

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14600

研究課題名（和文）RNiO<sub>3</sub>の水素化による金属絶縁体転移の機構解明と高濃度水素化による新奇物性探索研究課題名（英文）Study of hydrogen-induced metal-insulator transition in RNiO<sub>3</sub> and its exploration of high concentration phases

研究代表者

小澤 孝拓 (Ozawa, Takahiro)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：20910144

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：共鳴核反応法を用いた水素濃度測定と電気伝導測定のin-situ測定により、その場で水素化したペロブスカイト型ニッケル酸化物ReNiO<sub>3</sub>の水素濃度と電気抵抗の関係を調べた。実験にはSmNiO<sub>3</sub>、NdNiO<sub>3</sub>、LaNiO<sub>3</sub>のエピタキシャル薄膜を用いた。従来提唱されていたモデルと異なり、水素濃度 $x=0.5$ で金属絶縁体転移することを初めて明らかにした。 $x<0.5$ の前駆状態では伝導特性にReによる違いが見られた一方、 $x=0.5$ の絶縁相はReの元素によらないペロブスカイト型ニッケル酸化物の普遍的な性質であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、水素エネルギーの機運の高まりとともに水素駆動デバイスや水素ガスセンサーなどの研究開発が熱心に行われている。特にペロブスカイト型酸化物は様々な場面で注目され、それらへの応用開発には、酸化物と水素の相互作用の基礎的理解が欠かせない。本研究では共鳴核反応法を用いた水素濃度測定を用い、ペロブスカイト型ニッケル酸化物の水素と電気伝導特性の関係を詳細に調べた。水素濃度0.5の絶縁体相の存在を実験的に明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The relation between hydrogen concentration and electrical resistance in perovskite nickel oxides ReNiO<sub>3</sub> was investigated by resonant nuclear reaction analysis combined with in-situ resistance measurement. The samples were epitaxial thin films of SmNiO<sub>3</sub>, NdNiO<sub>3</sub> and LaNiO<sub>3</sub>. It was found that the perovskite nickel oxides exhibit metal-insulator transition at the hydrogen concentration of  $x = 0.5$ . The results indicated that the insulator phase is a universal property of ReNiO<sub>3</sub> regardless of Re elements.

研究分野：水素化物

キーワード：水素 ニッケル酸化物 ペロブスカイト 金属絶縁体転移

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素は小さくて軽く、様々な材料に侵入しやすい。また中間的な電気陰性度を有する水素は吸着・侵入により電子ドナーやアクセプターとなり、様々な材料の電氣的・光学的・磁氣的特性を多様に変調させる。このような水素吸蔵に伴う物性変化を理解・制御するには、水素濃度との関係を詳細に知ることが欠かせない。

強相関電子系酸化物であるペロブスカイト型ニッケル酸化物  $ReNiO_3$  は、温度変化に対して構造相転移を伴う金属絶縁体転移や磁気相転移を示す物質として知られる( $Re$ : 希土類金属)。その電氣的・磁氣的特性は B サイトを占有する Ni の  $e_g$  軌道の電子が主に担い、Ni の荷電状態や Ni-O-Ni の結合角に敏感な物質だと考えられ、従来、電気伝導特性の変調には酸素欠損や Li ドープを用いた電荷数制御が用いられてきた。近年、 $ReNiO_3$  において水素吸蔵に伴う電気抵抗の増加が報告された[1]。特に  $SmNiO_3$  では 8 桁以上の大幅な電気抵抗の増加が観測され、水素センシングや固体電解質、水素駆動デバイスなどへの応用が期待されている。吸蔵された水素は電子ドナーとなることで Ni の価数を変調し、水素濃度  $x=1$  ( $ReNiO_3H_x$ ) で  $Ni^{2+}$  に起因する Mott 絶縁相となるモデルが提案されている。しかしこれまで  $ReNiO_3H_x$  における水素濃度と電気抵抗の関係は実験的にわかっておらず、水素に起因する絶縁体転移の機構は依然明らかではなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ペロブスカイト型ニッケル酸化物  $ReNiO_3$  における水素と電気伝導特性の関係を実験的に調べ、水素誘起絶縁体転移の機構を明らかにすることである。独自に開発した装置を用い、共鳴核反応を用いた水素濃度測定と電気抵抗の同時測定により種々の  $ReNiO_3$  における水素濃度と電気抵抗の関係を詳細に調べた。

