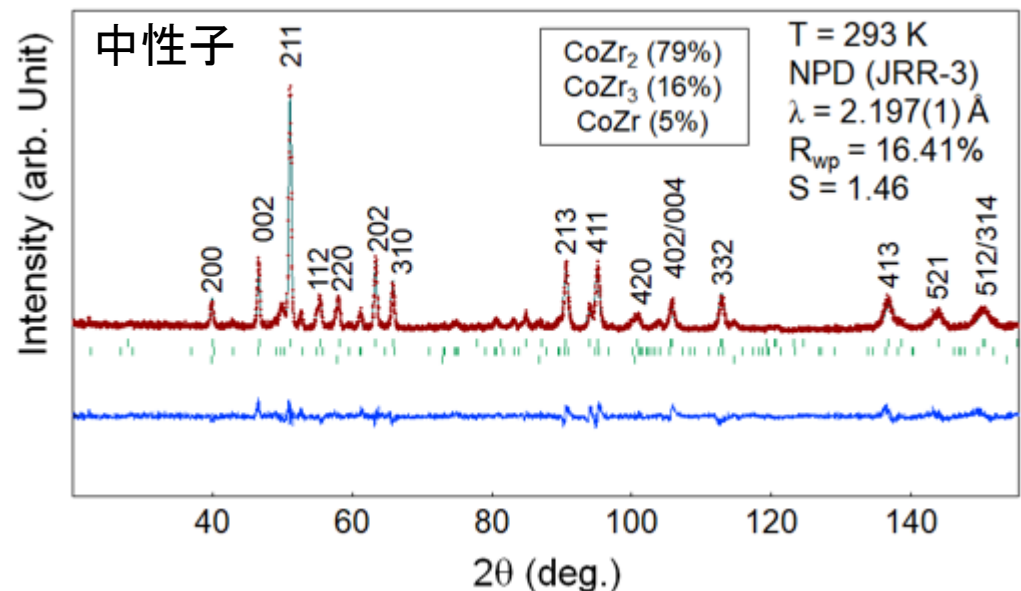
CuAl₂-type CoZr₂



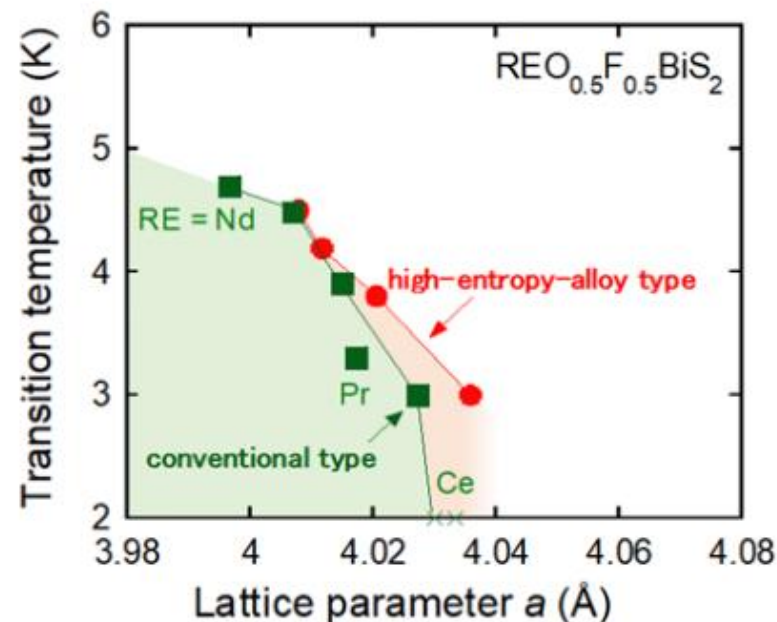
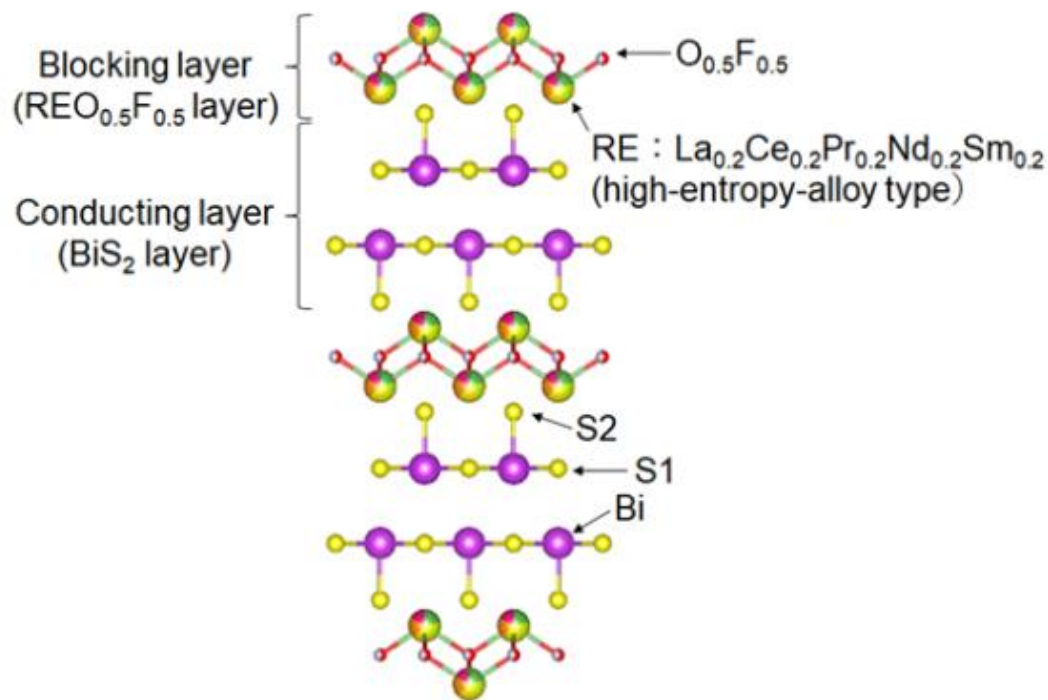
一般的な物質の格子定数は正の熱膨張(PTE)を示すが、c軸のみ負の熱膨張(NTE)が発現！

