

Symposium (Oral) | Symposium : New trend in high T_c superconductors ~ What material is beyond cuprate ? ~

🏠 Fri. Mar 14, 2025 1:30 PM - 5:25 PM JST | Fri. Mar 14, 2025 4:30 AM - 8:25 AM UTC 🏠 K206 (Lecture Hall Bldg.)

[14p-K206-1~10] New trend in high T_c superconductors ~ What material is beyond cuprate ? ~

Yoshihiko Takano(NIMS), Yoshinori Imai(Tohoku Univ.)

1:30 PM - 1:35 PM JST | 4:30 AM - 4:35 AM UTC

[14p-K206-1]

Introduction

○Yoshinori Imai¹, Yoshihiko Takano², Noriko Chikumoto³, Tomoya Horide⁴ (1.Tohoku Univ., 2.NIMS, 3.Osaka Univ., 4.Nagoya Univ.)

1:35 PM - 2:05 PM JST | 4:35 AM - 5:05 AM UTC

[14p-K206-2]

Unconventional pairing mechanism in high T_c nickelate superconductors

○Kazuhiko Kuroki¹ (1.Osaka University)

2:05 PM - 2:35 PM JST | 5:05 AM - 5:35 AM UTC

[14p-K206-3]

Experimental study of superconducting infinite-layer nickelates

○Motoki Osada¹ (1.UTokyo)

2:35 PM - 3:05 PM JST | 5:35 AM - 6:05 AM UTC

[14p-K206-4]

Are nickelate high- T_c superconductors worth pushing?

○Kentaro Kitagawa¹ (1.ISSP, Univ. of Tokyo)

3:20 PM - 3:50 PM JST | 6:20 AM - 6:50 AM UTC

[14p-K206-5]

Synthesis, Crystal Structure, and Electronic Properties of Ni Oxide Superconductors

○Hiroya Sakurai¹, Yoshihiko Takano¹ (1.NIMS)

3:50 PM - 4:20 PM JST | 6:50 AM - 7:20 AM UTC

[14p-K206-6]

Microscopic electronic states in multilayer nickelates investigated by NMR/NQR at ambient pressure

○Hidekazu Mukuda¹ (1.Osaka univ.)

4:20 PM - 4:50 PM JST | 7:20 AM - 7:50 AM UTC

[14p-K206-7]

Search for superconductivity in bulk layered nickelate in ambient pressure

○Masatomo Uehara¹, Tomonori Miyatake¹, Akiya Takahashi¹, Yuma Osaka¹, Takao Fujiwara¹, Sota Nakamura¹ (1.Dept. of Phys. YNU.)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

4:50 PM - 5:05 PM JST | 7:50 AM - 8:05 AM UTC

[14p-K206-8]

Preparation of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ Thin Film by PLD and Epitaxial Strain Effects

○Kota Morita¹, Hirotaka Okabe^{2,3}, Jumpei G. Nakamura³, Hideki Kuwahara¹, Ryosuke Kadono³, Tadashi Adachi¹ (1.Sophia Univ., 2.IMR, Tohoku Univ., 3.KEK-IMSS)

5:05 PM - 5:20 PM JST | 8:05 AM - 8:20 AM UTC

[14p-K206-9]

High pressure synthesis of new nickelate compound with apical chlorine $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$

○Yoshihiko Takano^{1,2}, Kazuki Yamane^{1,2} (1.NIMS, 2.Univ. of Tsukuba)

5:20 PM - 5:25 PM JST | 8:20 AM - 8:25 AM UTC

[14p-K206-10]

Closing

○Yoshihiko Takano¹ (1.National Institute for Materials Science (NIMS))

趣旨説明 シンポジウム T17 (企画：超伝導分科会)
 “高温超伝導体の新しい潮流 銅酸化物を超える材料は現れるのか？”

Introduction Symposium T17

東北大院理¹、物材機構²、大阪大レーザー研³、名大工⁴

○今井 良宗¹、高野 義彦²、筑本 知子³、堀出 朋哉⁴

Tohoku Univ.¹、NIMS²、Osaka Univ.³、Nagoya Univ.⁴、

○Yoshinori Imai¹、Yoshihiko Takano²、Noriko Chikumoto³、Tomoya Horide⁴

E-mail: imai@tohoku.ac.jp

銅酸化物高温超伝導体が発見されてから40年近くが経ちます。銅酸化物高温超伝導体が発見された当初から、周辺の遷移金属化合物における新しい超伝導物質探索研究が精力的に行われてきました。特に、周期表で銅の隣に位置しているニッケルを含む化合物は電子構造の類似性から、高温超伝導の発現が期待されたものの、長い間その実現には至りませんでした。

