

# アンチペロブスカイト酸化物の新超伝導体 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$

## New superconductor: the antiperovskite oxide $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$

米澤 進吾

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

S. Yonezawa

Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University

The antiperovskite (inverse perovskite) oxides are charge-inverted analogues of the ordinary perovskite oxides. In this article, we explain our recent discovery of superconductivity in  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ , the first superconductor among the antiperovskite oxides. The pristine compound without Sr deficiency is a candidate of the Dirac semimetal. We found that the Sr-deficient compound exhibits superconductivity with the critical temperature of around 5 K, due to doped hole carriers. Theoretically, it is proposed that the strong mixing of  $d$  and  $p$  orbitals in the valence band can lead to topological superconductivity in  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ .

### 1. はじめに

物性物理学においては、ある物質における新奇な現象の発見が、その物質だけでなく関連物質の研究をも爆発的に進展させる起爆剤となることがよくある。特に、超伝導の発見がそのような起爆剤となった例は非常に多い。最大の例としては、銅酸化物における高温超伝導の発見[1]が、銅以外の酸化物も含む広範な酸化物研究の契機となったことが挙げられる。それ以外にも、ルテニウム酸化物超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の発見[2]がのちの数々のルテニウム酸化物研究の端緒となっているし、より最近では鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の発見[3]が、多様な鉄系超伝導体の発見だけでなく、多軌道の物理や電子ネマティック状態といった超伝導の枠を大きく超えた研究進展にもつながっている。このように、新奇な物質系での超伝導を探索することは物性物理学の大きな進展につながる可能性があり非常に重要である。

さて、我々は最近アンチペロブスカイト酸化物という物質群の中で初めての超伝導体  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  を発見した[4]。この物質は Sn が異常な負の価数状態を取っており、それに起因する「ねじれた」電子状態を取っていると考えられている。「ねじれた」伝導電子が発現する超伝導はやはり「ねじれて」いる、すなわちトポロジカル超伝導になっている可能性もあり、その観点でも非常に興味深い。本稿ではこの物質の超伝導の発見過程とその性質について、非専門家の方にもなるべくわかりやすいように紹介したい。

### 2. アンチペロブスカイト酸化物

数ある酸化物を代表する物質系といえば、なんといってもペロブスカイト構造を持つペロブスカイト酸化物  $\text{ABO}_3$  である。イオン半径の大小などによって構造がひずむこともあるが、基本的なペロブスカイト構造は立方晶であり、 $\text{BO}_6$  八面体が単位胞の中央を占め A イオンは単位胞の頂点位置を占め

るという構造である (図 1 左). ペロブスカイト酸化物は物性物理において最も広く研究されている物質系であるといっても過言ではなく,  $A$  イオンと  $B$  イオンの組み合わせによって, 超伝導・強誘電性・磁性など様々な性質を示す物質が合成可能である. 一方で, 地中のマントルを構成する主成分である  $\text{MgSiO}_3$  もペロブスカイト構造を持っており, 自然界においてもペロブスカイト酸化物が重要な地位を占めていることがわかる.

さて, このように酸化物の代表選手ともいえるペロブスカイト酸化物であるが, 実は「鏡映し」の兄弟を持っている. それが, 本稿の主役であるアンチペロブスカイト酸化物である.

まず, このアンチペロブスカイトという名称について考えよう. なぜこのような名称がついているかという点, まず構造の観点で「アンチ」なのである. アンチペロブスカイト酸化物は  $A_3BO$  で代表される化学式を持ち, 図 1 のように通常のペロブスカイト構造で  $B$  イオンが占めている八面体の中心位置を  $O$  イオンが占め, 本来  $O$  イオンがいるべき八面体の頂点を  $A$  金属イオンが占める. また, 単位胞の頂点位置を占めるイオンは, 通常ペロブスカイトでは  $A$  イオンだったものがアンチペロブスカイトでは  $B$  イオンになる. このように, 酸素イオンと金属イオンの位置が通常のペロブスカイトに比べて逆転しているので「アンチ」ペロブスカイトなのである.