◆ 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？



高エントロピー型の層状超伝導体を開発

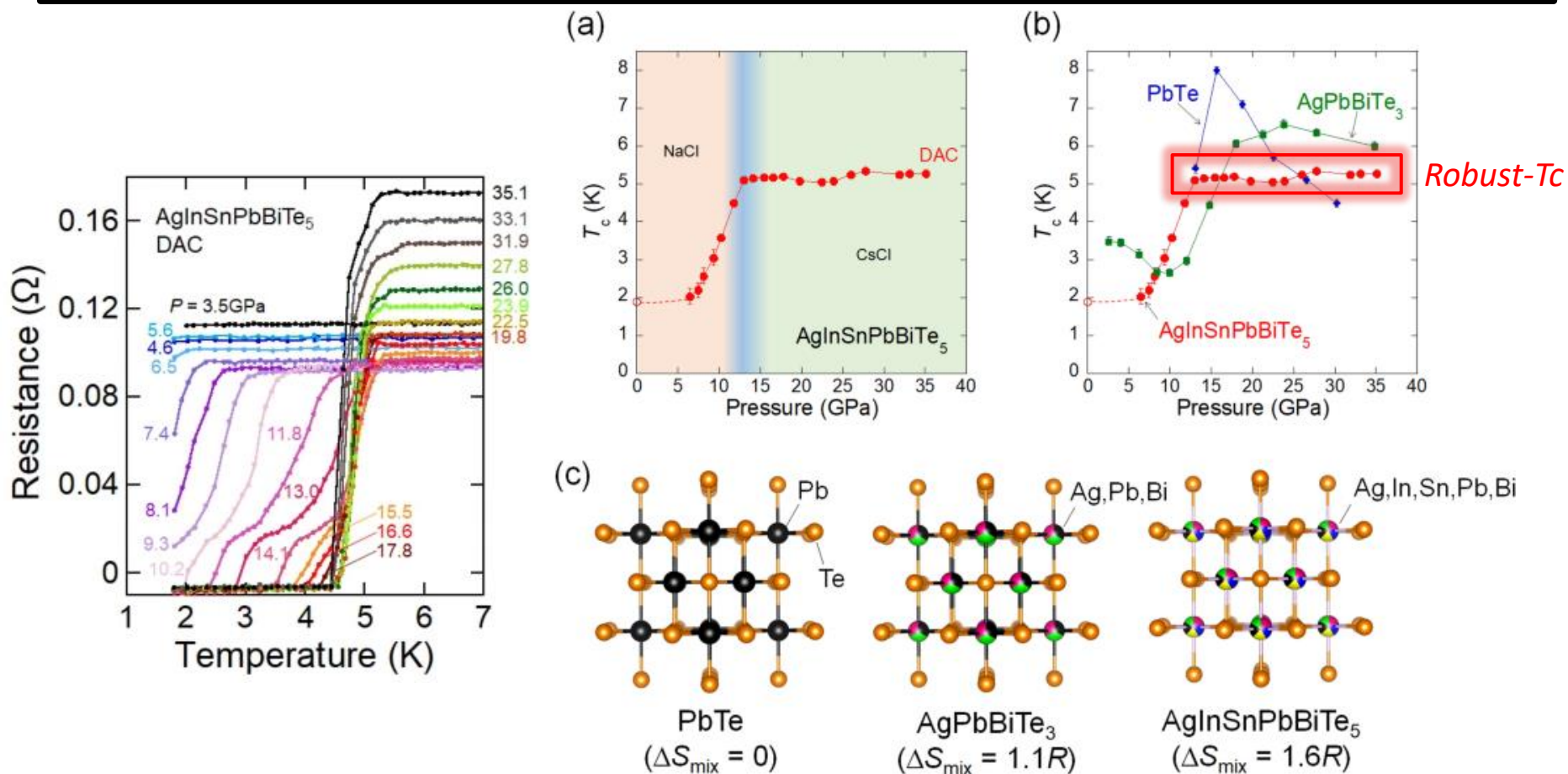


高エントロピー合金は、一つの元素サイトを5種以上の元素がランダムに占有する合金で、近年構造材料などの分野で研究が活性化しています。

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)

