

整理番号	H28-J-146	報告者氏名	米澤 進吾
------	-----------	-------	-------

研究課題名 「新規アンチペロブスカイト酸化物超伝導体とその関連物質の研究」

<代表研究者> 機関名：京都大学理学研究科 職名：助教 氏名：米澤 進吾

<共同研究者> 機関名：京都大学理学研究科 職名：教授 氏名：前野 悦輝

機関名：京都大学理学研究科 職名：博士課程学生 氏名：Mohamed Oudah

機関名：京都大学理学研究科 職名：博士課程学生 氏名：池田 敦俊

機関名：京都大学理学研究科 職名：交換留学生 氏名：J. N. Hausmann

<研究内容・成果等の要約>

近年、超伝導研究の分野では、超伝導状態を特徴づける波動関数が非自明な幾何学的性質（トポロジ；たとえば波数空間で見た超伝導波動関数に「穴」が開いているかどうか、など）を持つ「トポロジカル超伝導体」の研究が、爆発的に進んでいる。我々は最近、ペロブスカイト酸化物の「鏡像」ともいべき存在で、負の価数の金属イオンという異常なイオンを持つアンチペロブスカイト酸化物という物質群で初めての超伝導体  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ （超伝導転移温度が約 5 K）を発見し、この物質がトポロジカル超伝導を示す可能性を指摘した。

本研究では、この世界に先駆けての発見をさらに推し進めるべく、この物質の試料合成方法を最適化し、さらに Sr 欠損量  $x$  と超伝導特性の関連について調べた。また、メスbauer分光を用いて、Sn イオンの価数状態を調べた。

まず、合成条件の最適化に関しては、アルゴンガス 0.3 気圧の下で封入した石英管中で反応を進めることによって、Sr の蒸発を抑えられることを明らかにし、100%に近い超伝導体積分率を示す試料を得ることに成功した。また、Sr 原料の純度に超伝導特性が敏感であることを明らかにした。

また、様々な原料混合比 ( $\text{Sr}:\text{Sn}=(3-x_0):1$ ,  $x_0=0.0 \sim 0.7$ ) で試料を作製し、超伝導特性や結晶構造を詳細に調べた。その結果、超伝導を示す試料は混合比が  $x_0=0.35$  から 0.7 の間で見つかった。特に、 $x_0=0.5$  の近辺で超伝導転移温度  $T_c$  が 5 K を超え、超伝導体積分率も大きいという、超伝導特性の良好な試料が得られることが分かった。一方、転移温度  $T_c$  は混合比  $x_0$  によってあまり変化せず、主に試料の超伝導体積分率が  $x_0$  に強く依存することが分かった。このことは、得られた試料内での Sr 欠損量  $x$  は混合比  $x_0$  とは一致しておらず、試料内では超伝導を示す組成と超伝導を示さない組成に相分離しているということを示唆している。

さらに、メスbauer分光から、ガンマ線吸収が約 +1.8 mm/sec のドップラーシフトの時に起こることが分かった。これは、4-に近い Sn イオン価数が期待される  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  で報告されているシフト量と一致しているため、異常な 4- という Sn 価数が確かに  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  で実現していることを示している。

このように、本研究で  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  の試料合成方法の最適化を行い、包括的に試料の特性を調べることができたことで、今後の進展につながりうる重要な情報が得られた。

本研究で得られた成果に関しては、3 件の誌上发表に加えて、2 件の論文を投稿中である。また、プレスリリース、学会での招待講演などを通じて、広く研究成果を発信した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