### 3. 研究の方法

#### [試料作製]

水素は欠陥や結晶粒界にトラップされやすい性質を持ち、結晶の水素とは異なる振舞を示すことがあるため、水素と電気伝導特性の関係を明らかにするには、高品質な試料が必要である。そこで本研究では、PLD 法により成膜したエピタキシャル薄膜を用いた。成膜した試料の結晶性は XRD により確かめている。また水素化処理前に電気抵抗の温度依存性を評価し、温度変化に伴う金属絶縁体転移がバルクと同様な振る舞いを示すことを確かめた。試料の膜厚は 20-100nm 程度とし、A サイトの  $Re$  の元素として La, Nd, Sm をそれぞれ有する試料を作製した。

#### [水素濃度、電気伝導測定]

水素濃度の評価には、核反応  $^{15}N(1H, \alpha\gamma)^{12}C$  を用いた共鳴核反応法(NRA)を用いた。加速器によって加速した  $^{15}N^{2+}$  イオンを試料に照射し、核反応によって生じる  $\gamma$  線を検出することで水素をプローブする手法である。照射する  $^{15}N$  イオン量と核反応により放出される  $\gamma$  線の収量から、材料中の水素濃度を 0.1% の精度で絶対評価できる。またこの核反応のエネルギー幅が狭いことから、加速入射する  $^{15}N$  イオンのエネルギーを掃引することにより固体中の水素深さ分布をナノメートルオーダーで取得することができる。水素は様々な材料に侵入しやすいと同時に、拡散が速いために脱離しやすい性質も持つ。そこで本研究では NRA 用の超高真空槽にて試料を水素化し、電気抵抗の in-situ 測定を行った。電気抵抗測定には Al 合金を使ったワイヤーボンディングを用いた。NRA 実験は東京大学タンデム加速器研究施設(MALT)の専用ビームラインにて行った。

#### [水素吸蔵方法]

水素脱離を防ぐためにはその場での水素化が欠かせないが、超高真空装置では電気化学的な方法や高圧ガスを用いた水素吸蔵は適さない。しかし酸化物表面には水素分子の解離にエネルギー障壁があるために、そのまま  $H_2$  ガス曝露による水素化は難しい。そこで本研究では  $H_2$  の解離能を有する Pt 触媒に着目した。試料表面にフォトリソグラフィによりマイクロメートルサイズの Pt パターンを作製し、 $H_2$  ガスを曝露することで試料の水素化を行った(スピルオーバー)。また本研究では、Pt パターンを用いない水素吸蔵方法として、W フィラメントを用いた原子状水素曝露を用いた。これにより電気抵抗の正確な測定や光電子分光を用いた電子状態の観測が可能となった。試料の熱的安定性の評価には、昇温脱離法(TDS)を用いた。

### 4. 研究成果

#### [ $ReNiO_3$ の水素濃度と電気抵抗の評価: Pt パターン]

表面に Pt パターンを有する  $SmNiO_3$  を水素化した時の水素濃度分布と抵抗測定の結果を図 1 に示す。水素濃度の増加に伴う電気抵抗の増加が観測された。NRA の深さプロファイルを詳細に