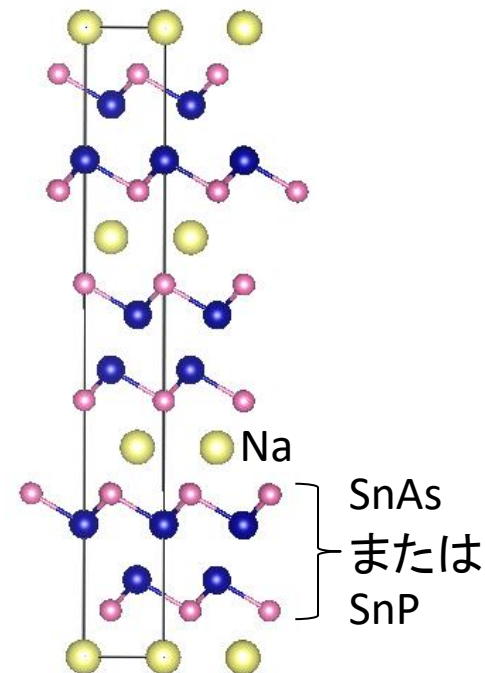
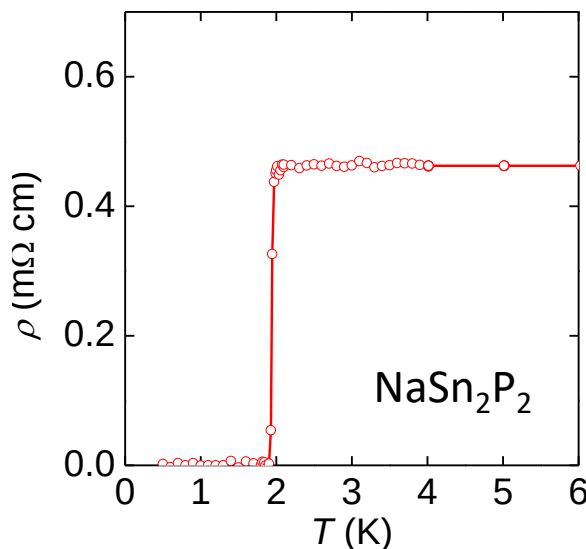
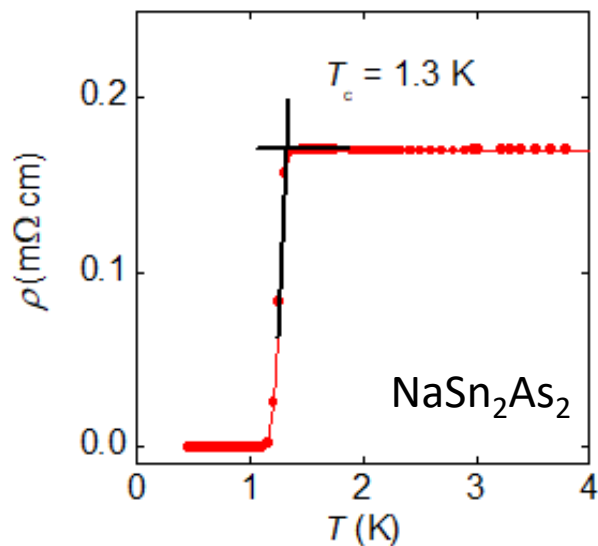
今後、高エントロピー合金効果の解明と多様な機能性材料への応用を考えています！

ハイレ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 T_c が変化しない領域を持つことを見出した(Robust- T_c 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。

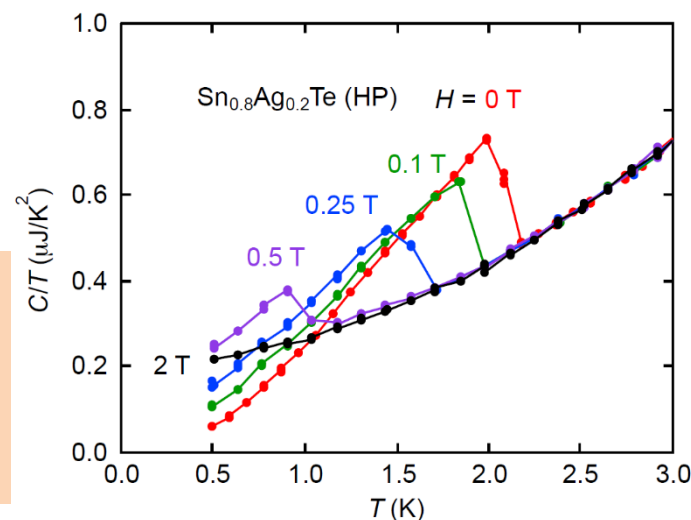
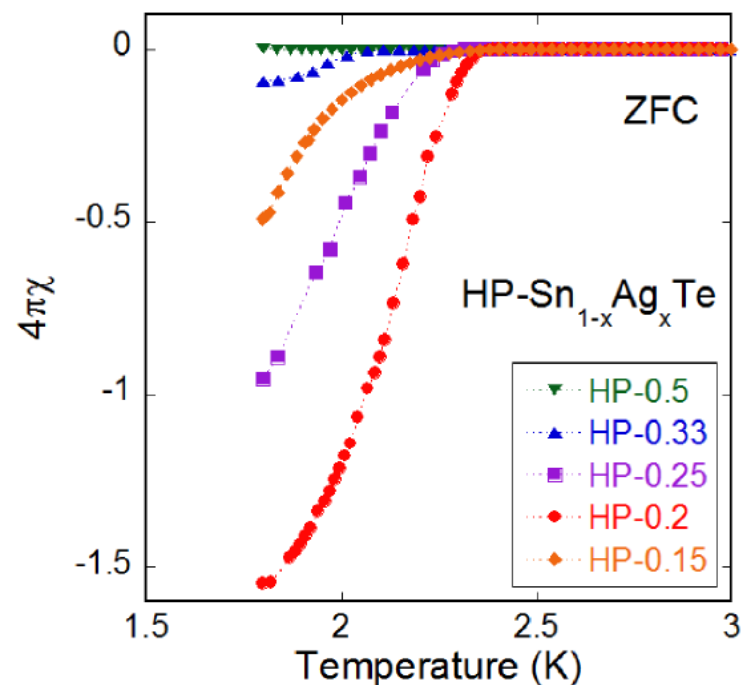
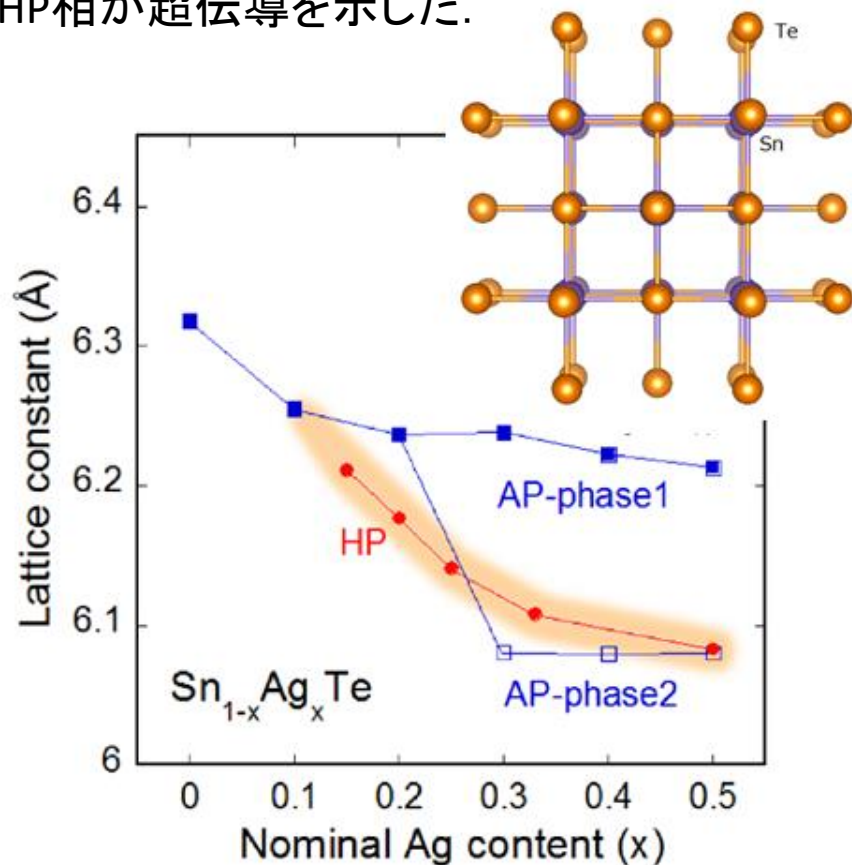
SnPn系 (Pn: As, P) 層状超伝導体の発見



