様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ３０ 年　 ６ 月 １４ 日現在

機関番号：８２６２６
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2014～2017
課題番号：２６４００３７９

研究課題名（和文）価数スキップ揺らぎによる新超伝導体の理論設計

研究課題名（英文）Computational Design of New Superconductor by Valence Skip Fluctuation

研究代表者
長谷　泉（Hase, Izumi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：００３５７７７４

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,600,000円

研究成果の概要（和文）：価数スキップ機構による超伝導は、高いTcと等方性の両方を満足する可能性を秘めている。本研究の目的は、価数スキップ揺らぎを引き起こす可能性の高い物質を理論的に選定し、その電子構造を明らかにすることである。本研究において化合物超伝導体InTeとSnAsは、典型的価数スキップ超伝導体$(Ba,K)BiO_3$と電子構造が類似していることが示された。また$RbTlCl_3$において圧力誘起金属絶縁体転移を予測した。さらに、パイロクロア化合物$Sn_2Nb_2O_7$にもしホールを導入できれば、磁性元素を含まない強磁性が実現することを第一原理計算により予測した。

研究成果の概要（英文）：Superconductivity by the valence skip mechanism has the potential to satisfy both high Tc and isotropy. The purpose of this research is to theoretically select materials with high possibility of causing valence skip fluctuation and to clarify the electronic structure. In this study, it was shown that the compound superconductors InTe and SnAs are similar in electronic structure to the typical valence skip superconductor $(Ba,K)BiO_3$. Also, pressure-induced metal-insulator transition was predicted in $RbTlCl_3$. Furthermore, if holes can be introduced into the pyrochlore compound $Sn_2Nb_2O_7$, it is predicted by first principles calculation that " magnetic-element-free ferromagnet" is realized.

研究分野：物性理論、第一原理計算

キーワード：価数スキップ　ｓ１化合物　超伝導　電荷密度波　第一原理計算　格子緩和

１．研究開始当初の背景

本研究開始当初は、高い超伝導転移温度(Tc)・s 波超伝導に由来する等方的な超伝導特性・良好粒界の接合特性、の全てを満足するような超伝導材料は存在していなかった。特に s 波超伝導で高い Tc を持つ材料が望まれているが、いわゆる「BCS の壁」のため、従来の BCS 機構のみで高い Tc を出すのは非常に難しい状況であった。

一方 1983 年に発見された$(Ba,K)BiO_3$は 40K という高い Tc を持ちながら s 波的性質を示す。さらにこの物質の特徴は、母体$BaBiO_3$が Bi の平均価数＋４という極めて珍しい価数をとることである。この価数は通常不安定であり、これを現象論的にハバードモデルで表現すると U<0 という引力ハバード模型となる。この模型はよく研究されており、s 波超伝導を示すパラメタ領域が存在する。ただ、競合する秩序として電荷密度波が存在し、実際$BaBiO_3$では電荷密度波によりBi^{4+}がBi^{3+}とBi^{5+}に分離して絶縁体になる。この系ではキャリアドープによって電荷密度波が融解し、結晶の対称性が回復して、強い電荷揺らぎ（同時に格子揺らぎを伴うことも可能である）によって超伝導が発現する。

この機構は価数スキップ機構と呼ばれ、高い Tc と等方性を同時に満足すると期待されていたが、現実にこの機構による超伝導が実現していると考えられている物質は少なく、わずかに$(Ba,K)BiO_3$、$Ba(Pb,Bi)O_3$、Tl:PbTe などが知られているのみであった。

２．研究の目的

本研究の目的は、価数スキップ揺らぎを引き起こす可能性の高い物質を理論的に選定し、その電子構造を明らかにすることである。そして有望な候補物質については実際に試料を作成し、金属化、さらには超伝導化を目指した。

３．研究の方法

まず候補物質を選定した。これには、陽イオンに通常存在しない平均価数を取らせて、陰イオンには分極率の大きいものを選んだ。このとき陽イオンの最外殻電子は形式的に s１（s 軌道に１個電子が入る）となる。これを s１化合物と呼ぶ。続いて、得られた候補物質について第一原理計算を行い、電子状態を求めた。さらに、強束縛近似を用いてモデル化を行い、$BaBiO_3$との比較により価数を評価した。

価数スキップ化合物は電荷密度波を引き起こすことが多いので、超伝導化にはまずこの秩序を壊すことが必要である。我々は計算機上で高圧をかけ（体積を平衡体積よりも小さくして計算を行い）、電荷密度波ギャップが潰れていく様子を確認した。さらに一部の化合物については、陰イオンを大きくすることで波動関数の重なりを大きくして、同様に電荷密度波ギャップを小さくすることを試みた。