### 口頭発表

1. 第二回 ディラック電子系マルチフェロイクス研究会（2016年11月17-18日、名古屋大学）  
米澤 進吾、発表番号なし（口頭発表、招待講演）  
「アンチペロブスカイト酸化物  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  の超伝導」
2. スタンフォード大学 Regularly Scheduled Condensed-Matter Physics Seminar（2017年3月9日）  
Shingo Yonezawa、発表番号なし（口頭発表）  
「Possible bulk topological superconductors: the nematic superconductor  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and the doped Dirac-metal superconductor  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ 」
3. アメリカ物理学会（APS）March Meeting 2017（2017年3月13-17日、New Orleans, USA）  
S. Yonezawa, M. Oudah, A. Ikeda, J.N. Hausmann, T. Fukumoto, S. Kobayashi, M. Sato and Y. Maeno  
R45.11（口頭発表）  
「Superconductivity in the doped antiperovskite oxide  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ 」
4. 第6回 酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会（2017年6月17-18日、九州大学）  
米澤 進吾、発表番号なし（口頭発表；招待講演）  
「ペロブスカイト酸化物の“兄弟物質”：アンチペロブスカイト酸化物の超伝導」
5. 日本物理学会 2017年秋季大会（2017年9月21-24日 岩手大学）  
米澤 進吾、22pC10-3（口頭発表；招待講演）  
「バルクトポロジカル超伝導体の開発とマクロ測定」

### ポスター発表

1. 「トポロジーが紡ぐ物質科学のフロンティア」領域研究会（2016年12月16-18日、東北大学）  
M. Oudah, A. Ikeda, J. N. Hausmann, S. Yonezawa, T. Fukumoto, S. Kobayashi, M. Sato, Y. Maeno  
P24（ポスター発表）  
「超伝導体：アンチペロブスカイト酸化物  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ 」

### 誌上发表

1. M. Oudah, A. Ikeda, J. N. Hausmann, S. Yonezawa, T. Fukumoto, S. Kobayashi, M. Sato, Y. Maeno  
“Superconductivity in the antiperovskite Dirac-metal oxide  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ ”  
Nature Communications, vol. 7, article number 13617 (2016). [DOI: 10.1038/ncomms13617]  
<http://dx.doi.org/10.1038/NCOMMS13617>  
プレスリリースを行い、京都新聞・日経テクノロジーオンラインなどで紹介された。
2. 米澤進吾  
「アンチペロブスカイト酸化物の新超伝導体  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ 」  
京都大学低温物質科学研究センター誌 第30号 P.10 (2017).  
<http://www.ltm.kyoto-u.ac.jp/centershi/>
3. A. Ikeda, T. Fukumoto, M. Oudah, J.N. Hausmann, S. Yonezawa, S. Kobayashi, M. Sato, C. Tassel, F. Takeiri, H. Takatsu, H. Kageyama, Y. Maeno,  
“Theoretical band structure of the superconducting antiperovskite oxide  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ ”  
Physica B オンライン公開済み、出版準備中 (2017). [DOI: 10.1016/j.physb.2017.10.089]  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.089>

上記の他、論文2編を現在投稿中。

うち1編はプレプリントサーバーに公開済み (<http://arxiv.org/abs/1712.09484>)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### 【研究の背景と目的】

近年、超伝導研究の分野では、超伝導状態を特徴づける波動関数の幾何学的性質（トポロジー；たとえば波数空間で見た超伝導波動関数に「穴」が開いているかどうか、など）に着目した研究が爆発的に進展している[1]。特に、その波動関数が非自明なトポロジーを持つ（つまり「穴」がある等）という非常に大きな特徴を持つ「トポロジカル超伝導体」（図 1 右）は、様々なブレイクスルーが可能な物質として注目されている。たとえば、トポロジカル超伝導体の表面には非常に安定な表面状態が存在し、その状態は粒子と反粒子が同一である「マヨラナ粒子」状態とみなせることが理論的に予言されている。この性質を利用した、量子コンピューターや超伝導スピントロニクスなどの高度機能への応用も提唱されている。

このような理論研究の進展の一方、実際にトポロジカル超伝導を示す物質[2]はそれほど知られておらず、トポロジカル超伝導体の候補物質を探索・発見し、その基本的な性質を明らかにしていくことが急務である。