- ◆ 新しい層状超伝導体 NaSn_2As_2 を発見. Y. Goto et al., JPSJ 2017.
- ◆ AsをPに変えた NaSn_2P_2 もより高い T_c 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 $\text{Sn}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Te}$ の高圧合成

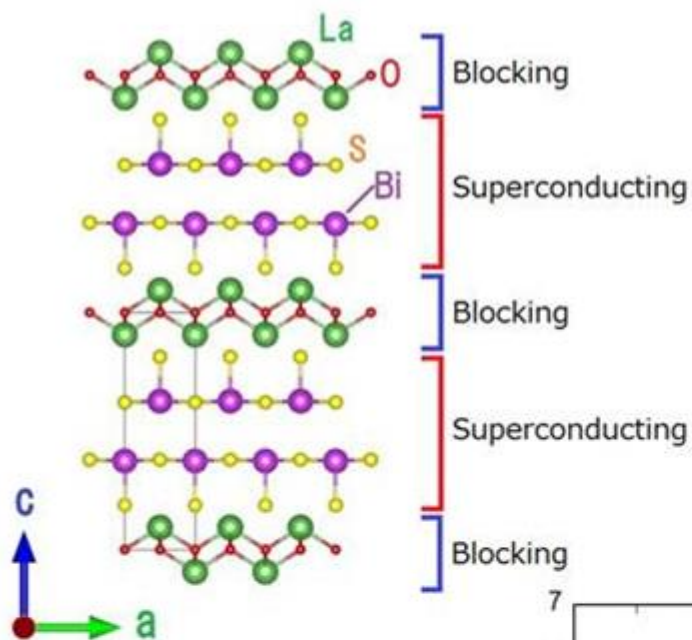
高圧合成により層分離の抑制に成功！
HP相が超伝導を示した。



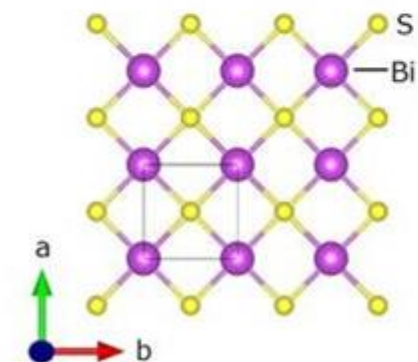
SnTe はトポロジカル結晶絶縁体として注目されており、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Te}$ はトポロジカル超伝導体候補物質の一つです。

BiCh₂系層状超伝導体の発見

PRB 2012, JPSJ 2012



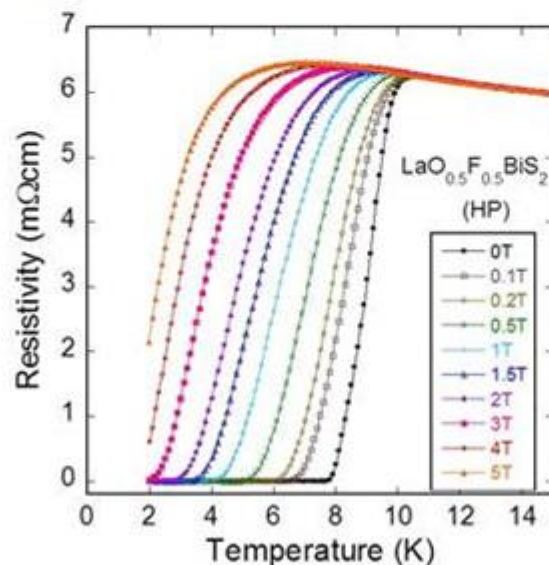
LaOBiS₂の結晶構造



Bi-S正方格子(超伝導面)

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ピング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.