４．研究成果

(1)　超伝導体 InTe, SnAs における価数スキップの重要性の解明。

二元系化合物 InTe は常圧で正方晶であるが、高圧下で NaCl 型への構造相転移を示し、同時に Tc=3.6K の超伝導を示す。常圧では非等価な In イオンが２種類あるのに対し、高圧下では１種類になる。In の形式価数が＋２であることから、常圧ではIn^{3+}とIn^{1+}の２種類に分かれ、高圧ではIn^{2+}になっていると考えられる。見方を変えると、常圧では電荷密度波が形成され、高圧でそれが融解することによって価数スキップ揺らぎが増大して、超伝導を発現または増大させると考えられる。一方 SnAs では常圧ですでに NaCl 構造をとり、やはり超伝導を示す。さらに、同じく NaCl 構造をとり、InTe や SnAs と等電子系である PbSb において超伝導は観測されていない。

この３種の系の物性は、価数スキップ揺らぎが InTe>SnAs>PbSb の順に大きいと考えると説明できる。InTe では価数スキップ揺らぎが大きく、超伝導と共に対角揺らぎである電荷密度波が誘起され、圧力で電荷密度波を壊すことで超伝導が出現する。

NaCl 構造を持つ InTe,SnAs,PbSb の第一原理計算を行い、さらに強束縛近似を用いて陽イオンの s 軌道と陰イオンの p 軌道のエネルギー差$\varepsilon_{sc}-\varepsilon_{pa}$及び陽イオンの s 電子数$N_s^{MTS}$を求めた。結果を図１に示す。

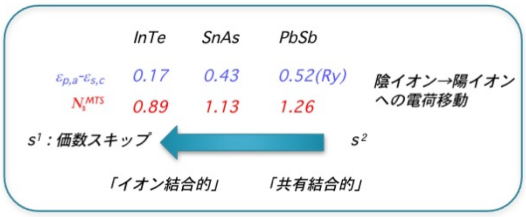


図１：InTe, SnAs, PbSb の s-p 間エネルギーと、陽イオンのマフィンティン球内の s 電子数N_s^{MTS}。

図１に示すように、s-p 間エネルギー差$\varepsilon_{sc}-\varepsilon_{pa}$が小さくなるに従って s 電子数$N_s^{MTS}$も小さくなる。$N_s^{MTS}$はマフィンティン半径に依存するため絶対値の評価は簡単ではないが、価数スキップの典型物質と考えられている$BaBiO_3$において$\varepsilon_{sc}-\varepsilon_{pa}$=0.16Ry であることから、InTe もほぼ同じ s 電子数を持つと考えられる。すなわち、$BaBiO_3$がBi^{4+}、あるいは s 電子を１個持つ「s１化合物」になるのと同じ意味で InTe もまた「s１化合物」になる。$BaBiO_3$もまた電荷密度波を形成する。この場合はキャリアドープによって電荷密度波を壊して超伝導を誘起することができる。最近(In,Sn)Te 系において常圧でも NaCl 構造をとり、かつ超伝導になることが報告された。このことは InTe が価数スキップ超伝導体であるという我々の主張を強く示唆している。ただし Tc は 5K とまだ低く、$(Ba,K)BiO_3$と同等以上の高い Tc を持つ物

質の探索は今後の課題である。

(2) 価数スキップ絶縁体 SnX_3, $RbTlX_3$ における電荷密度波ギャップの圧力依存性の計算。

s１化合物の例として SnX_3 (X=F,Cl,Br)、$RbTlX_3$ (X=F,Cl,Br)が候補物質に挙げられる。このうち SnF_3, $RbTlCl_3$ は実在する物質である。どちらもペロブスカイト型構造をとり、かつ陰イオンが $BaBiO_3$ と同様の breathing mode により変位している。この mode 以外の小さな歪みを無視すると、結晶構造は格子体積 V 及び陰イオンの位置 z の２つのパラメタで指定される。z＝1/4 のときは理想的なペロブスカイト構造であり、全ての陽イオンが等価となり、電荷密度波は消失する。電荷密度波ギャップΔは V と z の関数になる。図２は $RbTlCl_3$ におけるΔの V 依存性を示している。