しかし、近年、ニッケル酸化物において、高温超伝導の発現に関する報告が相次いでおり、世界的に精力的に研究が進められています。発端となったのは、2019年Stanford大学(米国)のH. Hwangグループによる無限層構造を有する(Nd,Sr)NiO₂薄膜における超伝導の発現の報告[1]です。母物質NdNiO₂におけるNiの価数は1価ですが、Ni⁺は(3d)⁹という銅酸化物超伝導体の母物質と同じ電子配置をとることから、銅酸化物超伝導体と共通のメカニズムが存在するかどうかという点で注目を集めています。

さらに、2023年、2層系ニッケル酸化物La₃Ni₂O₇が圧力下において超伝導転移温度T_c ~ 80 Kの高温超伝導を示すことが、中山大学(中国)のM. Wangグループにより報告されました[2]。この物質はRuddlesden-Popper相として知られている化合物群に属しており、図1に示すような単位胞内に2枚のNiO₂面を有する結晶構造をとります。常圧下では金属的な挙動を示すものの超伝導は示しませんが、10 GPa程度の圧力を印加することで、液体窒素温度を上回る温度で高温超伝導が発現します。驚くべきことは、この物質は大阪大学のK. Kurokiグループによって、高温超伝導発現の可能性が理論的に指摘されていた物質であるということです[3]。現在では、3層系ニッケル酸化物においても超伝導が発現することが報告されており[4]、新物質探索や高温超伝導のメカニズムの解明に向けて、ニッケル酸化物に関する研究が世界的活況を呈しています。

そこで、今回は、ニッケル酸化物超伝導の研究をリードしている国内の研究者を招待し、研究の現状について講演いただくシンポジウムを企画しました。皆さんの参加をお待ちしております。

[1] D. Li *et al.*, Nature **572**, 624 (2019).

[2] H. Sun *et al.*, Nature **621**, 493 (2023).

[3] M. Nakata *et al.*, Phys. Rev. **B 95**, 214509 (2017).

[4] H. Sakakibara *et al.*, Phys. Rev. **B 109**, 144511 (2024).

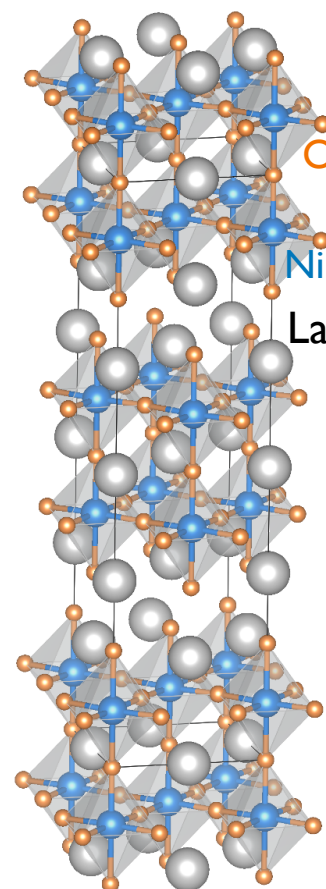


図1: 2層系ニッケル酸化物La₃Ni₂O₇の結晶構造。

ニッケル酸化物高温超伝導体における非従来型ペアリング機構

Unconventional pairing mechanism in high T_c nickelate superconductors

阪大理 黒木和彦

Osaka University, Kazuhiko Kuroki

E-mail: kuroki@presto.phys.sci.osaka-u.ac.jp

銅酸化物高温超伝導は、2次元 CuO_2 面内の d 波ペアリングによって生じる。それに対して、化学的に強く結合した層二枚からなる二層系を考え、サイト数と電子数が同数に近い状況(図 1)を考えると、層間で s 波ペアリングが生じ、理想的状況では、銅酸化物をも凌ぐ高温超伝導の可能性があると理論的に示されている[1]。このとき、結合バンドと非結合バンドは図 1 左上のようになり、バンド端がフェルミ準位に近い「インシピエント・バンド」になる。我々は、これに近い状況が、 $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道によって実現する物質として、二層型ニッケル酸化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (図 2)があることを 2017 年に示した[2]。その後、2023 年に二層型ニッケル酸化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ が圧力下で T_c 約 80K の超伝導になることが発見された[3]。この直後、我々は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ を理論的に再訪し、圧力下で T_c 約 80K と整合する計算結果を得た[4]。その後、様々な追試実験が行われ、特に最近では、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の極薄膜において T_c 約 40K の常圧超伝導も報告されている[5]。さらに、我々は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の超伝導発見直後から、三層型ニッケル酸化物 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ における超伝導の可能性を理論的に調べ、圧力下で 20K 程度の T_c の超伝導になることを予想した[6]。これは同時進行で行われた NIMS・高野グループの実験結果[6]と整合し、その後の実験におけるゼロ抵抗・マイスナー効果の観測で超伝導発現が確立した[7]。本講演では、これら一連の理論研究を中心に解説を行う。また、二層型の類縁新物質 $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ において常圧バルク超伝導の可能性を提唱する理論研究[8]にも触れる。

