

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20347

研究課題名（和文）ヘテロ界面電荷移動を用いた層状ニッケル酸化物超伝導の電子ドーブの実現

研究課題名（英文）An interfacial charge transfer approach to electron-doping layered nickelates

研究代表者

長田 礎 (Osada, Motoki)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00956287

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、無限層ニッケル酸化物超伝導体の合成条件を確立し、正孔および電子ドーブを試みた。正孔ドーブでは、様々なSrドーブ量における系統的な調査と還元温度の調整によって、温度-Sr空間における超伝導相を拡大し、既報文献より高い超伝導転移温度を有する試料の作製に成功した。電子ドーブの試みでは、LaFeO₃/LaNiO₃のヘテロ構造を作製し、還元処理によりLaFeO_x/LaNiO₂薄膜を安定化させることに成功したが、ゼロ抵抗を観測することはできなかった。高結晶性試料の合成条件を確立した本研究成果は、ニッケル酸化物超伝導のさらなる物性研究の基盤となると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無限層ニッケル酸化物で発現する超伝導は、母物質にキャリアをドーブすることで起きる。これまで、超伝導の実現は正孔ドーブされた化合物に限られており、電子ドーブ型化合物の合成報告はまだない。本課題では、まず正孔ドーブ型ニッケル酸化物の合成条件を確立し、還元温度を最適化することで、既報文献より高い超伝導転移温度を持つ試料の作製に成功した。次に、エピタキシャルヘテロ構造による界面電荷移動によって電子ドーブを試みたが、ゼロ抵抗は観測できなかった。本課題で実施した研究により、結晶の乱れの少ない試料が実現し、今後、ニッケル酸化物超伝導のさらなる本質的な物性が明らかになることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this project, we established the synthesis conditions for infinite-layer nickelate superconductors and attempted hole- and electron-doping. For hole-doping, we successfully expanded the superconducting phase in the temperature-Sr space through systematic investigations with various Sr-doping levels and adjustments to the reduction temperature, leading to higher superconducting transition temperatures than previously reported. In our attempt at electron-doping, we fabricated a LaFeO₃/LaNiO₃ heterostructure and stabilized LaFeO_x/LaNiO₂ thin films through a reduction process, although zero resistance has not been observed. The established synthesis conditions for high-crystallinity samples in this study are expected to serve as a platform for further studies on nickelate superconductors.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：酸化物 薄膜 超伝導

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物超伝導は反強磁性絶縁体である母物質 La_2CuO_4 にキャリアをドーピングすることで発現した。従来の超伝導物質の枠外に突如として現れた銅酸化物超伝導体の非従来の物理を理解するために現在まで数多くの研究がなされてきた。その中で高温超伝導体をデザインするためのいくつかの重要な要素が指摘され、それらをもとに新系統の高温超伝導体の候補物質が提案されてきた。1999年、Anisimovらは銅酸化物の類似物質として無限層ニッケル酸化物 LaNiO_2 を提案している [*Phys. Rev. B* **59** 7901 (1999)]。この化合物は NiO_2 面と La 面が交互に積層した無限層構造をとり、ニッケルの形式価数は Ni^{1+} となる。銅酸化物超伝導体同様、 $3d^9$ の電子構造が実現する。

2019年、母物質 NdNiO_2 にストロンチウムを化学ドーピングした $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ で超伝導 ($T_c = 10\text{--}15\text{ K}$) が発見された [*Nature* **572**, 624 (2019)]。ドーピング量に依存した超伝導相が観察されるなど銅酸化物との類似性が議論されている。

2. 研究の目的

現在までニッケル酸化物超伝導は正孔ドーピング型化合物に限られており、電子ドーピング側の電子相図は未開拓である。ニッケル酸化物が銅酸化物超伝導体の類似物質であるならば電子ドーピングによって超伝導は発現するだろうか。また、銅酸化物が豊かな電子相図をもつように、ニッケル酸化物においても電子ドーピング側に豊かな電子相図が存在するのだろうか。本研究では、これらの問いを明らかにするために電子ドーピング型化合物の合成を目指す。

無限層ニッケル酸化物 LaNiO_2 では、 Ni はすでに $1+$ という異常低原子価状態をとっている。そのため、直接的に A サイトを $4+$ イオンで部分置換することで、より低原子価状態にすることは困難であると考えられる。本研究では、エピタキシャルヘテロ界面の形成により、界面電荷移動を誘起し、 Ni^{1+} に電子をドーピングすることを目指す。

3. 研究の方法

薄膜試料作製には、パルスレーザーアブレーション製膜装置を用いる。レーザーアブレーション用ターゲット LaNiO_x を焼結し、 SrTiO_3 単結晶基板上にペロブスカイト薄膜を堆積する。その上に異種ペロブスカイト薄膜をエピタキシャルヘテロ成長させる。合成膜を還元し、結晶構造評価と電気輸送特性評価を行う。