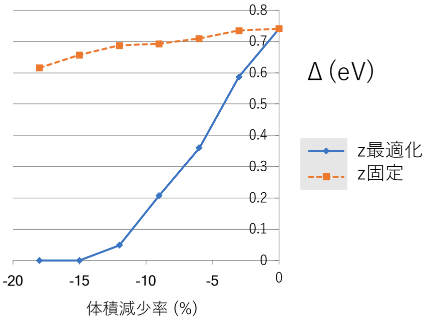


図２：$RbTlCl_3$ の電荷密度波ギャップΔの体積依存性。

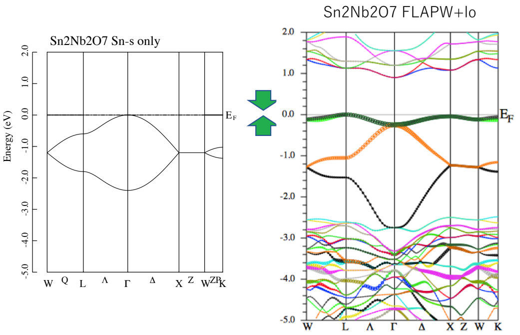
z を固定したのが点線で、このときΔはなかなか減少しない。しかし z の安定な位置は V を指定すると第一原理計算より定まるため、そのようにして V ごとに定まる z を用いたΔを示したのが実線である。平衡体積から 15% ほどの体積減少でギャップが完全に消失して金属になることがわかる。これは圧力に換算するとおよそ 3GPa 程度になり、現在の技術で十分印加可能である。さらに $RbTlBr_3$ で同様の計算を行うと圧力 2GPa 程度で金属化することがわかった。

同様な計算を SnX_3 についても行った。X のサイズが大きくなるにつれてΔは減少し、$SnBr_3$ と SnI_3 では常圧でもΔ=0 となり金属化した。これはイオン半径が増大して格子体積が増大する効果よりも、波動関数が広がって混成が大きくなる効果の方が重要であることを示している。金属化した状態では SnAs 等と同じく超伝導になることが期待されるが、$SnBr_3$ や SnI_3 は実験的に合成されたという報告はまだなく、我々もまだ合成に成功していない。今後の課題である。

(3) $Sn_2Nb_2O_7$ におけるフラットバンド強磁性の発見。

s１化合物は数が少ないため、s２（最外殻 s 軌道に２個電子が詰まった物質）にホールをドープするというアプローチを考えた。この際、陽イオンがパイロクロア格子上に並んだ $Sn_2Nb_2O_7$ という化合物において、価電子帯がフラットバンド模型に近くなっていることを第一原理計算によって見出した。

図３：パイロクロア格子上のフラットバンド模型（左図）と $Sn_2Nb_2O_7$ のエネルギーバンド（右図）。



パイロクロア格子のようなライングラフ格子に最近接ホッピングのみを許したモデル（フラットバンド模型）は解析的に解くことができて、最上部（または最下部）に分散のないフラットバンドが現れる。このモデルでは完全強磁性、高温超伝導、分数量子ホール効果など興味深い物性が出現することが予言されており、現実の化合物で近似的にではあるがフラットバンドで記述できる系が見つかったことは極めて興味深い。さらに、$Sn_2Nb_2O_7$ にホールをドープした計算を行った結果、強磁性状態が安定となることが判明した。その磁気モーメントは Sn や O といった非磁性元素に由来していて、従来の磁性半導体などとは本質的に機構が異なるものである。今回の計算で見出された「磁性元素を含まない磁性体」は学術的に極めてインパクトが大きいのと同時に、磁性元素を使いたくないプロセスにおいても磁性材料を製造できる可能性が開けるなど、応用面でも今後の発展が期待される。

５．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計　9　件）

(1) Computational Design of Flat-band Material, <u>長谷 泉</u>、<u>柳澤 孝</u>、川島健司（イムラ材料開発研究所）, Nanoscale Research Letters, 13-, pp.63-、2018/03、査読有

(2)Synthesis and superconductivity of a strontium digermanide $SrGe_{2-\delta}$ with $ThSi_2$ structure, <u>伊豫 彰</u>、<u>長谷 泉</u>、川島 健司、石田 茂之、鬼頭 聖、竹下 直、岡 邦彦、藤久 裕司、後藤 義人、吉田 良行、永崎 洋, INORGANIC CHEMISTRY, 56-14, pp.8590-8595、2017/07、査読有

(3)Disappearance of Localized Valence Band Maximum of Ternary Tin Oxide with Pyrochlore Structure, $Sn_2Nb_2O_7$, 相浦 義弘、小澤健一（東京工業大学理学院）、長谷 泉、阪東 恭子、羽賀 浩人、川中 浩史、三溝 朱音、菊地 直人、間瀬一彦（高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所）, Journal of Physical Chemistry C, 121-, pp.9480-9488、2017/04、査読有

(4) Evolution of the CDW gap in Valence Skipper $RbTlX_3$ (X=F,Cl,Br): A first-principle study, 長谷 泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, Journal of Physics: Conference Series , 87- , pp.012030-、2017/04、査読有

(5) One way to design a valence-skip compound, 長谷 泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, Nanoscale Research Letters, 12-, pp.127-、2017/02、査読有

(6) Electronic Structure of SnF_3: An Example of Valence Skipper which Forms Charge Density Wave, 長谷 泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, PHYSICA C-SUPERCONDUCTIVITY AND ITS APPLICATIONS, 530-, pp.11-15、2016/11、査読有