これまでの知られている超伝導体の中で、ペロブスカイト構造を持つ金属氧化物超伝導体では、高温超伝導（銅酸化物）[3]・トポロジカル超伝導（ルテニウム酸化物）[4]などの重要な性質を示す物質が多く発見されてきた。一方、申請者らはペロブスカイト酸化物の「鏡像」ともいえるアンチペロブスカイト酸化物（化学式  $BOA_3$  または  $A_3BO$ ）に着目した[5]。ペロブスカイト酸化物と比較して、アンチペロブスカイト酸化物では図 2 のように酸素と金属元素の位置が入れ替わっている。このことと対応して、 $B$  金属元素は、通常ではありえない負のイオン価数を持つことになる。金属イオンの性質は価数によって大きく変化するため、 $B$  金属陰イオンに起因した新しい機能が発現する可能性がある。実際に、金属陰イオンの存在に関連して、この物質が伝導電子のバンド構造にディラック電子的な構造を持つことなどが理論的に指摘されている[6]。

申請者らは最近このアンチペロブスカイト酸化物で初めての超伝導体  $Sr_{3-x}SnO$  を発見した（誌上発表 1；図 3）。さらに、物性理論の研究者との共同研究から、この物質系がトポロジカル超伝導を示す可能性を提唱した。これらの世界に先がけての発見をさらに推進し、この物質の性質の詳細を明らかにしたり、近縁のアンチペロブスカイト酸化物での超伝導体や新奇機能物質を探索したりすることが本研究の目的である。

申請者らは最近このアンチペロブスカイト酸化物で初めての超伝導体  $Sr_{3-x}SnO$  を発見した（誌上発表 1；図 3）。さらに、物性理論の研究者との共同研究から、この物質系がトポロジカル超伝導を示す可能性を提唱した。これらの世界に先がけての発見をさらに推進し、この物質の性質の詳細を明らかにしたり、近縁のアンチペロブスカイト酸化物での超伝導体や新奇機能物質を探索したりすることが本研究の目的である。

申請者らは最近このアンチペロブスカイト酸化物で初めての超伝導体  $Sr_{3-x}SnO$  を発見した（誌上発表 1；図 3）。さらに、物性理論の研究者との共同研究から、この物質系がトポロジカル超伝導を示す可能性を提唱した。これらの世界に先がけての発見をさらに推進し、この物質の性質の詳細を明らかにしたり、近縁のアンチペロブスカイト酸化物での超伝導体や新奇機能物質を探索したりすることが本研究の目的である。

### 【研究の経過】

本研究の研究期間内では、 $Sr_{3-x}SnO$  の最適な合成条件の確立と、 $Sr$  欠損量  $x$  に対する超伝導特性の変化を主に研究した。またメスバウアー分光を用いて  $Sn$  のイオン価数も計測した。これらの結果については、後の【結果】の章で詳説する。その過程で、合成原料やルツボなどを購入し、磁気測定装置の部品の作製を学内の機器開発室に委託した。また、超伝導特性を調べるための寒剤（液体ヘリウム・液体窒素等）の代金を支払った。平行して、 $Sr_{3-x}SnO$  以外のアンチペロブスカイト酸化物や、関連の酸化物の合成実験も行い、いくつかの物質を実際に合成することができたが、残念ながら超伝導を示す物質を見つけることはできなかった。また、第一原理バンド計算の手法を用いて  $Sr_{3-x}SnO$  のバンド構造を調べる研究を行い、超伝導がどのような状況下で起こっているのかを調べた。

