研究成果報告書 科学研究費助成事業



今和 元年 5 月 1 5 日現在

機関番号: 22604

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2016~2018

課題番号: 16H04493

研究課題名(和文)BiCh2系層状化合物における機能性発現と化学圧力効果の相関解明

研究課題名(英文)Clarification of the correlation between functionality and chemical pressure in BiCh2-based compounds

研究代表者

水口 佳一(MIZUGUCHI, Yoshikazu)

首都大学東京・理学研究科・准教授

研究者番号:50609865

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文):2012年に発見したBiCh2系層状超伝導体における化学圧力効果に着目し,化学圧力効果による局所構造の変化を解明した.それにより,超伝導発現条件や熱電性能向上機構が解明された.得られた知見に基づき新物質探索を行い,(Eu,RE)FBi(S,Se)2超伝導体,(La,Ce)0BiSSe超伝導体,(Ce,Pr)0BiS2超伝導体を発見した.さらに,4層型電気伝導層を持つLa202Bi3AgS6超伝導体を発見した.BiCh2系超伝導機構解明に向 け,転移温度同位体効果を検証し,非従来型機構を提案した.BiCh2系の関連物質としてInS2系層状化合物や SbSe2系層状化合物を合成した.

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究は2012年に研究代表者らが発見した層状超伝導体の発現機構解明および物性制御手法確立を目指した研究 である.日本で発見された新機能性材料をさらに発展させるために,局所構造に着目した研究を展開した.得られた知見は今後の新層状機能性材料に得る表なものである。 また,本研究で得られた非従来型超伝導機構の可能性は,超伝導基礎研究の分野に新たな研究対象を提供することにつながるため,学術的意義も高いと考えている.

研究成果の概要(英文): We have investigated chemical pressure effects on local structure, superconducting properties, and thermoelectric properties of BiCh2-based layered compounds. According to the obtained concept for BiCh2-based material design, new superconductors, (Eu,RE)FBi(S,Se)2, (La,Ce)OBiSSe, and (Ce,Pr)OBiS2, were discovered. Furthermore, La2O2Bi3AgS6 with a four-layer-type superconducting layer was discovered. From isotope effect, we found that BiCh2-based superconductors can be categorized into unconventional superconductors. We have also developed related layered compounds with InS2-type and SbSe2-type conducting layers.

研究分野: 新物質、超伝導、熱電材料

キーワード: 層状化合物 超伝導機構 BiCh2系層状化合物 超伝導 熱電変換 化学圧力 結晶構造解析 新超伝導体 非従来型

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

1.研究開始当初の背景

2012 年に研究代表者らは $BiCh_2$ 系層状超伝導体 (Ch はカルコゲン) を発見した . $BiCh_2$ 系超伝導体は銅酸化物系や鉄系高温超伝導体と類似の層状構造を持ち , さらに元素置換によるキャリアドーピングで超伝導が発現するという類似点も有するため , 世界中で物質探索および機構解明に関する研究が進められていた . さらに , 熱電材料としての可能性も示され , 多機能性材料としての開発が期待されていた .

研究開始当初は,キャリアドープと超伝導発現条件の関連が示唆されていたが,完全な理解には至っておらず,機構解明やさらなる新物質および新奇物性開拓の足かせとなっていた.多くの研究の対象となったのは典型物質である $RE(O,F)BiCh_2$ である.本系の O サイトは F で部分置換が可能であり,その量に応じて電子キャリアが $BiCh_2$ 層に供給される.RE は希土類であり,そのイオン半径差から格子体積を制御でき,化学的な圧力が印加可能である.同様に,Ch サイトは S と Se の固溶が可能であり,これらのイオン半径差からも化学圧力が印加可能である.研究代表者らは 2015 年に面内化学圧力と超伝導発現の相関について Sci. Rep.誌にて報告したが,具体的に超伝導の発現を決定づける物理パラメータの確定には至っていなかった.

熱電材料としても,より高い熱電性能を発現させるためには,面内化学圧力を上昇させる必要があることが示されていた.

これらの背景に基づき,化学圧力効果をキーワードに, $BiCh_2$ 系化合物におけるキャリアドープ,超伝導発現,熱電性能,さらには局所構造がどのような相関を持つのかをより詳細に理解することが,本系を多機能性材料として実用化する上で重要な課題であった.

