

令和 3 年 4 月 22 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15291

研究課題名（和文）スズ・ニクタイト層状化合物の精密合成と多機能発現に向けた物性解明

研究課題名（英文）Investigation of multifunctionality of layered tin pnictides

研究代表者

後藤 陽介（Goto, Yosuke）

東京都立大学・理学研究科・助教

研究者番号：60760783

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：スズ・ニクタイト層を伝導層とする層状化合物の機能性開拓に関する研究を実施した。化学組成制御により $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ 超伝導体の転移温度が2.0 Kまで上昇することを明らかにした。また、p型・n型が共存する $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ 配向多結晶の作製に成功し、熱電変換への応用可能性を示した。新物質 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_2-x\text{P}_2$ を合成し、単粒子電気化学測定によりリチウムイオン二次電池の負極材料として活性を示すことを明らかにした。以上のように、層状スズ・ニクタイトが超伝導、熱電変換、電極材料として興味深い多様な機能を示す物質群であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多様な機能が発現する新物質の開発は材料科学の発展に重要な寄与を果たしてきた。我々はスズ・ニクタイト伝導層を有する新しい超伝導体（ $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ や $\text{Na}_{1-x}\text{Sn}_2\text{P}_2$ ）を世界に先駆けて報告してきた（J. Phys. Soc. Jpn. 2017, Sci. Rep. 2018など）。本研究では、層状スズ・ニクタイトの構成元素、電子状態の制御により新しい機能発現を目的とした。結果として、超伝導転移温度の上昇のみならず、熱電変換、リチウムイオン二次電池への応用といった観点からも興味深い物質を開発することに成功した。

研究成果の概要（英文）：We investigated layered tin pnictides as a novel multifunctional material. We demonstrate that superconducting transition temperature of  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  is increased to 2.0 K by tuning stoichiometry. We prepared polycrystalline  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  that exhibit axis-dependent carrier polarity, indicating applicability of this material for transverse thermoelectric conversion. We show the activity of  $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_2+x\text{P}_2$  as an anode material for rechargeable Li-ion batteries. In summary, we demonstrate layered tin pnictides as an attractive material for superconductivity, thermoelectrics, and rechargeable Li-ion batteries.

研究分野：固体物理、固体化学

キーワード：超伝導 熱電変換 エネルギー材料

### 1. 研究開始当初の背景

多様な機能が発現する新物質の開発は材料科学の発展に重要な寄与を果たしてきた。顕著な例は  $A_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Na}, \text{Li}$ ) である。 $A = \text{Na}$  のときには高性能な熱電変換材料となり、また水和物とすることでコバルト酸化物として超伝導転移を示す世界初の例となった。 $A = \text{Li}$  とした場合にはリチウムイオン二次電池の正極として実用化された材料となる。我々はスズ・ニクタイト伝導層を有する新しい超伝導体 ( $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  や  $\text{Na}_{1-x}\text{Sn}_2\text{P}_2$ ) を世界に先駆けて報告してきた[1,2]。構成元素、電子状態の制御により新しい機能の発現が期待される状況にあった。

### 2. 研究の目的

本研究では、層状スズ・ニクタイトおよび関連物質を対象として、超伝導や熱電変換をはじめとした多様な機能性の発現と制御を目的として研究を行った。

### 3. 研究の方法

主な対象物質は  $\text{ASn}_2\text{Pn}_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}; \text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) とした。固相反応により試料を合成し、X線回折を用いた結晶構造解析を行った。詳細な結晶構造解析のためには大型放射光施設 SPring-8 において放射光 X線回折測定を行った。低温における電気抵抗率測定および磁化測定から超伝導特性を評価した。熱電特性を明らかにするため、高温における電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率を測定した。必要に応じて、電子構造を明らかにするための第一原理計算、電極材料としての特性評価のための電気化学測定、局所構造解析のための核磁気共鳴測定などを共同研究により行った。

### 4. 研究成果

#### (4.1) $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ 超伝導体の転移温度制御

我々は 2017 年に  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  が転移温度 ( $T_c$ ) 1.3 K の超伝導体であることを報告した[1]。2018 年には他グループの続報により、同物質の  $T_c$  が 1.6 K であることが報告された[3]。この結果は化学組成による  $T_c$  制御の可能性を示唆するものと考え、超伝導特性と化学組成の関係を明らかにするために研究を実施した。結果として、 $\text{Na}_{1+x}\text{Sn}_{2-x}\text{As}_2$  において  $T_c$  が 2.0 K まで上昇することがわかった (図 1)。電子状態計算によれば、Sn サイトに Na を置換することでフェルミ準位近傍の状態密度が上昇したことが転移温度上昇に由来すると考えられる (H. Yuwen et al. Jpn. J. Appl. Phys. 2019)。