また, イオンの価数に着目しても, アンチペロブスカイト酸化物は通常のペロブスカイト酸化物と比べて「アンチ」なのである. まず,  $A_3BO$  という化学式に着目しよう.  $A$  イオンが+2 価をとるアルカリ土類金属であり, 酸素が通常通り-2 価を取るとしよう (この仮定が  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  などにおいて正しいことは後で述べるバンド計算[5,6]で確かめられている). すると, 電荷中性の条件を満たすためには,  $B$  イオンは金属イオンとしては異常な-4 価を取らなければならない. つまりアンチペロブスカイト酸化物の価数状態は  $A^{2+}_3B^{-4}O^{2-}$  となる. これと図 1 の各イオンの配置を比べると, アンチペロブスカイト酸化物では八面体の頂点サイトが正の価数, それ以外が負の価数になっていることがわかる. この価数配置は, 八面体頂点サイトが負の価数, それ以外が正の価数となっている通常のペロブスカイト酸化物と比べて, まさに逆転していることがわかる. このように, 価数の観点でも, アンチペロブスカイト酸化物は「アンチ」なのである.

なお, アンチペロブスカイト (antiperovskite) は, 逆ペロブスカイト (inverse perovskite) とも呼ばれることがあるので, 特に文献検索などの際は注意が必要である. また, これらの用語の変遷も興味深い. 前者の呼称は 1943 年の  $\text{NaIO}_3$  の構造についての論文[7]ですでに使われており, さらにその本文中では 1908 年の論文[8]ですでに“antiperovskite”が使われていることが示唆されている (ただしこの論文[8]は手に入らなかったため未確認). 一方, “inverse perovskite”は 1953 年の論文[9]で  $\text{BaLiF}_3$  などの構造を指すのに使われているのが最初のものである. ただし注意すべきなのは, これらの用語はいずれも, 通常のペロブスカイトから金属イオンの位置だけが入れ替わったもの (つまり低価数の金属

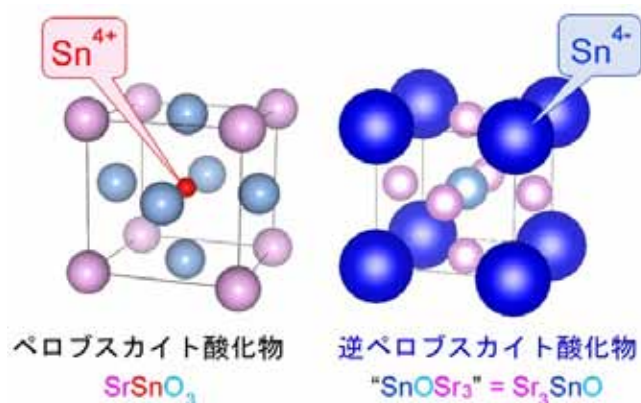


図 1: 通常のペロブスカイト酸化物とアンチペロブスカイト酸化物の結晶構造の比較. 各イオンの色については, 赤系の色はそのイオンが正の価数, 青系の色はイオンが負の価数をそれぞれ取っていることを示している. 京大のプレスリリースより引用.

イオンが陰イオン八面体の中心位置にくる)を指す用語として使われているという点である。現在我々を含めて多くの人が用いているような「金属イオンが八面体の頂点に来る」構造を指すようになった時期ははっきりしないが、1990年代には現代式の用法にほぼ切り替わっているようである。

### 3. ディラック半金属 $A_3BO$ ( $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ ; $B = \text{Sn, Pb}$ )

アンチペロブスカイト酸化物は以前から物質自体は知られていた[10]が、あまり詳しい物性は研究されてこなかった。その状況を一変させたのが、2010年ごろからの理論研究である。データマイニングと第一原理計算を併用した手法により、Klintenberg はトポロジカル絶縁体である可能性を持つ物質として  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  などのアンチペロブスカイト酸化物をリストした[11]。その後、荻宿・小形は詳細な第一原理バンド計算により、 $\text{Ca}_3\text{PbO}$  の電子状態を明らかにした[5,6]。それによると、この物質では、2章で述べた naïve な仮定と一致して、Ca が+2 価、Pb が異常な-4 価、O が-2 価をそれぞれ取っていることがわかった。また、Pb が-4 価を取っていることを反映して、Pb の  $p$  バンドがほぼ完全に占有されており、その  $p$  バンドとそれより少しエネルギーの高い Ca の  $d$  バンドとの間に Fermi 準位が位置していることがわかった。このように、Pb が負の価数を持つことにより  $p$  バンドが完全占有され、通常はあまり重要な役割を果たさないアルカリ土類イオンの  $d$  軌道が伝導に寄与してくることがこの系の特徴である。