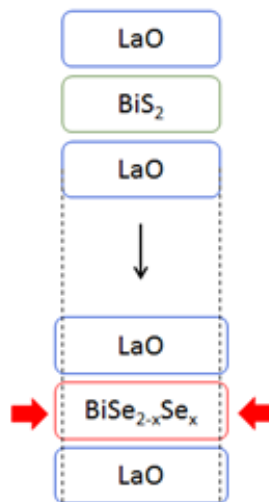
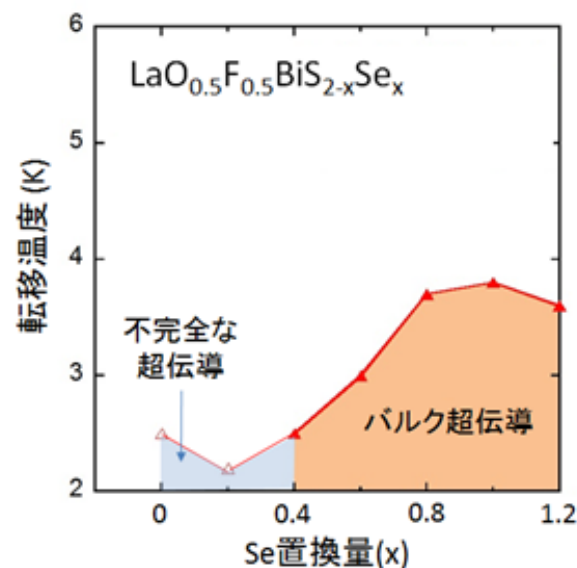
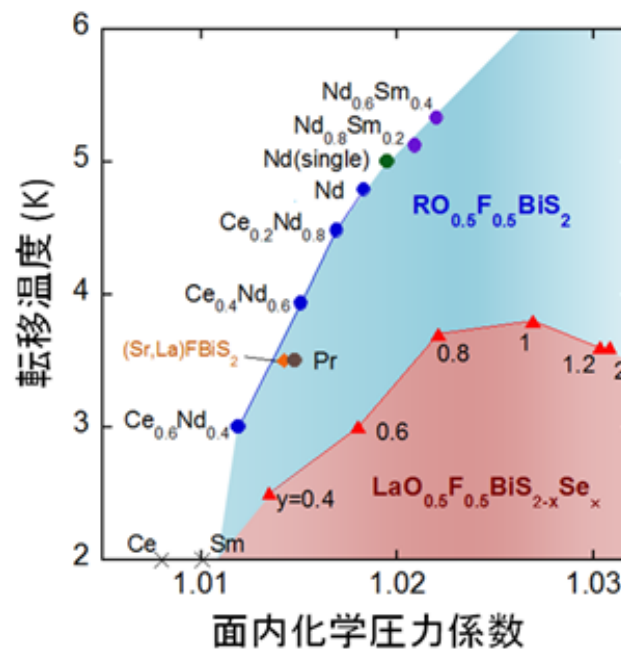
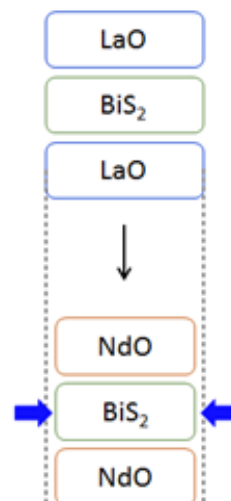
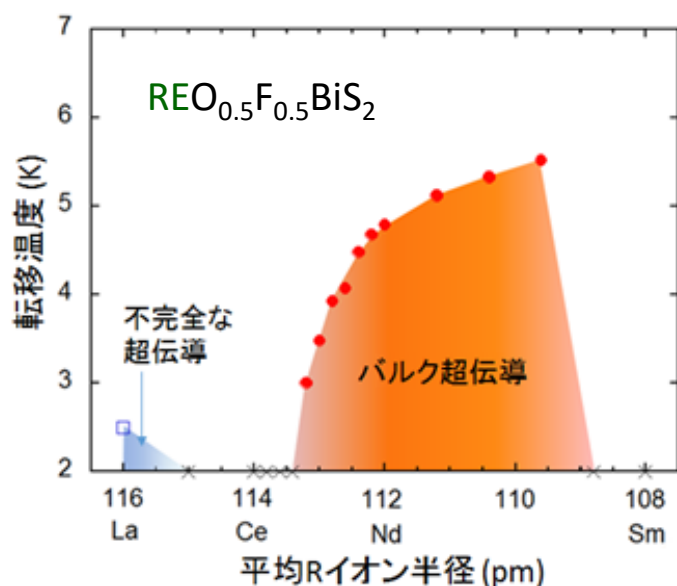


超伝導転移
(磁場中電気抵抗率)

【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

BiCh₂系層状超伝導体機構解明に向けて



放射光X線回折実験 (Spring-8: BL02B2) により精密構造解析に成功.
面内化学圧力上昇にともない T_c が上昇することを発見.
Sci. Rep (2015).