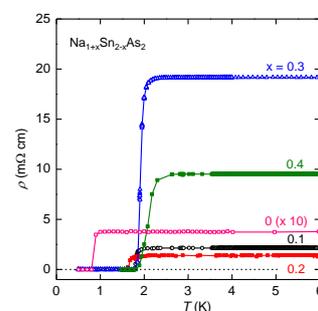


図 1.  $\text{Na}_{1+x}\text{Sn}_{2-x}\text{As}_2$  の電気抵抗率の温度依存性。

#### (4.2) pn 共存型 $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ 配向多結晶の作製

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。2019 年には他グループにより  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  が異方的なキャリア極性を示すことが報告さ

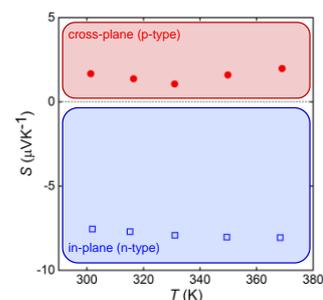


図 2.  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  配向多結晶のゼーベック係数の温度依存性。

れたが[4]、用いられた試料が微小単結晶であることから熱電モジュールへの応用は困難と考えられる。

本研究では、一軸加圧焼結を用いることで  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  配向多結晶を作製し、多結晶においても異方的なキャリア極性という特異な性質が維持されることを明らかにした (図 2)。大型化、加工が容易であることから、具体的な熱電モジュール構築が検討可能になると考えられる (N. Nakamura et al., Appl. Phys. Lett. 2021 Editor's pick)。

#### (4.3) As/P 系ジントル相 $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ 、 $\text{SrSn}_2\text{As}_2$ の熱電特性

ジントル相化合物は共有結合したアニオン・ネットワークにイオン結合したカチオンから構成される一連の物質群であり、高い熱電特性が報告されてきた。従来のジントル相熱電材料はニクトゲンとして Sb を用いていたが、最近 As を含む場合でも高い熱電特性を示すことが報告され始めている。本研究では、As/P 系ジントル相  $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ 、 $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  の熱電特性を明らかにした。 $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$  のキャリア密度は  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であるのに対し、 $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  は  $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  であった。これは  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  に含まれる Sn 欠損に由来すると考えられる。 $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$  の電力因子は  $x = 0.1$ 、 $0.2$  のとき  $\sim 1 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  という高い値を示す。無次元性能指数 ZT は最大で 0.29 であり、熱伝導率低減によりさらなる熱電特性向上が期待できる (図 3)。興味深い点は、第一原理計算によれば  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  と  $\text{SrSn}_2\text{As}_2$  はバンド反転を伴うトポロジカル物質であるのに対し、 $\text{EuIn}_2\text{P}_2$  は通常の半導体である点であり、本研究で合成した  $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$  はトポロジカル量子相転移の研究という観点からも重要となりうることを示した (K. Shinozaki et al., ACS Appl. Energy Mater. 2021)。

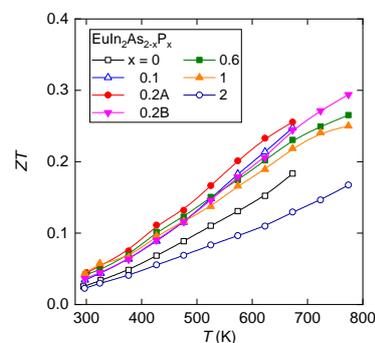


図 3.  $\text{EuIn}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$  の熱電性能指数の温度依存性。

#### (4.4) リチウムイオン二次電池の負極材料 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$ の開発

新物質  $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$  の合成に成功し、その結晶構造や輸送特性を明らかにした。結晶構造は Li/Sn の混合占有により特徴づけられる。 $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  や  $\text{Na}_{1-x}\text{Sn}_2\text{P}_2$  などの超伝導体とは異なり、 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$  は 0.5 K 以上では超伝導転移を示さないが、これは Li/Sn 混合占有により電子構造が大きく変化するためであると考えられる。また、X線回折などの平均構造解析のみならず、 $^{31}\text{P}$  核磁気共鳴測定から局所的な秩序構造を持つことを示した。さらに、ハニカム型 SnP 伝導層と Li/Sn スペーサー層からなる結晶構造が、Li をインターカレートしたグラファイトに類似している点に着想を得て、 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$  をリチウムイオン二次電池の負極材料として検討した。単粒子電気化学測定により充放電特性が観測され (図 4)、負極材料として活性を示すことを明らかにした (Y. Goto et al., J. Mater. Chem. A 2021)。