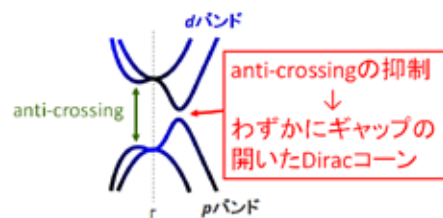


図 2: ディラック半金属  $A_3BO$  の電子構造の模式図。太線の色は軌道の寄与を表す (青は  $d$  軌道, 黒は  $p$  軌道の寄与)。

さらに興味深いことに、荻宿・小形は、Klintenberg の指摘[11]とは異なり、 $\text{Ca}_3\text{PbO}$  がブリルアンゾーンの  $\Gamma$  点周りのバンド分散に 3 次元 Dirac 点を持つディラック半金属であることを明らかにした。さらに彼らは、第一原理計算をもとに構成した tight binding model により、この Dirac 点が、パリティの異なる  $p$  バンドと  $d$  バンドが Fermi 順位付近で交差し、波動関数の直交性によるバンド anti-crossing の抑制に由来することを示した (図 2)。また、tight binding model で考慮しなかった軌道とのスピン軌道相互作用を取り入れることによって、Dirac 点にはわずかにギャップ (14 meV 程度) が開くことも明らかになった。その後、このギャップの空いた状態は、価電子バンドが結晶対称性によって保護された非自明なトポロジをもつ、トポロジカル結晶絶縁体に属することが Hsieh らによって明らかになった[12]。

これらの理論的な指摘に触発され、いくつかの実験研究グループでアンチペロブスカイト酸化物の研究が始まっている。Nuss らは様々なアンチペロブスカイト酸化物を合成し、その構造物性を明らかにした[13]。また、末次らは  $\text{Sr}_3\text{PbO}$  単結晶を育成し、その磁気抵抗が磁場に線形な特異な依存性を示すことを明らかにし、ディラック半金属状態が確かに実現していることを示した[14]。岡本らは  $\text{Ca}_3\text{PbO}$  や  $\text{Ca}_3\text{SnO}$  および Bi 部分置換体の焼結体試料を合成した。特に  $\text{Ca}_3\text{SnO}$  では非常に大きい熱起電力を観測した[15]。つい最近の 2017 年 3 月の日本物理学会年次大会でも、 $\text{Sr}_3\text{PbO}$  の核磁気共鳴実験[16]、 $\text{Ca}_3\text{PbO}$  の角度分解光電子分光実験[17]、 $\text{Yb}_3\text{PbO}$  や  $\text{Yb}_3\text{SnO}$  の基礎物性[18]といった興味深い報告があったばかりである。

また、ディラック半金属であるという観点とは独立に、磁性半導体の有力候補としてもアンチペロブスカイト酸化物は注目されている。 $\text{Sr}_3\text{SnO}$  薄膜が半導体的な伝導と強磁性的な磁気的性質を示すことが報告されており[19,20]、それに関連して  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  に Sn 欠損が導入された場合に強磁性になりうることを主張する計算結果も最近発表された[21]。他のグループからの強磁性の再現の報告が見られな

いのが気になるところではあるが、すでに「磁性半導体」材料として薄膜作製のターゲットが市販されている[22]のも興味深い。

#### 4. $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の超伝導の発見

我々の研究グループでは、Dirac 的な性質の研究を極めるという方向性とは別のアプローチをとった。すなわち、このアンチペロブスカイト酸化物にキャリアドープを施し、超伝導を誘起しようと考えた。もし、実際に超伝導が誘起できれば、その超伝導は  $p$  バンドと  $d$  バンドが混ざり合って「ねじれた」電子状態の上で起こることになる。「ねじれた」電子状態を持つトポロジカル物質に超伝導を誘起できるとその超伝導もまた非自明なトポロジカルな性質を持つ場合があることが最近分かってきている[23,24]。それだけでなく、アンチペロブスカイト酸化物では超伝導体は知られておらず、初めての超伝導体が見つければアンチペロブスカイト酸化物研究を大きく進展させる原動力にもなり得る。