BiCh₂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。

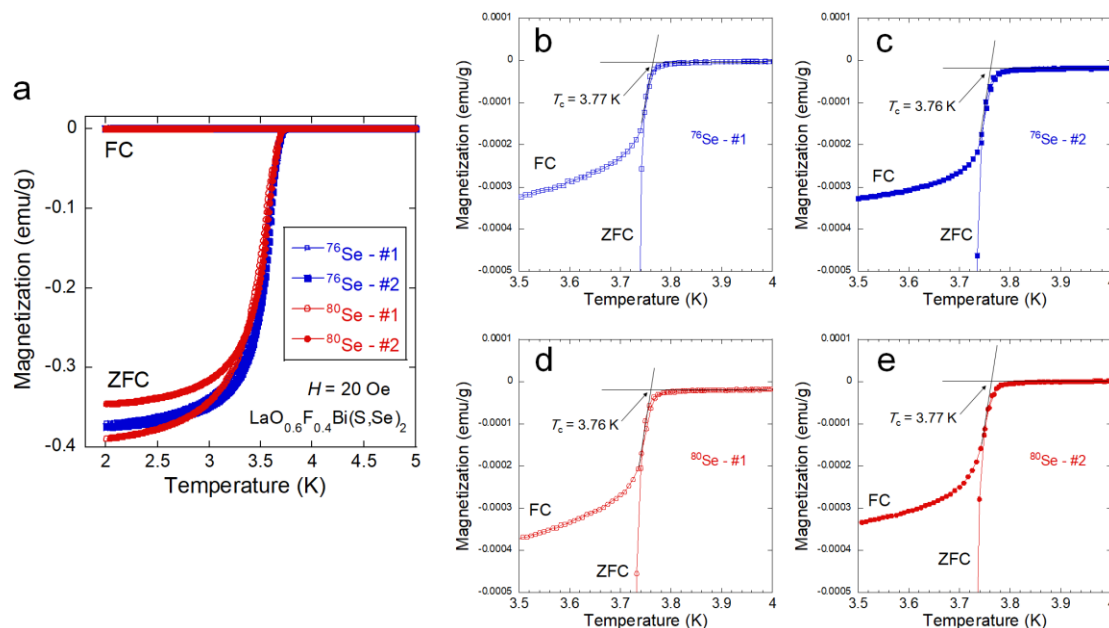
LaO_{0.6}F_{0.4}BiSSe多結晶の精密合成に成功し、同位体効果を検証。Se同位体の変化に対して転移温度 T_c はほぼ影響を受けないことがわかりました。すなわち、本系では電子—格子相互作用以外の要素が超伝導機構に重要であることが実験的に示されました。

[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、凝縮しないといけません。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。

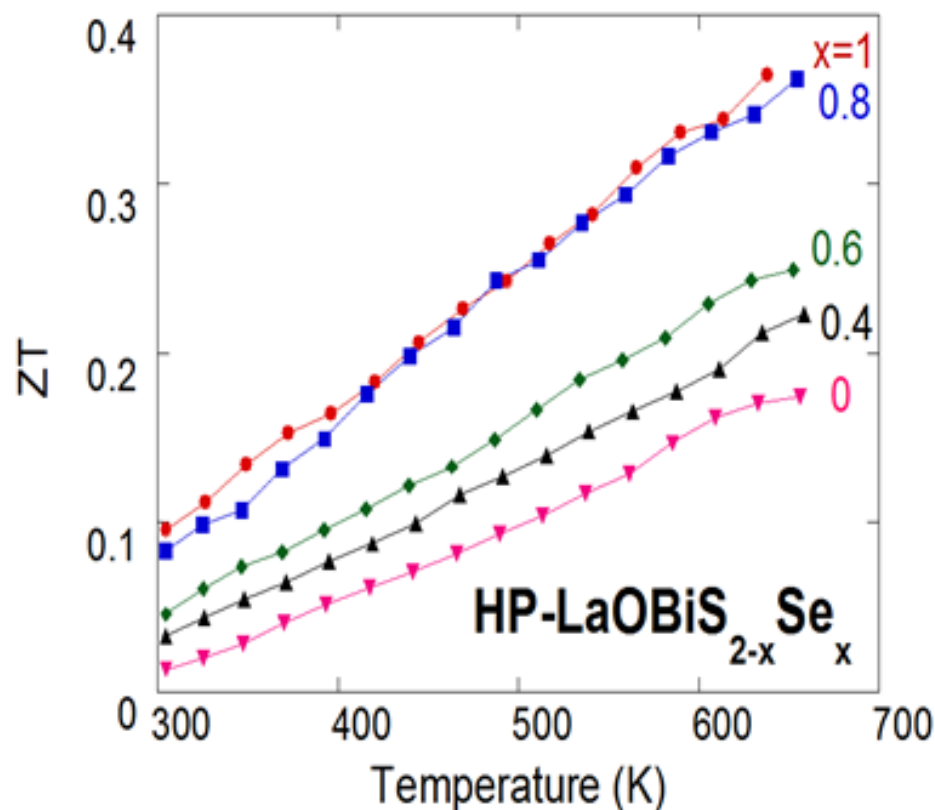
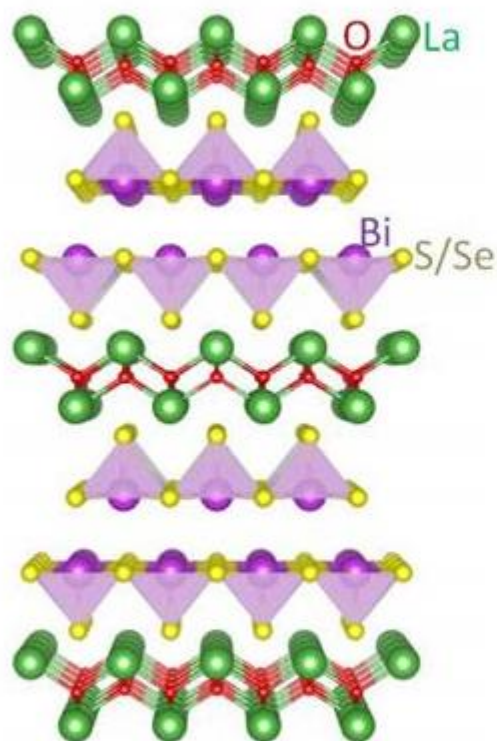
よって、超伝導体を構成する元素の同位体効果は以下の式に従います。