見ると、表面直下 10nm 程度にかけて水素濃度が減少していることがわかる。これは、Pt 上から侵入した 15N イオンは Pt 領域内でエネルギーを損失し、酸化物試料内の水素が見かけ上深い領域に観測されるためである。従って、15N イオンが Pt パターン上および SmNiO<sub>3</sub> の露出部から入射した場合を考慮し、2 つの成分を用いて水素の深さ分布を解析した。同様の実験・解析を NdNiO<sub>3</sub>、LaNiO<sub>3</sub> についても行い、図 2 に示すように電気抵抗と水素濃度の関係が得られた。光学顕微鏡を用いて水素化による色の変化を観察したところ、水素化処理の途中段階では Pt パターンの隙間は水素化がまだ進行していないことがわかった。Pt パターン周りから水素化が進行するためである。これら面内方向の不均一性を考慮した結果、ReNiO<sub>3</sub> が真の水素濃度  $x=0.5$  で絶縁体転移していることを初めて明らかにした。これは  $x=1$  で Mott 絶縁体になるという従来のモデルでは説明できず、水素による電子ドーピングだけでなく、水素による局所的な歪みが重要であることが示唆した結果である。また NdNiO<sub>3</sub> や LaNiO<sub>3</sub> は深さ方向の濃度分布の非一様性が大きく、抵抗の増加幅が SmNiO<sub>3</sub> に比べて小さいことがわかった[2]。

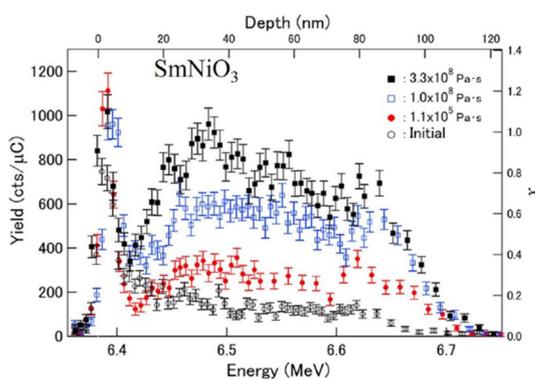


図 1 Pt パターンを用いて水素化した SmNiO<sub>3</sub> に対して NRA により取得した水素深さ分布[2]。

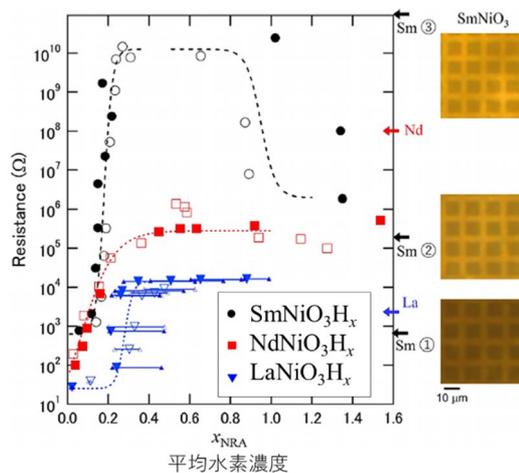


図 2 Pt パターンを用いて水素化した ReNiO<sub>3</sub>H<sub>x</sub> の水素濃度と電気抵抗の関係、および SmNiO<sub>3</sub>H<sub>x</sub> の光学顕微鏡像[2]。

#### [ReNiO<sub>3</sub> の水素濃度と電気抵抗の評価: 原子状水素曝露]

先述の実験では、水素解離のために作製した表面の Pt パターンにより面内方向の水素濃度勾配が避けられなかった。そこで Pt パターンを有さないクリーンな表面に対し、H<sub>2</sub> ガス雰囲気下で W フィラメントを用いて解離させた原子状水素曝露による水素化を試みた。Pt 触媒を用いた場合と同様な抵抗上昇が観測され、原子状水素曝露を用いた水素化の有効性が示された。一方、酸化物の電気伝導特性は酸素欠損にも影響されるため、水素の振舞を明らかにする上では水素化過程における酸素欠損の生成を抑える必要がある。そこで TDS を用いて ReNiO<sub>3</sub>H<sub>x</sub> の熱的安定性を調べた。図 3 に NdNiO<sub>3</sub> を 400K にて原子状水素曝露後、昇温した時の脱離スペクトルとその時の抵抗を示す。水素化処理温度 400K より高温の 450K 程度から H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O の脱離が観測された。これは 400K での原子状水素曝露環境では酸素欠損を生成せずに柔和に水素を導入できることを示している。