ちなみに、酸化物でないアンチペロブスカイト物質では超伝導体は知られており、特に  $\text{MgCNi}_3$  ( $T_c \sim 8 \text{ K}$ ) [25]は大きな注目を集めた。その後、 $\text{CdCNi}_3$ [26],  $\text{ZnN}_p\text{Ni}_3$ [27],  $\text{SrPPt}_3$ [28],  $\text{CuNNi}_3$ [29]なども超伝導を示すことが明らかになった。ただし、先にも説明した通り、これらの非酸化物では金属陰イオンや価数反転は実現しておらず、異常な電子状態を持つ酸化物のアンチペロブスカイトでの超伝導発見は非常に意味がある。なお、 $\text{La}_3\text{In}$  の interstitial site に酸素原子が入ることによってアンチペロブスカイト構造となる物質  $\text{La}_3\text{InO}_x$  も超伝導を示すと報告されている[30]が、報告は1件だけで超伝導データベースにも掲載されておらず、さらに母物質  $\text{La}_3\text{In}$  の超伝導転移温度 (約 10 K) と酸素原子を含む場合の超伝導転移温度が全く同一であり、しかも酸素が入ることによって超伝導体積分率が下がっていることから、酸素が入った  $\text{La}_3\text{InO}_x$  が本質的に超伝導体なのかどうかは確かではない。

さて、我々の研究室では2015年の春から、大学院生の Mohamed Oudah 氏と池田敦俊氏を中心にアンチペロブスカイト酸化物の合成をスタートした。合成方法としては、文献[10]でも紹介されているように、石英管中に原料を封入し、 $800^\circ\text{C}$ で加熱後に水冷クエンチするという方法を取った。当初はCa系を合成していたが超伝導は見られず、9月の末ごろからSr系に注力するようになった。合成の結果、粉末X線回折実験により確かに  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  が得られていることがわかり、また加熱中にSrが蒸発することで、自然にSr欠損のある  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  が合成できた。

超伝導性の確認のためには、Quantum Design 社の汎用測定装置 PPMS の断熱消磁冷凍器 (Adiabatic demagnetization refrigerator: ADR) オプションを用いた交流磁化率測定装置を用いた[31] (図3)。この装置は、測定準備の所要時間がわずか5~10分であり、その後ほぼ全自動で0.1 K という低温まで100分程度で到達できるという手軽さから、「完成度の高くない試料でもとりあえず測定してみる」ことができるのが強みである。この装置を用いて合成した試料の磁化率をガンガン測っているうちに、 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  試料が1~3 K 以下で何かの相転移を示す可能性があることが10月頃にはわかってきた。しかし、当初はかなり磁化率の変化はブロードで、不純物として含まれるSn単体の超伝導 ( $T_c = 3.7 \text{ K}$ ) の可能性もあり、新超伝導体としての期待は淡いものであった。しかし Oudah 氏らの努力によって徐々に超伝導転移温度が上昇し、さらに転移もシャープな試料ができるようになっていった。 $T_c$  も約 5.2 K まで上昇しSn単体のものとは大きく異なっていることから、 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  が新超伝導体であることが確信できるようになってきた。



図3: 交流磁化率測定装置[31]の写真。



さらに直流磁化率でも強い反磁性が測定できたが、電気抵抗率でゼロ抵抗を観測して超伝導であることが最終確定できたのが2016年の正月であった。その後、名古屋大学の福本氏・小林氏と京都大学基礎物理学研究所の佐藤教授との共同研究による理論面の考察も加え、2016年の4月にNature誌に論文を投稿した。若干の紆余曲折の後、最終的に2016年12月にNature Communications誌でこの成果を発表することができた[4]。