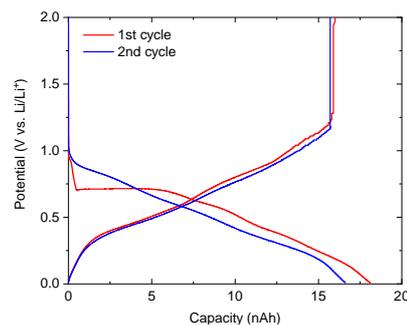


図 4.  $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$  単粒子の充放電曲線。

#### <引用文献>

- [1] Y. Goto et al. J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 123701 (2017).
- [2] Y. Goto et al. Sci. Rep. **8**, 12852 (2018).
- [3] E. J. Cheng et al. EPL **123**, 47004 (2018).
- [4] B. He et al. Nat. Mater. **18**, 568 (2019).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Matsumoto Ryo, Goto Yosuke, Yamamoto Sayaka, Sudo Kenta, Usui Hidetomo, Miura Akira, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Adachi Shintaro, Irifune Tetsuo, Takeya Hiroyuki, Tanaka Hiromi, Kuroki Kazuhiko, Mizuguchi Yoshikazu, Takano Yoshihiko	4. 巻 100
2. 論文標題 Pressure-induced superconductivity in the layered pnictogen diselenide Nd0.8F0.2Sb1-xBixSe2(x=0.3and0.7)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 094528-094537
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.094528	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuwen Hao, Goto Yosuke, Jha Rajveer, Miura Akira, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Matsuda Tatsuma D., Aoki Yuji, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 58
2. 論文標題 Enhanced superconductivity by Na doping in SnAs-based layered compound Na1+x Sn2?x As2	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 083001 ~ 083001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab2eb1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sudo Kenta, Goto Yosuke, Sogabe Ryota, Hoshi Kazuhisa, Miura Akira, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 58
2. 論文標題 Doping-Induced Polymorph and Carrier Polarity Changes in Thermoelectric Ag(Bi,Sb)Se2 Solid Solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7628 ~ 7633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Pugliese G M, Stramaglia F, Goto Y, Terashima K, Simonelli L, Fujiwara H, Puri A, Marini C, Hacisalihoglu M Y, d'Acapito F, Yokoya T, Mizokawa T, Mizuguchi Y, Saini N L	4. 巻 31
2. 論文標題 Temperature dependent local atomic displacements in NaSn2As2 system	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 425402 ~ 425402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ab2bd4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nakamura Naoto, Goto Yosuke, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 118
2. 論文標題 Axis-dependent carrier polarity in polycrystalline NaSn2As2	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 153903 ~ 153903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0047469	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Goto Yosuke, Nakanishi Shota, Nakai Yusuke, Mito Takeshi, Miura Akira, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Usui Hidetomo, Matsuda Tatsuma D., Aoki Yuji, Nakacho Yoshifumi, Yamada Yuto, Kanamura Kiyoshi, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 9
2. 論文標題 The crystal structure and electrical/thermal transport properties of Li <sub>1-x</sub> Sn <sub>2+x</sub> P <sub>2</sub> and its performance as a Li-ion battery anode material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7034 ~ 7041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA11045K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morino Kota, Goto Yosuke, Miura Akira, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 13
2. 論文標題 Crystal Structure and Thermoelectric Transport Properties of As-Doped Layered Pnictogen Oxyarsenides Nd <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> Sb <sub>1-x</sub> As <sub>x</sub> Se <sub>2</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2164 ~ 2164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13092164	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shinozaki Keisuke, Goto Yosuke, Hoshi Kazuhisa, Kiyama Ryosuke, Nakamura Naoto, Miura Akira, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Usui Hidetomo, Mizuguchi Yoshikazu	4. 巻 -
2. 論文標題 Thermoelectric properties of the As/P-based Zintl compounds EuIn <sub>2</sub> As <sub>2-x</sub> P <sub>x</sub> (x = 0 to 2) and SrSn <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c00687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Y. Goto
2. 発表標題 Layered tin pnictides as a new class of van der Waals-type superconductors
3. 学会等名 Materials Research Meeting, Yokohama (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Goto
2. 発表標題 Superconductivity in layered tin pnictides with a van der Waals-type structure
3. 学会等名 The 32nd International Symposium of Superconductivity, Kyoto (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Goto and Y. Mizuguchi
2. 発表標題 Superconductivity in layered tin pnictides
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Okayama (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村 尚人, 後藤 陽介, 水口 佳一
2. 発表標題 多結晶NaSn <sub>2</sub> As <sub>2</sub> の異方的なキャリア極性
3. 学会等名 日本物理学会2021年春季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 異方性多結晶体及びその製造方法	発明者 後藤陽介、水口佳一、中村尚人	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-199146	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------