$$T_c \propto M^{-0.5} \quad (\text{BCS理論})$$



BiCh₂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。



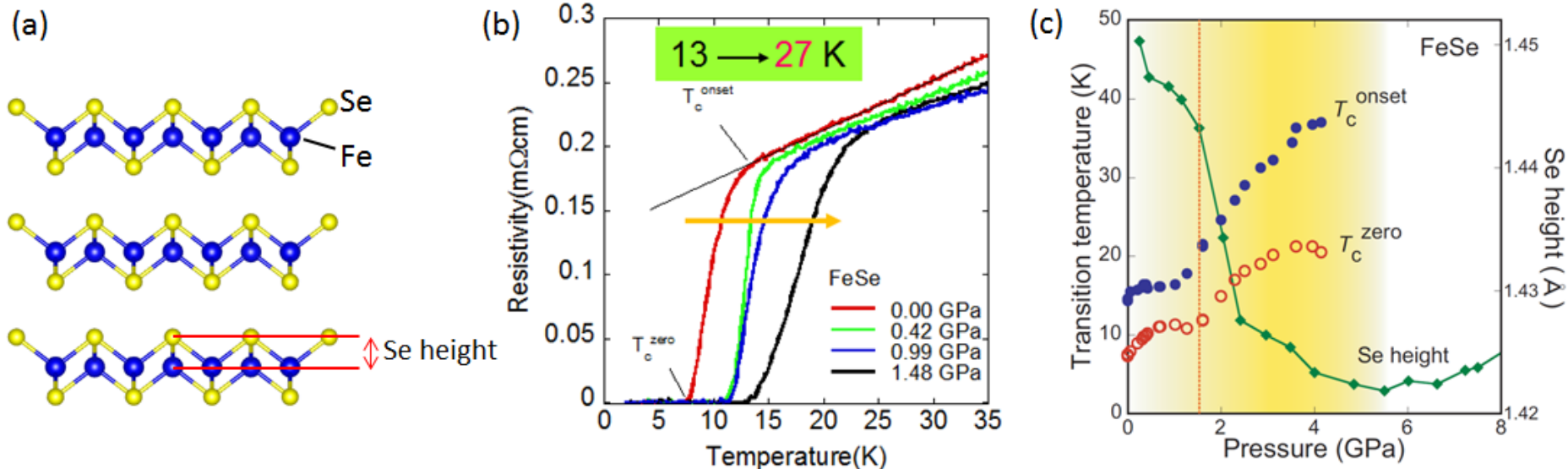
Bi(S,Se)₂層や類似の伝導層を有する新物質の探索と結晶構造最適化・電子状態最適化により, これまでにない革新的熱電変換物質を生み出すことを目指します。

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(T_c)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 $T_c = 27$ K に達し、インデンターセルを用いた測定で $T_c = 37$ 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、 T_c 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.



(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。

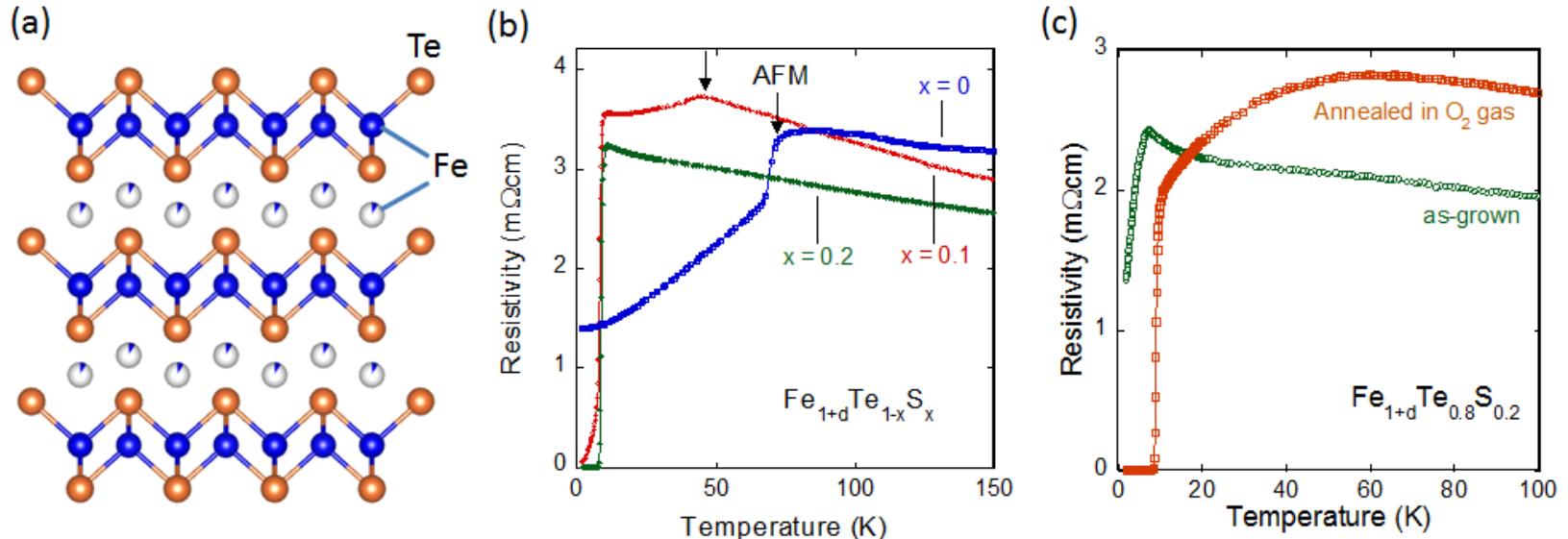
新超伝導体 $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ の発見