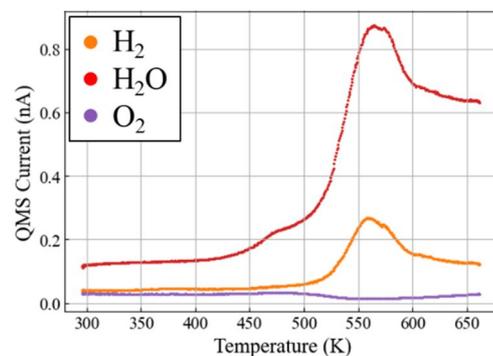


図 3 原子状水素曝露を用いて水素化した NdNiO<sub>3</sub>H<sub>0.5</sub> の昇温脱離スペクトル。

図 4 に 400K にて原子状水素曝露した膜厚(a)50nm、(b)100nm 程度の NdNiO<sub>3</sub> の水素深さ分布を示す。原子状水素を用いた水素化では試料表面全体から水素化が進行するため、面内方向に均一な水素吸蔵に成功した。また図 4 に示したように、膜厚 50nm 程度以下の薄膜を用いることで深さ方向にもほぼ均一に水素化できることがわかった。水素による抵抗変化は、膜厚 50nm の試料の方が 2 桁以上大きかった。これらは水素誘起絶縁体転移による抵抗変化の増加幅において水素分布の均一性が重要であり、抵抗変化を利用したデバイス開発などの応用に向けて重要な知見を与えた。図 5 に(a)SmNiO<sub>3</sub>、(b)NdNiO<sub>3</sub> の水素濃度と抵抗の関係を示す。試料は膜厚 50nm 以下の薄膜を用いた。NdNiO<sub>3</sub> や LaNiO<sub>3</sub> でも  $x=0.5$  で SmNiO<sub>3</sub> に匹敵する大幅な抵抗の増加が観測された。これらは、水素濃度  $x=0.5$  の絶縁相が Re の元素に依らないペロブスカイト型 Ni 酸化物の普遍的な性質であることを示している。一方、 $x<0.5$  の範囲では Re の元素によって電気伝導特性に違いが見られた。SmNiO<sub>3</sub> は  $x=0.5$  で急峻に抵抗が増加するのに対し(図.5(a)), NdNiO<sub>3</sub> は  $x=0.5$

にかけて抵抗が連続的に増加し  $x=0.2$  程度から半導体的な伝導特性を示す(図.5(b))ことが分かった。これらは絶縁相の前駆状態( $x<0.5$ )では  $Re$  の元素による違いがあることを示している[3]。