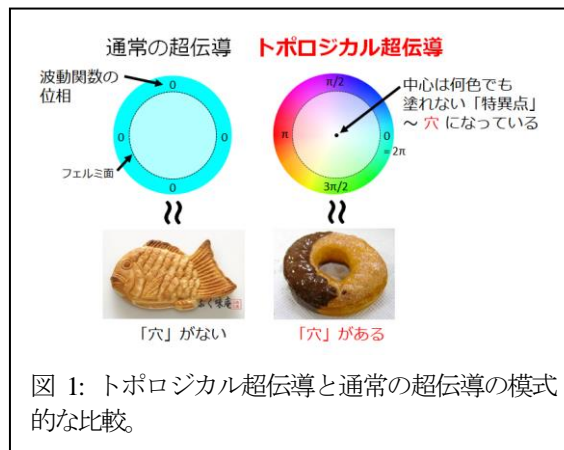


図 1: トポロジカル超伝導と通常の超伝導の模式的な比較。

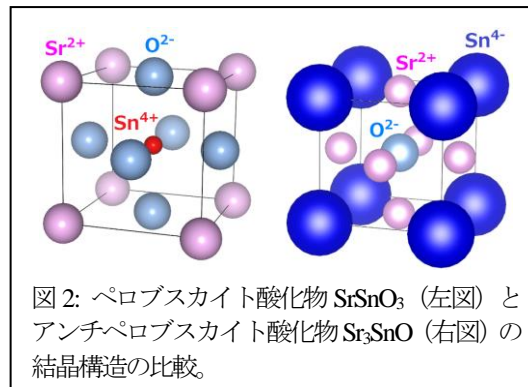


図 2: ペロブスカイト酸化物  $SrSnO_3$  (左図) とアンチペロブスカイト酸化物  $Sr_3SnO$  (右図) の結晶構造の比較。

また、上述の実験・計算のほか、研究期間の開始直後に  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  の超伝導の最初の報告論文(誌上発表1; 図3)を *Nature Communications* 誌に発表した。この発表に合わせてプレスリリースを行い、成果が新聞や Web 媒体等で紹介された。また、この成果に関して解説記事(誌上発表2)を執筆し、学会等で招待講演や海外での講演を含めていくつかの発表を行った。さらにバンド計算の結果の国際会議プロシーディングス(誌上発表3)を発表した。さらに、 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  の合成方法の詳細と、Sr/Sn 混合比に対する超伝導特性の変化のそれぞれについて、論文を *Superconductor Science and Technology* 誌と *Physical Review Letters* 誌に現在投稿中(前者はプレプリントサーバーに公開済み: <http://arxiv.org/abs/1712.09484>)である。

## 【結果】

### (1) $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の最適合成条件

$\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  では、Sr が欠損することによってホールキャリアがドーピングされて超伝導が実現している。この超伝導発見当初の合成方法では、Sr 欠損の導入を、合成時における Sr の蒸発に頼っていたため、欠損量を制御することができず、系統的な研究を行うことが難しかった。また、それに伴って得られる試料の超伝導特性もばらつきがあり、最適な合成条件も分かっていなかった。

そこで、本研究では、様々な条件での試料合成を試行して、Sr 量を制御する方法を見出すとともに、超伝導特性の優れた試料が得られやすい合成条件を探索した。

その結果、まず Sr 量を制御する方法に関しては、試料を入れた石英管を真空封入するのではなく、アルゴンガスを室温で 0.3 気圧導入した状態で封入することで、Sr 蒸発をほぼ完全に抑えられることを見出した。これによって、合成前に原料 (Sr および SnO) の混合比率を変えることで、得られる試料の Sr 量を制御することが可能になった。

また、合成を行う温度や時間を様々に調整したり、さらに数種類のルツボを試したり、原料の品質を変えたりして、最適な合成条件を探索した。その結果、「原料をアルミナルツボに入れてアルゴンガス 0.3 気圧下で石英管に封入し、825°C で 3 時間加熱したのちに石英管ごと電気炉から取り出して水で急冷する」という方法が、最も超伝導特性のいい試料が得られる方法であると分かった。また、興味深いことに、超伝導特性が原料の Sr 金属の品質に敏感であることがわかった(図4)。実際、99% の純度の Sr 原料を用いると超伝導試料は得られず、99.9% でも原料のバッチによっては超伝導試料を得ることはかなり難しかった。一方、99.99% の Sr 原料を使うと、かなりの割合で超伝導を示す試料を得ることができた。