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。($\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ の発見)

$\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ 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.

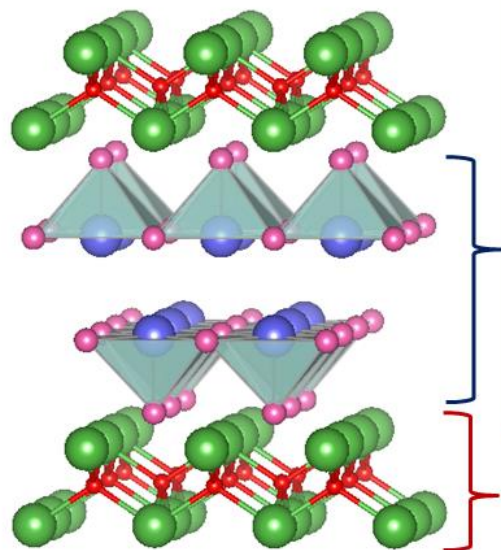


(a) Fe_{1+d}Te の結晶構造図. 層間に数%の過剰鉄が存在する. (b) $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ の電気抵抗率の温度依存性. (c) $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ の電気抵抗率の温度依存性(酸素アニール効果).

ビスマスカルコゲナイド系などの
層状物質が秘める多様な可能性

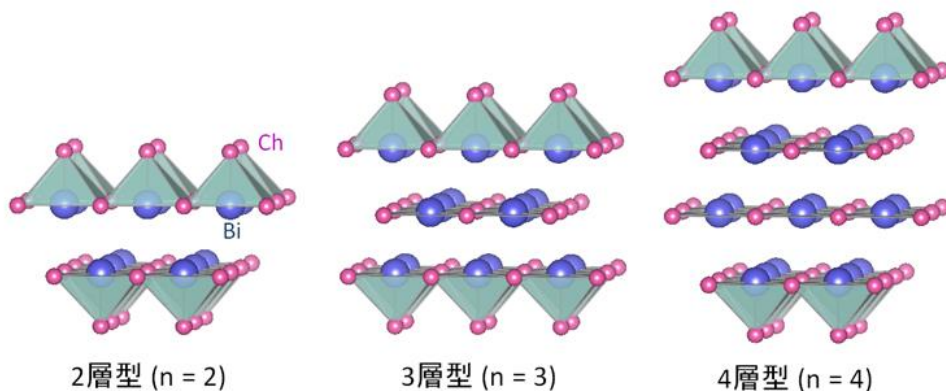
BiCh₂系層状化合物の積層構造自由度

BiCh₂系の伝導層は2層→3層→4層と多層化できています。また、ブロック層（電荷供給層）は多様な構造自由度を有します。前ページの物性設計戦略を実現するためには、結晶構造自由度がカギとなります。

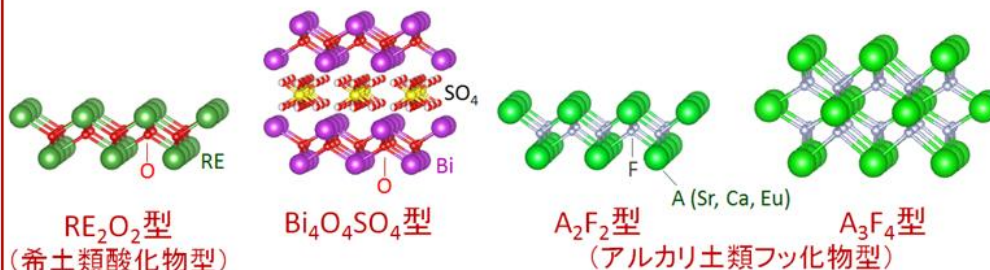


多様な新物質設計が可能な
層状金属カルコゲナイド

M_nCh_{n+2}型伝導層の多層化 (M = Bi, Sb, Sn, Pb; Ch = S, Se, Te)



多様な電荷供給層



★ペロブスカイト型など、鉄系超伝導体で挿入できた電荷供給層を応用できる。

BiCh₂系層状化合物の機能性・新現象の開拓

BiCh₂系の層状構造の利点を生かし、様々な新機能・新物性(新現象)の発現が期待されます。