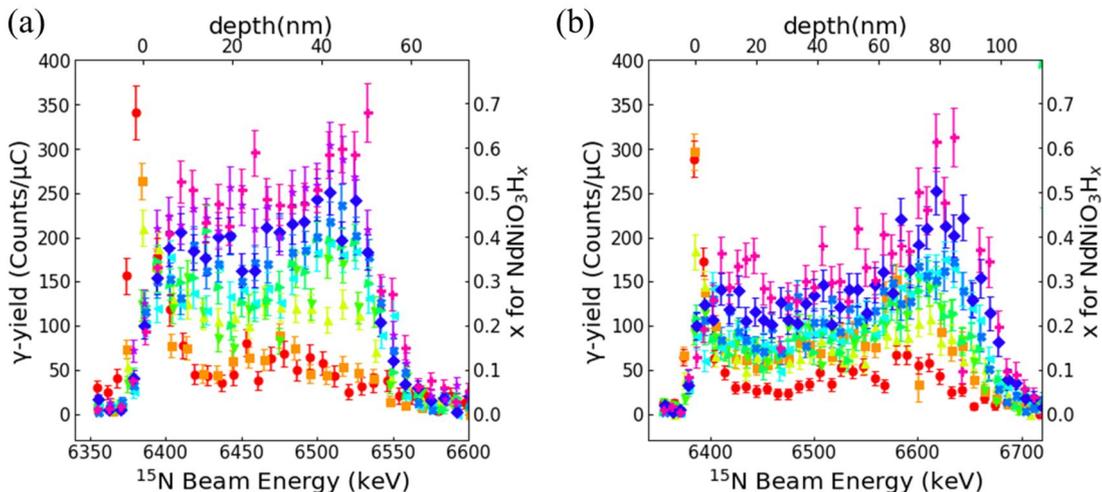


図 4 原子状水素曝露した膜厚(a)50nm, (b)100nm 程度の NdNiO<sub>3</sub> の水素深さ分布。

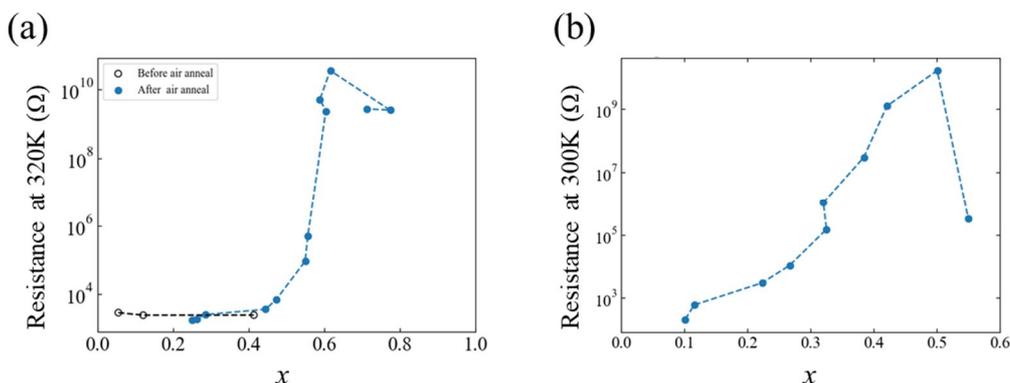


図 5 原子状水素曝露を用いて水素化した(a)SmNiO<sub>3</sub>H<sub>x</sub> と(b)NdNiO<sub>3</sub>H<sub>x</sub> の電気抵抗と水素濃度の関係。

#### [ $ReNiO_3$ の電子状態、光学特性、結晶構造の評価]

原子状水素曝露を用いた水素化により、クリーンな表面での光電子分光を用いた電子状態の分析や紫外・赤外光を用いた光学特性の評価が可能となった。NdNiO<sub>3</sub> について水素化前後で XPS 測定を行った。内殻のケミカルシフトを解析した結果、Ni の価数が 3+ から 2+ へ変化していることが確認された。これは水素から Ni 原子への電子ドープを示しており、先行研究と整合した。NdNiO<sub>3</sub>H<sub>x</sub> の赤外吸収特性(500~4000cm<sup>-1</sup>)を調べたところ、 $x<0.5$  の絶縁相の前駆状態では 0.1eV 以上のエネルギー領域で透過率の顕著な増加が見られ、 $x=0.5$  の絶縁相では 0.1eV 以下のエネルギー領域で透過率の増加が見られた。引き続き種々の  $ReNiO_3$  に対して水素濃度ごとの詳細な光学特性を分析中である。水素化後の NdNiO<sub>3</sub> の結晶構造を XRD により調べたところ、ペロブスカイト型構造を保ったまま格子が膨張していることが確認された。またチャネリング NRA を用いて構造解析を行ったところ、水素化に伴ってチャネリング現象の減少が観測された。これは水素による結晶構造の乱れを示しており、 $x=0.5$  の絶縁相で局所的な歪みが導入されていることを示唆した結果である。

[1] J. Shi *et al.*, Nat. Commun. (2014).

[2] I. Matsuzawa, T. Ozawa *et al.*, Phys. Rev. Mater. 7 (2023) 085003.