(1) 化学ドーピングによる正孔ドーピング型ニッケル酸化物超伝導薄膜の合成

はじめに、電子ドーピング実現の足がかりとして、既に合成例のある正孔ドーピング型ニッケル酸化物超伝導薄膜の合成条件の確立に取り組んだ。超伝導試料の合成には、ペロブスカイト相の合成が重要であるためパルスレーザー堆積法による堆積条件探索からはじめ、高い結晶性を有する単結晶薄膜の合成条件を確立した。レーザーアブレーション用ターゲットの La の一部を Sr で置換することで正孔を化学ドーピングした。組成は、不足ドーピング領域から、最適ドーピング領域、過剰ドーピング領域をカバーするように $\text{Sr } x = 0.08, 0.12, 0.16, 0.20, 0.24, 0.28, 0.32$ と変化させた。ペロブスカイト相の合成条件の確立後、合成膜を CaH_2 粉末とともにガラス管に真空封入し、トポタクティック還元法によって前駆体ペロブスカイト相の八面体頂点酸素を選択的に脱離した。

X線回折装置を用いて結晶構造の解析を行い、電気・磁気輸送特性を測定することで物性を評価した。

(2) ヘテロエピタキシャル界面による電子ドーピング型ニッケル酸化物薄膜の合成

単層膜と同様の製膜条件で SrTiO_3 単結晶基板上に LaNiO_3 薄膜を堆積した。その上に LaTiO_3 薄膜をエピタキシャルヘテロ成長させた。X線回折装置を用いて結晶構造の解析を行い、その後、電気・磁気輸送特性を測定することで物性を評価した。

$\text{LaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ ヘテロ構造の作製に加え、 $\text{LaFeO}_3/\text{LaNiO}_3$ ヘテロ構造の作製に取り組んだ。合成膜を X線回折装置を用いて構造評価した後、合成膜の一部を CaH_2 粉末とともにガラス管に真空封入し、トポタクティック還元法によって前駆体ペロブスカイト相の八面体頂点酸素を選択的に脱離した。還元条件は (1) で得られた最適条件 ($330\text{--}370^\circ\text{C}$) を適用した。還元後のヘテロ構造薄膜を X線回折装置を用いて解析し、電気・磁気輸送特性を測定することで物性を評価した。

4. 研究成果

(1) 化学ドーピングによる正孔ドーピング型ニッケル酸化物超伝導薄膜の合成

はじめに、ペロブスカイト構造を持つニッケル酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ についてパルスレーザー堆積法による堆積条件探索を行い、高い結晶性を有する単結晶薄膜の合成条件を確立した。最適製

膜条件は、製膜温度 500–540°C, 酸素分圧 0.2 Torr であることが明らかになった。

次に、CaH₂ 粉末を用いたトポケミカル還元法によって頂点酸素を選択的に脱離し、無限層構造に還元した (図 1a)。アニール温度を段階的に昇温させることで、低温処理条件 (280–300°C) では弱い絶縁体的な状態だった伝導特性が、適切な処理温度 (330°C) で超伝導状態に変化することを見出した。さらに、アニール温度を調整した結果、La_{1-x}Sr_xNiO₂ の超伝導特性を向上することに成功した (350–370°C)。また、様々な Sr ドープ量において系統的な還元温度最適化を施すことで、温度-Sr 空間における超伝導相を拡大し、既報文献より高い超伝導転移温度を有する試料の作製に成功した。

図 1b に同一試料 (La_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂) における電気抵抗率温度依存性を示す。比較のため電気抵抗率は 20 K の値で規格化している。280°C, 300°C での還元では、低温で弱い絶縁体的振る舞いを示した。330°C での還元後には、8.1 K で超伝導転移を示した。さらに、還元温度を上げていくと 370°C で 約 14 K の超伝導転移を示し、それ以降 (390, 410°C) では超伝導転移温度は低下した。これは過度な還元による結晶分解によるものと考えられる。Sr x=0.08, 0.12, 0.16, 0.24, 0.28, 0.32 においても同様の超伝導転移-還元温度依存性を調査し、0.12 ≤ x ≤ 0.28 の範囲に超伝導相が存在することが明らかになった。

本研究成果は論文および研究会での発表によって発信を行った [M. Osada *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* 7, L051801, (2023)].