## 5. $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の超伝導および常伝導状態の性質

まずは、 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の超伝導状態の性質を紹介する。

図4に $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。5 K以下で抵抗率が減少していき、約4.5 Kでゼロ抵抗を示していることがわかる。磁場中では超伝導が抑制され、1.5 T以上の磁場下では電気抵抗の落ち込みは全く見られない。これらのデータから、磁場中での $T_c$ を「電気抵抗が常伝導状態の10%または50%まで落ちる温度」と定めて温度-磁場相図を作成すると図5のようになる。特に前者の定義を用いた相境界線について、上部臨界磁場 $H_{c2}$ の温度依存性に関する代表的な理論曲線であるWerthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 曲線[32]を用いて $T=0$ へ外挿すると、 $\mu_0 H_{c2}(0) = 0.44$  Tが得られた。

次に、 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の磁化 $M$ を磁場 $H$ で割った直流磁化率の温度依存性を図6に示す。約4.5 K以下で強い反磁性が観測でき、超伝導の基本性質であるマイスナー効果が確認できた。反磁性の大きさを完全反磁性の場合の理想的な磁化率 $-1/(4\pi)$  emu/ccと比較して反磁性体積分率を計算すると、Batch Dでは60%となる。これは不純物の影響により完全反磁性よりはやや小さいものの、 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ がバルクの超伝導であることがわかる。なお、現在では体積分率100%近い試料も合成できている[33]。また、交流磁化率(not shown, 文献[4]のSupplementary Information)でも5 K以下で同様に強い反磁性シグナルを観測したが、興味深いのは0.8 K付近にも強い反磁性シグナルが見られることである。このシグナルは多くのほかの試料でも確認できており、試料内に $T_c$ の異なる超伝導相が存在していることを意味している。この低 $T_c$ 相は、 $T_c \sim 5$  Kの高 $T_c$ 相とは異なるSr欠損量(即ちホールキャリア密度)を持っていることが想像されるが、その正体はいまだ明らかでなく今後明らかにすべき課題の一つである。

次に、 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の常伝導状態の性質について概説す

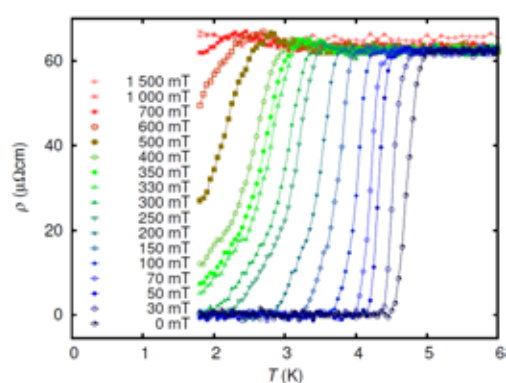


図4:  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の電気抵抗率の温度依存性[4]。

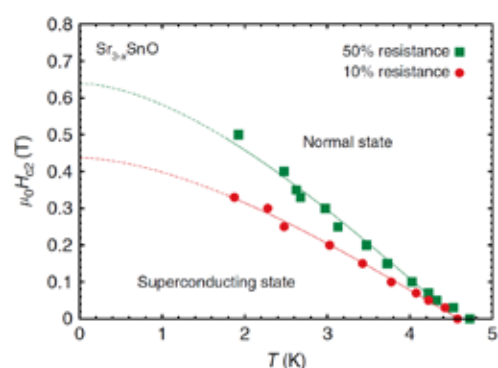


図5:  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の超伝導相図[4]。点線はWHH曲線による外挿結果。