### (2) $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の超伝導特性の原料混合比依存性

上述の(1)で開発した合成条件を用いて、様々な Sr/Sn 混合比 (Sr:Sn = (3-x):1,  $x_0 = 0.0 \sim 0.7$ ) の原料から試料を作製した。得られた試料の品質を X 線回折やエネルギー分散 X 線分光を用いて評価するとともに、超伝導特性を磁気測定から詳細に調べた。

その結果、まず、超伝導を示す試料は混合比が  $x_0 = 0.35$  から 0.7 の間で見つかった。特に、 $x_0 = 0.5$  の近辺で超伝導転移温度  $T_c$  が 5 K を超え、超伝導体積分率も大きいという、超伝導特性の良好な試料が得られることが多いことが分かった(図5)。

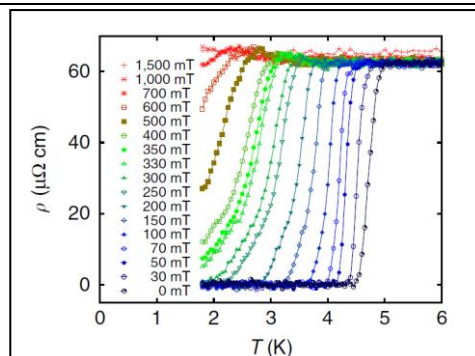


図3:  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  の電気抵抗の温度依存性。ゼロ抵抗超伝導が観測でき、超伝導の発見に成功した。誌上発表1の論文で発表。

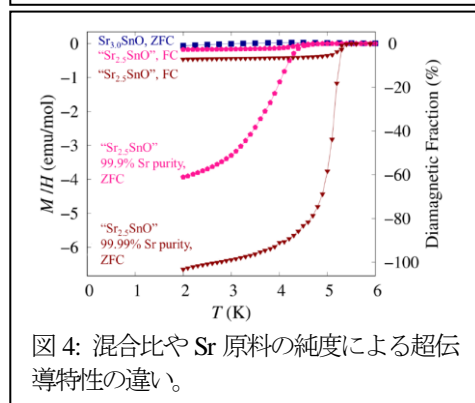


図4: 混合比や Sr 原料の純度による超伝導特性の違い。

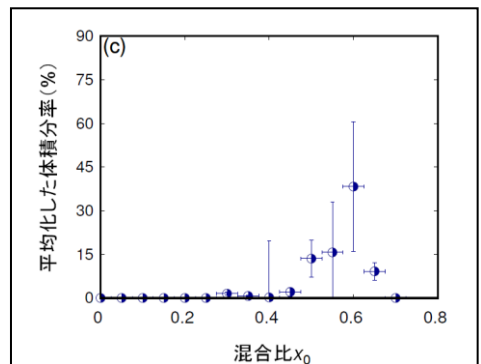


図5: いくつかの試料について平均化した超伝導体積分率の混合比  $x_0$  依存性。

一方、 $x_0 = 0.7$  を超える混合比で作った試料では、X 線回折で不純物ピークが顕著になり、超伝導性も急速に悪化した。これらの結果から、 $x_0 = 0.5$  の混合比で合成を行うことが、超伝導試料の作製には最も適していることがわかる。

また、 $x_0 = 0.35 \sim 0.7$  の試料では、5 K の転移温度の超伝導相のほか、 $T_c$  が 1 K 弱の別の超伝導相転移を示すことも分かった。二つの超伝導相の現れる起源についてはまだよくわかっていない。

一方、転移温度  $T_c$  は混合比  $x_0$  によってあまり変化せず (4.8 ~ 5.2 K)、主に試料の超伝導体積分率が  $x_0$  に強く依存する (図 5) ことが分かった。このことは、得られた試料内での Sr 欠損量  $x$  は混合比  $x_0$  とは一致しておらず、試料内では超伝導を示す組成  $x_{sc}$  と超伝導を示さない組成  $x_n$  の二つの部分 (かそれ以上) に相分離しているということを示唆している。