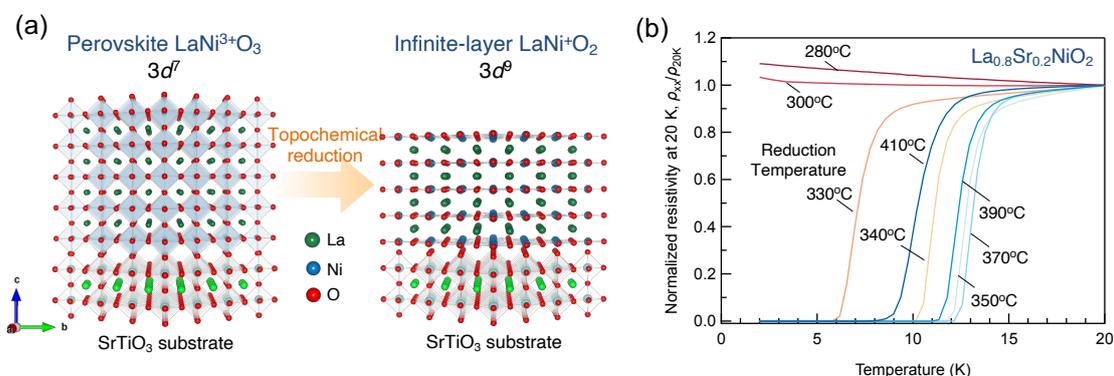


図1. (a)ペロブスカイト構造から無限層構造へのトポケミカル還元. (b)La_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂薄膜の抵抗率温度依存性. 抵抗率は20 Kの値で規格化した. 還元温度の最適化によりおよそ14 Kで超伝導転移する試料が得られた.

(2) ヘテロエピタキシャル界面による電子ドープ型ニッケル酸化物薄膜の合成

無限層ニッケル酸化物で起きる超伝導は、これまで正孔ドープされた化合物に限られていたが、電子ドープ型化合物の合成報告はまだない。電子ドープを誘起するために、積層構造を用いた界面電荷ドープに取り組んだ。まず、界面電荷移動を誘起する第二層物質として LaTiO₃ を選択し、LaTiO₃/LaNiO₃ ヘテロ構造の合成に取り組んだ。パルスレーザ堆積法による製膜条件の最適化により LaTiO₃ は製膜温度 500°C, 酸素分圧 1 × 10⁻⁵ Torr で安定化することが確認された。この製膜条件は LaNiO₃ の製膜条件 (製膜温度 500°C, 酸素分圧 0.2 Torr) よりも極端に還元雰囲気であり、LaTiO₃ の製膜中に LaNiO₃ が不安定化することが確認された。

そのため、次に LaNiO₃ と合成条件に近い LaFeO₃ を第二層物質として選択し、LaFeO₃/LaNiO₃ のヘテロ構造を作製した。LaFeO₃ は、製膜温度 500°C, 酸素分圧 0.2 Torr で製膜できることが明らかになった。この製膜条件で LaFeO₃/LaNiO₃ ヘテロ構造を作製後、CaH₂ 粉末とともにガラス管に真空封入し、360°C で還元処理を施した。

X 線構造解析により LaFeO₃/LaNiO₂ 薄膜を安定化させることに成功した。しかし、この試料の低温電気輸送特性を調査した結果、ゼロ抵抗を観測することはできなかった。

電子エネルギー損失分光法と DFT+U 計算による報告では、NdNiO₂/SrTiO₃ 界面の詳細が調査されており、界面に Nd(Ti,Ni)O₃ 単原子中間層が形成していることが報告されている [Nat. Mater. 5, 1806 (2022)]. この単原子層形成によって SrO 面と NdO 面の面間距離の局所増加が抑制され、構造が安定化すると考えられている。本研究課題では、積層構造においてペロブスカイト構造が無限層構造に還元されていることは、X 線構造解析から明らかであったが、界面状態は非自明である。界面電荷移動を誘起するためには、より急峻な界面を持つヘテロ構造薄膜の作製が必要であると考えられる。

本研究課題の実施期間中、界面電荷移動による電子ドープ型超伝導の実現はできなかったが、

超伝導特性が向上した高結晶性の試料の合成条件を確立できた。本研究成果は、ニッケル酸化物超伝導のさらなる物性研究の基盤となると考えられる。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Motoki Osada, Kohei Fujiwara, Tsutomu Nojima, Atsushi Tsukazaki	4. 巻 7
2. 論文標題 Improvement of superconducting properties in La _{1-x} Sr _x NiO ₂ thin films by tuning topochemical reduction temperature	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 L051801
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.7.L051801	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 2件）

1. 発表者名 長田 礎
2. 発表標題 ニッケル酸化物超伝導体の最近の実験
3. 学会等名 基研研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Motoki Osada, Kohei Fujiwara, Tsutomu Nojima, Atsushi Tsukazaki
2. 発表標題 Optimization of topochemical reduction temperature in superconducting infinite-layer nickelates
3. 学会等名 第144回金属材料研究所講演会（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長田 礎, 藤原宏平, 野島 勉, 塚崎 敦
2. 発表標題 トポケミカル還元温度の調整による無限層ニッケル酸化物の超伝導特性の向上
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Motoki Osada
2. 発表標題 Superconducting properties of infinite-layer nickelate thin films
3. 学会等名 The 36th International Symposium on Superconductivity (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------