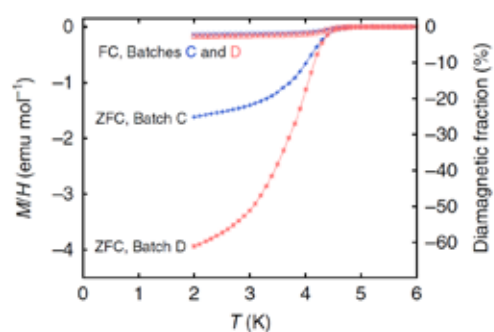


図6:  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の磁化の温度依存性[4]。

る。常伝導状態では欠損のある  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  の電気抵抗は温度下降とともに減少し、金属的な伝導性を示している[4]。一方、欠損がほぼない  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  試料では、電気抵抗率は温度加工とともに増加するという、非金属的なふるまいを示す。この非金属的なふるまいは、 $\text{Sr}_3\text{SnO}$  の薄膜で観測された非金属的な電気抵抗率の温度依存性[19,20]と consistent である。また、常伝導状態で測定した  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  のホール係数は正であった[4]。このことから、メインキャリアはホールであることが示唆される。このホールのキャリアの存在は、電気抵抗率の温度依存性の Sr 欠損依存性ととも、Sr 欠損によってホールキャリアが生じているというシナリオと矛盾がない。

## 6. トポロジカル超伝導の可能性

最後に、この物質でのトポロジカル超伝導の可能性について紹介したい。超伝導波動関数が非自明なトポロジを持つトポロジカル超伝導体は、そのトポロジに起因する興味深い物性、特に非可換性を持つマヨラナゼロモード状態が表面や渦糸中に存在する可能性のため、近年研究が急速に進展している[34]。バルクのトポロジカル超伝導を実現するには、通常はフォノン以外の引力に起因する非従来型超伝導である必要があり、知られている候補物質はそれほど多くなかった[35]。しかし、最近、軌道自由度を持ちスピン軌道相互作用が重要なトポロジカル物質で超伝導を実現すれば、波数依存しないような引力相互作用でもトポロジカル超伝導を引き起こすことができる場合があることがわかってきた[23,24]。実際、ドーブしたトポロジカル絶縁体  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  などでトポロジカル超伝導性の実験的検証が行われている[36,37,38]。

$\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  の場合も、母体はディラック半金属であり、Dirac 点の付近では  $p$  軌道と  $d$  軌道が強く混成している。このような場合、inter-orbital のクーパー対ができれば、それは奇パリティの超伝導になることを示せる[4]。つまり、 $p$  軌道の電子と  $d$  軌道の電子が対を組むような場合は、奇パリティ超伝導となり、奇パリティ状態である超流動  $^3\text{He}$  の B 相と同様のトポロジカル超伝導でもある。

上述のように  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  はトポロジカル超伝導を示す可能性がある興味深い物質であるが、実際に実現されているのかについては、さらなる実験及び理論的な研究が必要である。

## 7. まとめと今後の展望

本稿ではアンチペロブスカイト酸化物  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  の超伝導の発見について、背景の説明や発見の過程にやや重点を置きながら説明した。やや耳慣れない「アンチペロブスカイト酸化物」とその超伝導について興味を持っていただければ幸いである。

この超伝導の研究はまだ始まったばかりで、今後明らかにしなければならない点はたくさんある。特にトポロジカル超伝導の可能性の興味が持たれるところであるが、その可能性を詳細に検討するには、さらなる試料品質の向上、ひいては超伝導を示す単結晶試料の育成が不可欠である。また、Sr 欠損量に対して超伝導の性質がどのように変わるのかが、次の研究ステップとして決定的に重要である。特に、5 章で述べたように  $T_c = 0.8 \text{ K}$  の相が比較的安定に存在するようだが、これがどのような欠損量に対応するのかを明らかにする必要がある。現在、Ar を石英管に導入してから加熱することで Sr 蒸発を抑えられることがわかっており、欠損と超伝導性の関連を調べる研究は現在進行中である[39]。

さらに、他の元素の組み合わせのアンチペロブスカイト酸化物がどのような性質を見せるのか、超伝導を示すものがあるのかが興味深い。実際、 $\text{Yb}_3\text{PbO}$  が超伝導を示す可能性も報告[18]されており、超伝導アンチペロブスカイト酸化物の世界が大きく広がりつつある予感を感じさせる。