### (3) $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ のメスバウアー分光

超伝導を示さない  $x_0 = 0$  の  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  試料と超伝導を示す組成である  $x_0 = 0.4, 0.5$  混合比で作られた試料の常伝導状態での Sn のイオン価数を、メスバウアー分光を用いて研究した。この研究は京大原子炉の北尾准教授らとの共同研究で行った。メスバウアー分光は、試料にガンマ線を当てた際のガンマ線吸収を観測する手法で、吸収の起こるエネルギーから、Sn イオンの価数に関する情報を得ることができる。実際上は、ガンマ線のエネルギーを変化させるためには線源を前後に動かすことによるドップラーシフトを用い、このドップラーシフト量でエネルギーを記述することが多い。

実験の結果、図 6 に示すように、吸収が、約 +1.8 mm/sec のドップラーシフトの時に起こることが分かった。これは Sn の価数が、通常の  $4+$ 、 $2+$ 、 $0$  の場合のいずれとも異なっている。

一方、 $4-$ に近い価数が期待される  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  で報告されているシフト量[7]と一致している。この実験結果は異常な  $4-$  という Sn 価数が確かに  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  で実現していることを示している。

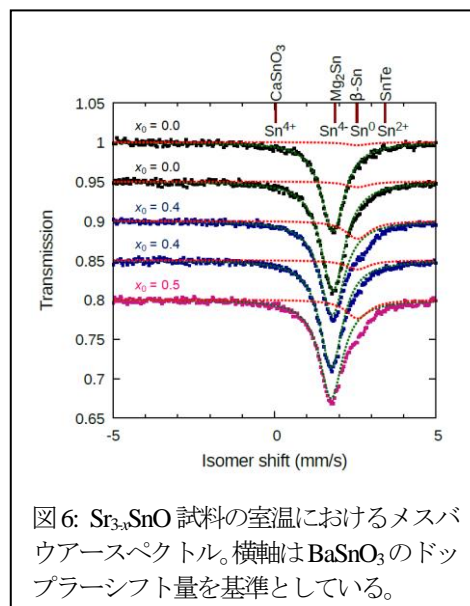


図 6:  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  試料の室温におけるメスバウアー分光スペクトル。横軸は  $\text{BaSnO}_3$  のドップラーシフト量を基準としている。

### 【考察】

本研究で  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  の試料合成方法の最適化を行い、包括的に試料の特性を調べることができたことで、いくつかの重要な情報が得られた。特に、混合比  $x_0 = 0.5$  が超伝導特性に最適な組成であることと、試料内での相分離の可能性が明らかになったことは、今後の研究展開への重要な示唆を与える。また、 $\text{Sn}^{4-}$  という異常な価数のイオンが実際に実現していることを直接的に示せたことで、アンチペロブスカイト酸化物の研究がさらに広がることが期待できる。

トポロジカル超伝導実現の有無に関しては、いまだ直接的な実験証拠は得られていない。しかし、【結果】の (1) で述べた、超伝導特性が Sr 原料の純度に敏感であるという点は興味深い。なぜなら、トポロジカル超伝導が実現している場合、このように超伝導特性が試料品質に敏感になることもあり得る[8]からである。この事実を今後突き詰めていく必要がある。

### 【参考文献】

- [1] M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010); X.-L. Qi and S.-C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011); Y. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 102001 (2013); M. Sato and Y. Ando, *Rep. Prog. Phys.*, **80**, 076501 (2017). [2] S. Yonezawa, *AAPPS Bull.* **26**, 3 (2016). [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986). [4] Y. Maeno *et al.*, *Nature* **372**, 532 (1994). [5] A. Widera and H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **15**, 1805 (1980); J. Nuss *et al.*, *Acta Cryst. B* **71**, 300 (2015). [6] T. Kariyado and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 083704 (2011). [7] B. Sahoo *et al.*, *Phase Transitions* **79**, 839 (2006). [8] Y. Sun and K. Maki, *Phys. Rev. B* **51**, 6059 (1995).