(7)Electronic Structure of InTe, SnAs and PbSb: Valence-Skip Compound or not?, 長谷泉、安富幸輝（筑波大数理）、柳澤 孝、小田切宏輔、西尾太一郎（東理大理）, PHYSICA C-SUPERCONDUCTIVITY AND ITS APPLICATIONS, 527-, pp.85-90、2016/06、査読有

(8)Superconductivity in $LaBi_3$ with $AuCu_3$-type structure, 伊豫 彰、金城 達矢、石田茂之、川島 健司、西尾 太一郎、長谷 泉、梶野沙織（東京理科大）、柳澤 孝、鬼頭 聖、竹下 直、永崎 洋、吉田 良行、岡 邦彦、柳陽介（イムラ材料開発研究所）, SUPERCONDUCTOR SCIENCE & TECHNOLOGY, 29-, pp.03LT02-1-03LT02-5、2016/02、査読有

(9) Large enhancement of superconducting transition temperature of $SrBi_3$ induced by Na substitution for Sr, 伊豫 彰、柳 陽介、金城 達矢、西尾　太一郎（東京理科大学）、長谷 泉、柳澤 孝、石田 茂之、鬼頭 聖、竹下直、岡 邦彦、吉田 良行、永崎 洋, Scientific Reports, 5-, pp.10089-1-10089-6、2015/05、査読有

〔学会発表〕（計　11　件）

(1) Sn2T207(T=Nb,Ta)の特異な電子状態とフラットバンド強磁性, 長谷 泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, 日本物理学会第７３回年次大会, 東京理科大学（流山市）、2018/03/25

(2) Electronic Structure of Novel Binary Superconductor $SrGe_2$: A First-principle study, 長谷 泉、柳澤 孝、伊豫 彰、永崎 洋、吉田 良行、川島 健司, ISS2017, イイノホール（東京都千代田区）、2017/12/13

(3) Computational Design of Flat-Band Material, 長谷 泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, 筆頭・登壇, EMN Summit 2017, 成都（中国）、2017/10/12

(4) The Competition between the CDW and the Superconducting State in the Valence-Skip Compounds, 長谷 泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, 筆頭・登壇, The 10th International Conference on Computational Physics (ICCP10), Holiday Inn, Sand Cotai Central, Macau（マカオ）、2017/01/18

(5) Evolution of the CDW gap in Valence Skipper $RbTlX_3$ (X=F,Cl,Br): A first-principle study, 長谷 泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, ISS2016, 東京国際フォーラム、2016/12/13

(6) Recent Discovery of New Superconductors in AIST, 伊豫 彰、石田 茂之、鬼頭 聖、永崎 洋、藤久 裕司、後藤 義人、岡 邦彦、木方 邦宏、竹下 直、長谷 泉、柳澤 孝、吉田 良行、西尾 太一郎、常盤 和靖、川島 健司, 1st Asian ICMC-CSSJ 50th Anniversary Conference, 石川県金沢市、2016/11/09

(7) One way to design a valence-skip compound, 長谷 泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, EMN Meeting on Alloys and Compounds, Melbourne、2016/10/12

(8) Tl^{2+}イオンを含むペロフスカイト化合物の電子状態, 長谷 泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学（金沢市）、2016/09/15

(9)価数スキップ物質 SnF_3 の電子状態, 長谷泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, 日本物理学会第７１回年次大会, 東北学院大学（仙台市）、2016/03/19

(10) Electronic Structure of SnF_3: An Example of Valence Skipper which Forms Charge Density Wave, 長谷 泉、柳澤 孝、川島健司（イムラ材料開発研究所）, International Symposium of

Superconductivity (ISS2015), 船堀タワーホール (東京)、2015/11/27

(11)価数スキップ候補物質 InTe,SnAs,PbSb の電子状態, 長谷 泉、安富幸輝(筑波大数理)、柳澤 孝、小田切 宏輔、西尾太一郎 (東理大理), 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学、2015/09/18

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
「磁性元素を含まない磁性体を予測」
http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2018/pr20180508/pr20180508.html

６．研究組織
(1)研究代表者
長谷 泉 (HASE, Izumi)
産業技術総合研究所･電子光技術研究部門･主任研究員
研究者番号：00357774

(2)研究分担者
柳澤 孝 (YANAGISAWA, Takashi)
産業技術総合研究所･電子光技術研究部門･上級主任研究員
研究者番号：90344217

(3)連携研究者
伊豫 彰 (IYO, Akira)
産業技術総合研究所･電子光技術研究部門･上級主任研究員
研究者番号：50356523

(4)研究協力者
小田切 宏輔 (ODAGIRI, Kousuke)