通常のペロブスカイト酸化物に比べて研究の面でやや光の当たっていなかった「兄弟」の、本当の

輝きを見出していく取り組みは今始まったばかりである。

## 謝 辞

本成果は京都大学理学研究科の Mohamed Oudah 氏, 池田敦俊氏, 前野悦輝教授, フンボルト大学ベルリンより交換留学で京都大学に滞在していた Jan Niklas Hausmann 氏, 名古屋大学工学研究科の福元敏之氏, 名古屋大学工学研究科および同高等研究院の小林伸吾助教, 京都大学基礎物理学研究所の佐藤昌利教授との共同研究により得られたものです。この研究は, 科学研究費補助金新学術領域研究「トポロジックな物質科学のフロンティア」(KAKENHI JP15H05851, JP15H05852, JP15H05853 and JP15H05855), 公益財団法人泉科学技術振興財団の平成 28 年度研究助成 (H28-J-146) の支援を受けました。また, 本研究を進めるにあたり寒剤供給部門による安定的な寒剤供給は必要不可欠でした。研究の初期には低温物質科学センターのグローブボックスをお借りし, 京都大学理学研究科の綿重達哉氏, 笠原成助教, 前里光彦准教授にサポートをしていただきました。他に, M.P. Jimenez-Segura 氏, M.S. Anwar 氏, C. Sow 氏, 北川俊作助教, 笠原裕一准教授, 松田祐司教授, 石田憲二教授にも種々のサポートをしていただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] Y. Maeno *et al.*, *Nature* **372**, 532 (1994).
- [3] Y. Kamihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [4] M. Oudah *et al.*, *Nature Comm.* **7**, 13617 (2016).
- [5] T. Kariyado and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 083704 (2011).
- [6] T. Kariyado and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 064701 (2012).
- [7] C. H. Mac Gillavry and C. L. Panthaleon van Eck, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **62**, 729 (1943).
- [8] W. H. Zachariasen, *Chem. Kristallographie* **11**, 100 (1908).
- [9] R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 581 (1954).
- [10] A. Widera and H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **15**, 1805 (1980).
- [11] M. Klintonberg, arXiv:1007.4838 (2010).
- [12] T. H. Hsieh *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 081112 (2014).
- [13] J. Nuss *et al.*, *Acta Cryst. B* **71**, 300 (2015).
- [14] 末次祥大ら, 日本物理学会第71回年次大会 19aBA-13 (2016).
- [15] Y. Okamoto *et al.*, *J. Appl. Phys.* **119**, 205106 (2016).
- [16] 末次祥大ら, 日本物理学会第72回年次大会 20aB12-12 (2017).
- [17] 小畑由紀子ら, 日本物理学会第72回年次大会 20aB12-13 (2017).
- [18] 佐藤完ら, 日本物理学会第72回年次大会 20aB12-14 (2017).
- [19] Y. Lee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 112101 (2013).
- [20] Y. Lee *et al.*, *J. Appl. Phys.* **116**, 164903 (2014).
- [21] J. Batool *et al.*, *RSC Adv.* **7**, 6880 (2017).
- [22] American Elements社 <https://www.americanelements.com/strontium-tin-oxide>
- [23] L. Fu and E. Berg, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 097001 (2010).
- [24] S. Kobayashi and M. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 187001 (2015).
- [25] T. He *et al.*, *Nature* **411**, 54 (2001).
- [26] M. Uehara *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 034714 (2007).
- [27] M. Uehara *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 033702 (2009).
- [28] T. Takayama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237001 (2012).

- [29] B. He *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 125015 (2013).
- [30] J.-T. Zhao *et al.*, *J. Alloys Compd.* **230**, 1 (1995).
- [31] S. Yonezawa *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 093903 (2015).
- [32] E. Helfand and N. R. Werthamer, *Phys. Rev.* **147**, 288 (1966).
- [33] J. N. Hausmann *et al.*, in preparation.
- [34] F. Wilczek, *Nat. Phys.* **5**, 614 (2009).
- [35] S. Yonezawa, *AAPPS Bull.* **26**, 3 (2016).
- [36] S. Sasaki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 217001 (2011).
- [37] K. Matano *et al.*, *Nature Phys.* **12**, 852 (2016).
- [38] S. Yonezawa *et al.*, *Nature Phys.* **13**, 123 (2017).
- [39] M. Oudah *et al.*, in preparation.

#### 著者略歴



米澤 進吾 (YONEZAWA Shingo)

京都大学理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 助教

2008年3月 京都大学理学博士

2008年4月 京都大学大学院理学研究科 研究員

2008年7月より現職