2.研究の目的

RE(O,F)BiCh₂ 系において系統的に化学圧力を変化させた試料を合成し,超伝導特性や熱電性能がどのように変化するかを解明することを目指した.また,化学圧力印加によりどのような局所構造変化が生じるかを解明し,面内化学圧力効果の本質を解明し,特性を向上させることを目指した.さらに,面内化学圧力制御をキーワードに関連新物質の発見や新奇現象の開拓を目指した.

3.研究の方法

本研究では多結晶試料を中心に用いた。 $BiCh_2$ 系および $SbCh_2$ 系の多結晶試料は固相反応法で合成し, InS_2 系試料は Na-In-S を原料に用いて合成した。ラボでの粉末 X 線回折および放射 光 X 線回折を用いた結晶構造解析(リートベルト解析)を行い,組成分析は X を用いて行った。低温物性は電気抵抗率測定,磁化率測定により評価した。高温物性は電気抵抗率測定,ゼーベック係数測定,ホール係数測定,熱伝導率測定により評価した。電子状態をバンド計算により理論的に評価し,また,光電子分光による実験的評価も行った。

4. 研究成果

化学圧力効果による局所構造変化と物性の相関

研究開始当初に、REO $_0.5$ F $_0.5$ BiCh $_2$ 系における「面内化学圧力効果」の重要性を示していた.一方,より詳細な局所構造変化を解明するには至っていなかった.本研究で,放射光 X 線粉末回折(X SPring-X BL0X BL0

新超伝導体および関連新物質の発見

化学圧力効果に着目し、REOBiCh2型の新超伝導体として $Eu_{0.5}RE_{0.5}FBiS_{2-x}Se_{x}(RE=La,Ce)$ [論文 8, 9] , $La_{1-x}Ce_{x}OBiSSe$ [論文 10] , $Ce_{1-x}Pr_{x}OBiS_{2}$ [論文 11]を発見した.また,電気伝導層を 4層化した $La_{2}O_{2}Bi_{3}AgS_{6}$ を合成し,超伝導を観測した[論文 12, 13]. Bi 系と類似の新物質を探索した結果,REOInS2の合成に成功し,触媒としての可能性を見出した[論文 14].また,REOSbSe2 系物質の合成に成功した[論文 15].SbSe2 系は理論的に Bi 系より優れた熱電性能が予想されており,その実現に向け化学圧力効果のコンセプトに基づき電気抵抗低減を達成した [論文 16].

REOBiS₂ 系をベースとして,新しい層状物質設計指針確立を目指して物質開発を行った.近年注目を集める高エントロピー合金に着目し,層状化合物の特定のサイトを高エントロピー合

金化することを試みた. $REO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ において RE サイトを高エントロピー合金化することに成功し,高エントロピー合金型の層状超伝導体を得ることができた [論文 17, 特許].さらに,RE サイトの高エントロピー化により化学圧力効果と同様の局所構造乱れ抑制効果があることを見出した [論文 18].この層状物質設計指針は今後の層状機能性材料設計に有用であると考えている.

BiCh₂ 系超伝導の発現機構解明に関する研究

化学圧力効果により局所乱れを抑制した系($LaO_{1-x}F_xBiSSe$)に着目し,転移温度の同位体効果を Se 同位体 (M=76 と 80)を用いて検証した.電子格子相互作用による超伝導において BCS 理論から予想される同位体指数 α ($T_c M^{-\alpha}$)は 0.5 だが, $LaO_{1-x}F_xBiSSe$ に置いて観測された α はほぼゼロだった.このことから,電子格子相互作用を媒介としない非従来型の超伝導機構である可能性を見出した [論文 19].

さらに,LaO_{1-x}F_xBiSSe の単結晶を育成し,強磁場中での磁気抵抗異方性(超伝導状態)を評価した.結晶構造は正方晶系であり,伝導面内の回転対称性は4回対称である.一方,磁気抵抗の異方性は2回回転対称性を示した.この対称性の破れは超伝導転移温度以下で観測された.この現象は,近年注目を集めているネマティック超伝導状態と類似の振る舞いであり,BiCh2系超伝導体がネマティック超伝導状態を示している可能性を示唆した[論文20].