[3] I. Matsuzawa, T. Ozawa *et al.*, in preparation.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Matsuzawa Ikuya, Ozawa Takahiro, Nishiya Yusuke, Sidik Umar, Hattori Azusa N., Tanaka Hidekazu, Fukutani Katsuyuki	4. 巻 7
2. 論文標題 Controlling dual Mott states by hydrogen doping to perovskite rare-earth nickelates	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 85003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.7.085003	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 Ozawa Takahiro, Wang Kaidong, Nishio Kazunori, Shimizu Ryota, Hitosugi Taro, Fukutani Katsuyuki	4. 巻 42
2. 論文標題 Hydrogen absorption in an epitaxial thin film of high-entropy perovskite oxide	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology A	6. 最初と最後の頁 23402
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1116/6.0003256	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13件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 I. Matsuzawa, Y. Nishiya, T. Ozawa, U. Sidik, A. N. Hattori, H. Tanaka, K. Fukutani
2. 発表標題 Hydrogenation by atomic hydrogen exposure to RNiO3 and changes in electrical conduction properties
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松澤郁也, 西谷侑将, 小澤孝拓, Umar Sidik, 服部梓, 田中秀和, 福谷克之
2. 発表標題 NdNiO3薄膜の原子状水素曝露による電気電導特性の変化
3. 学会等名 日本表面真空学会2022年度関東支部講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松澤郁也, 小澤孝拓, 服部梓, 田中秀和, 福谷克之
2. 発表標題 エビタキシャル成長させたペロブスカイト型NdNiO <sub>3</sub> 薄膜の原子状水素曝露による水素化と水素誘起電気伝導特性変化
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松澤郁也, 小澤孝拓, 服部梓, 田中秀和, 福谷克之
2. 発表標題 ペロブスカイト型 SmNiO <sub>3</sub> の原子状水素曝露と水素誘起電気伝導特性変化
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松澤郁也, 小澤孝拓, 田中秀和, 服部梓, 福谷克之
2. 発表標題 ペロブスカイトNdNiO <sub>3</sub> の水素化による相転移
3. 学会等名 日本表面真空学会2023年度関東支部講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小澤孝拓, 松澤郁也, 西谷侑将, Umar Sidik, 服部梓, 田中秀和, 福谷克之
2. 発表標題 その場測定によるRNiO <sub>3</sub> H <sub>x</sub> の水素分布と電気伝導特性の評価
3. 学会等名 日本表面真空学会2023年度関東支部講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松澤郁也, 小澤孝拓, 田中秀和, 服部梓, 福谷克之
2. 発表標題 ペロブスカイトNdNiO3の水素化による電気伝導特性および光学特性の変化
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ikuya Matsuzawa, Takahiro Ozawa, Azusa Hattori, Hidekazu Tanaka, Katsuyuki Fukutani
2. 発表標題 Hydrogen-induced changes in electrical conduction properties of perovskite SmNiO3 thin film
3. 学会等名 2023年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小澤孝拓
2. 発表標題 日本MRS水素科学技術連携研究会 前期研究会
3. 学会等名 共鳴核反応法を用いた水素化物の構造解析と電子物性評価 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ikuya Matsuzawa, Takahiro Ozawa, Azusa Hattori, Hidekazu Tanaka, Katsuyuki Fukutani
2. 発表標題 Thermal stability of hydrogen in perovskite NdNiO3 thin films
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takahiro Ozawa, Kaidong Wang, Kazunori Nishio, Ryota Shimizu, Taro Hitosugi, Katsuyuki Fukutani
2. 発表標題 Hydrogen absorption in high-entropy oxide epitaxial thin films
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 小澤孝拓
2. 発表標題 水素による物性制御と共鳴核反応法を用いた構造評価
3. 学会等名 日本表面真空学会 マイクロビームアナリシス技術部会 第17回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takahiro Ozawa
2. 発表標題 Structure analysis of near-surface hydrogen by Channeling NRA
3. 学会等名 15th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '24 (招待講演)
4. 発表年 2024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
---------	---------