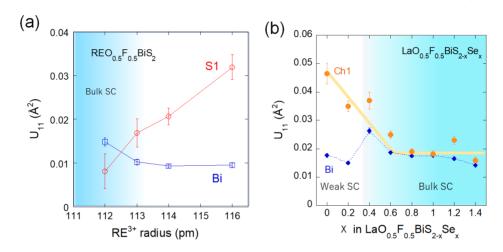


図 1. REO $_0.5$ F $_0.5$ BiS $_2$ および LaO $_0.5$ F $_0.5$ BiS $_2$ -xSexの面内原子変位パラメータ U $_{11}$ (Ch1)の置換元素依存性.それぞれ水色の領域で U $_{11}$ が抑制され,バルク超伝導(Bulk SC)が発現する.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計20件)

[1] "Evolution of Anisotropic Displacement Parameters and Superconductivity with Chemical Pressure in BiS_2 -Based $REO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ (RE = La, Ce, Pr, and Nd)", Y. Mizuguchi, K. Hoshi, Y. Goto, A. Miura, K. Tadanaga, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, J. Phys. Soc. Jpn., 查読有, Vol. 87 (2018) 023704. DOI: 10.7566/JPSJ.87.023704.

[2] 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., 查読有, Vol. 86 (2017) 074701.

DOI: 10.7566/JPSJ.86.074701.

[3] K. Nagasaka, G. Jinno, O. Miura, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi, J. Phys.: Conf. Ser., 查読有, Vol. 871 (2017) 012007.

DOI: 10.1088/1742-6596/871/1/012007.

[4] E. Paris, Y. Mizuguchi, M. Y. Hacisalihoglu, T. Hiroi, B. Joseph, G. Aquilanti, O. Miura, T. Mizokawa, N. L. Saini, "Role of the local structure in superconductivity of $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_{2-x}Se_x$ system", J. Phys.: Condens. Matter, 查読有,Vol. 29 (2017) 145603.

DOI: 1 0.1088/1361-648X/aa5e97.

[5] "Electronic Origins of Large Thermoelectric Power Factor of LaOBiS_{2-x}Se_x", A. Nishida, H. Nishiate, C. H. Lee, O. Miura, Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn., 查読有, Vol. 85 (2016) 074702. DOI: 10.7566/JPSJ.85.074702.

- [6] "Effect of rattling motion without cage structure on lattice thermal conductivity in LaOBiS_{2-x}Se_x", C. H. Lee, A. Nishida, T. Hasegawa, H. Nishiate, H. Kunioka, S. Ohira-Kawamura, M. Nakamura, K. Nakajima, Y. Mizuguchi, Appl. Phys. Lett., 查読有, Vol. 112 (2018) 023903. DOI: 10.1063/1.5010373.
- [7] K. Terashima, Y. Yano, E. Paris, "Enhanced thermoelectricity by controlled local structure in bismuth-chalcogenides", Y. Goto, Y. Mizuguchi, Y. Kamihara, T. Wakita, Y. Muraoka, N. L. Saini, T. Yokoya, J. Appl. Phys., 查読有, Vol. 125 (2019) 145105. DOI: 10.1063/1.5087096.
- [8] "Bulk Superconductivity Induced by In-plane Chemical Pressure Effect in Eu_{0.5}La_{0.5}FBiS_{2-x}Se_x", G. Jinno, R. Jha, A. Yamada, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, M. Nagao, O. Miura, Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn., 查読有, Vol. 85 (2016) 124708.

DOI: 10.7566/JPSJ.85.124708.

[9] "Bulk Superconductivity Induced by Se Substitution in BiCh₂-Based Layered Compounds Eu_{0.5}Ce_{0.5}FBiS_{2-x}Se_x", Y. Goto, R. Sogabe, Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn., 查読有, Vol. 86 (2017) 104712.

DOI: 10.7566/JPSJ.86.104712.

- [10] "Superconductivity in La_{1-x}Ce_xOBiSSe: carrier doping by mixed valence of Ce ions", R. Sogabe, Y. Goto, A. Nishida, T. Katase, Y. Mizuguchi, EPL, 查読有, Vol. 122 (2018) 17004. DOI: 10.1209/0295-5075/122/17004.
- [11] "Crystal Structure and Superconductivity of Tetragonal and Monoclinic Ce_{1-x}Pr_xOBiS₂", 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, Inorg. Chem., 查読有, Vol. 57 (2018) 5364. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00349.
- [12] "Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of New Layered Oxychalcogenide La₂O₂Bi₃AgS₆", Y. Hijikata, T. Abe, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Goto, A. Miura, K. Tadanaga, Y. Wang, O. Miura, Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn., 查読有, Vol. 86 (2017) 124802. DOI: 10.7566/JPSJ.86.124802.
- [13] "Superconductivity in layered Oxychalcogenide La₂O₂Bi₃AgS₆", R. Jha, Y. Goto, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn., 查読有, Vo. 87 (2018) 083704. DOI: 10.7566/JPSJ.87.083704.
- [14] "Synthesis, structure and photocatalytic activity of layered LaOInS₂", A. Miura, T. Oshima, K. Maeda, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Meng, X. D. Wen, M. Nagao, M. Higuchi, K. Tadanaga, J. Mater. Chem. A,查読有, Vol. 5 (2017) 14270. DOI: 10.1039/c7ta04440b.
- [15] "Synthesis, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of Layered Antimony Selenides REOSbSe₂ (RE = La, Ce)", Y. Goto, A. Miura, R. Sakagami, Y. Kamihara, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn., 查読有, Vol. 87 (2018) 074703. DOI: 10.7566/JPSJ.87.074703.
- [16] "Effect of Bi Substitution on Thermoelectric Properties of SbSe2-based Layered Compounds NdO_{0.8}F_{0.2}Sb_{1-x}Bi_xSe₂", Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn., 查読有, Vol. 88 (2019) 024705.

DOI: 10.7566/JPSJ.88.024705.

- [17] "Superconductivity in REO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ with high-entropy-alloy-type blocking layers", R. Sogabe, Y. Goto, Y. Mizuguchi, Appl. Phys. Express, 查読有, Vol. 11 (2018) 053102. DOI:10.7567/APEX.11.053102.
- [18] "Improvement of superconducting properties by high mixing entropy at blocking layers in BiS_2 -based superconductor $REO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ ", R. Sogabe, Y. Goto, T. Abe, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Miura, K. Tadanaga, Y. Mizuguchi, Solid State Commun., 查読有, Vol. 295 (2019) 43. DOI: 10.1016/j.ssc.2019.04.001.
- [19] "Selenium isotope effect in layered bismuth chalcogenide superconductor LaO_{0.6}F_{0.4}Bi(S,Se)₂", K.

Hoshi, Y. Goto, Y. Mizuguchi, Phys. Rev. B, 查読有, Vol. 97 (2018) 094509. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.094509.

[20] "Two-Fold-Symmetric Magnetoresistance in Single Crystals of Tetragonal BiCh₂-Based Superconductor $LaO_{0.5}F_{0.5}BiSSe$ ", K. Hoshi, M. Kimata, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn.,查読有, Vol. 88 (2019) 033704.

DOI: 10.7566/JPSJ.88.033704.

〔学会発表〕(計20件)

- [1] 水口佳一, 西田篤弘, 三浦大介, 三浦章, 西当弘隆, 李哲虎, " $BiCh_2$ 系層状化合物 $LaOBiS_{2-x}Se_x$ の熱電物性と結晶構造", 日本物理学会 2016 年秋季大会 , 9 月 13 日-16 日 , 口頭 発表
- [2] 水口佳一, "BiS2系層状化合物における超伝導と高熱電性能の発現条件", TMU シンポジウム「U系およびBiS2系の物理の最近の発展」, 2016年11月28日, 招待講演
- [3] Y. Mizuguchi, "How to cook new BiS2-based superconductors with a higher T_c " IWSRFM 2016, 2016 年 12 月 20 日-22 日,口頭発表
- [4] Y. Mizuguchi, "Material design strategies for BiCh₂-based layered superconductors", Superstripes 2017, 2017 年 6 月 4 日-10 日,招待講演
- [5] Y. Mizuguchi, "Thermoelectric properties of BiS2 systems", PCST2017, 2017 年 9 月 13 日 -16 日,口頭発表
- [6] Y. Mizuguchi, "Importance of local crystal structure for superconductivity of BiCh₂-based layered compounds", E-MRS 2017 Fall meeting, 2017 年 9 月 17 日-21 日, 口頭発表
- [7] 水口佳一, "BiS₂ 層を持つ新超伝導体 LaO_{1-x}F_xBiS₂ の物性", 物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 21 日-24 日, 企画講演
- [8] Y. Mizuguchi, "Superconductivity of layered BiS₂-based systems", J-Physics 2017, 2017 年 9 月 24 日-28 日,招待講演
- [9] Y. Mizuguchi, "Unconventional superconductivity in BiCh2-based superconductor revealed by isotope effect", CEMS symposium on trends in condensed matter physics, 2017 年 11 月 6 日-8 日 , 口頭発表
- [10] 水口佳一 , 土方雄大 , "多層型 ${\rm BiS_2}$ 系層状化合物の合成と物性" , 物理学会平成 29 年度次大会, 2018 年 3 月 22-25 日, 口頭発表
- [11] 水口佳一, "層状超伝導体の探索と物性制御"、首都大先端ナノ物質科学研究会、2018 年 5月 25 日、口頭発表
- [12] Y. Mizuguchi, "New strategies for designing BiCh2-based layered superconductors", J-Physics2018, 2018 年 6 月 28 日-30 日,招待講演
- [13] Y. Mizuguchi, R. Jha, Y. Hijikata, "Crystal structure and physical properties of new layered oxychalcogenide $La_2O_2M_4S_6$ (M = Bi, Pb, Ag, Cd)", M^2S 2018, 2018 年 8 月 19 日-24 日 , ポスター発表
- [14] 三浦 章, 長尾 雅則, 綿打 敏司, 田中 功, 後藤 陽介, 水口 佳一, 森吉 千佳子, 黒岩 芳弘, Rosero-Navarro Nataly Carolina, 忠永 清治, "(Ce,Pr)OBiS₂ の構造と超伝導", 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 2018 年 9 月 5 日-7 日, 口頭発表
- [15] Y. Mizuguchi, R. Jha, "Crystal structure and physical properties of layered oxychalcogenide $La_2O_2Bi_2M_2S_6$ (M = Pb, Ag, Cd, Bi)",E-MRS Fall Meeting 2018, 2018 年 9 月 17 日-21 日,口頭発表
- [16] 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),第12回物性科学領域横断研究会,2018年11月30日-12月1日,招待講演

- [17] Y. Mizuguchi, R. Sogabe, Y. Goto, "Superconductivity in REO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ with high-entropy-alloy-type RE site", ISS 2018, 2018 年 12 月 12 日-14 日,招待講演
- [18] Y. Mizuguchi, R. Sogabe, "Superconductivity in BiS2-based layered compound REO $_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ with high-entropy-alloy-type (HEA-type) blocking layers", APS march meeting 2019, 2019 年 3 月 3 日-8 日,ポスター発表
- [19] 寺嶋健成, 矢野佑幸, E. Paris, 後藤陽介, 水口佳一, 神原陽一, 脇田高徳, 村岡祐治, N. L. Saini, 横谷尚睦, "熱電物質 LaOBiS_{2-x}Se_x における電子・局所結晶構造の分光測定", 日本物理学会 2019 年年次大会, 2019 年 3 月 14 日-17 日, 口頭発表
- [20] Y. Mizuguchi, "Material Development and Physical Properties of BiS₂-Based Layered Compounds", ECMP2019, 2019 年 3 月 18 日-20 日, ポスター発表

[図書](計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称:超電導体

発明者:水口佳一、曽我部遼太

権利者:公立大学法人 首都大学東京

種類:特許

番号:特願 2018-074414

出願年:2018年 国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

http://www.comp.tmu.ac.jp/eeesuper/mizuguchilab/activities.html

6.研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:三浦章

ローマ字氏名: Akira MIURA 所属研究機関名: 北海道大学

部局名:工学研究科

職名:助教

研究者番号(8桁): 10603201

研究分担者氏名:寺嶋健成

ローマ字氏名: Kensei TERASHIMA

所属研究機関名:岡山大学

部局名:異分野基礎科学研究所

職名:特任講師

研究者番号(8桁): 20551518

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。