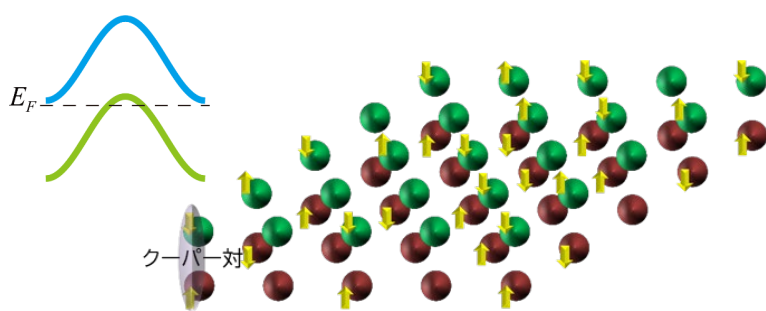


図 1：二層系と層間ペアリング。左上は、対応するバンド構造の模式図。

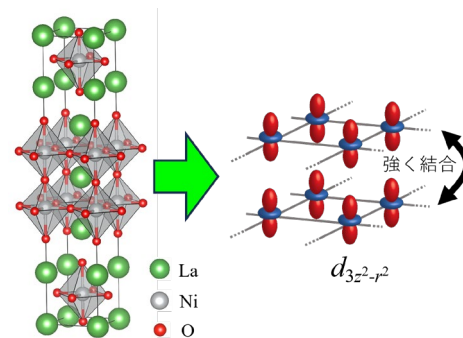


図 2： $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の結晶構造と $d_{3z^2-r^2}$ 軌道からなる二層系

[文献] [1] KK *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 184508 (2002). [2] M. Nakata, KK *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 214509 (2017). [3] H. Sun *et al.*, Nature **621**, 493 (2023). [4] H. Sakakibara, KK *et al.*, Phys. Rev. Lett. **132**, 106002 (2024). [5] E. K. Ko *et al.*, Nature (2024). [6] H. Sakakibara, KK *et al.*, Phys. Rev. B **109**, 144511 (2024). [7] Y. Zhu *et al.*, Nature **631**, 531 (2024). [8] M. Ochi, KK *et al.*, arXiv: 2409.06935.

無限層構造ニッケル酸化物薄膜に関する研究

Experimental study of superconducting infinite-layer nickelates

東大工¹ ○長田 礎¹

UTokyo¹

E-mail: osada@ap.t.u-tokyo.ac.jp

2019年の無限層ニッケル酸化物における超伝導の発見以降 [1]、他の非従来型超伝導体との類似性や特異性の観点から、その超伝導発現機構が検討されている。無限層ニッケル酸化物では希土類元素の $5d$ 軌道に由来する多軌道描像や [2]、母物質における Mott 絶縁性の欠如 [3]、反強磁性長距離秩序の欠如など [4]、銅酸化物高温超伝導体との違いが議論されてきた。

本発表では、無限層ニッケル酸化物 (La,Sr)NiO₂ 薄膜を用いた最近の実験研究に関して、強磁場輸送測定および熱電測定の結果に基づき、超伝導相と常伝導相の関連性を考察する。強磁場輸送特性の評価により、超伝導を示す全ドーピング領域において、従来型の BCS 超伝導体のパウリ限界を大きく超える上部臨界磁場が観測された。この傾向はアンダードーピング領域で顕著となることが明らかになった。さらに、熱電測定では、アンダードーピング領域で正のゼーベック係数が観測された。この結果は、密度汎関数理論に基づく計算結果とは一致せず、無限層ニッケル酸化物における非自明な電子相関の存在を示唆している。また、超伝導相を跨ぐ系統的な組成依存性の調査により、ゼーベック係数の符号変化が超伝導異方性やペアリング強度の変化と一致していることが確認された。これらの結果は、無限層ニッケル酸化物における電子相関と超伝導との密接な関係を示唆している。本発表では、これらの知見に加え、超伝導ニッケル酸化物薄膜に関する最新の実験的取り組みについても紹介したい。

[1] D. Li *et al.*, *Nature* **572**, 624-627 (2019).

[2] D. Li *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 027001 (2020).

[3] K.-W. Lee and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **70**, 165109 (2004).

[4] M. Hayward and M. Rosseinsky, *Solid State Sci.* **5**, 839 (2003).

ニッケル酸化物高温超伝導体は推せるか？ Are nickelate high- T_c superconductors worth pushing?

東大物性研¹ ○北川 健太郎¹

Institute for Solid State Physics, Univ. of Tokyo¹

E-mail: kitag@issp.u-tokyo.ac.jp

高圧力技術の進展に伴い、数多くの興味深い圧力誘起の新超伝導体群が発見されてきている。例として、水素化合物の（ほぼ）常温超伝導体(LaH₁₀, 転移温度 $T_c \sim 250$ K @ >130 GPa), Cr 化合物系初の超伝導体(CrAs, $T_c \sim 2$ K @1 GPa), Mn 化合物 (MnP, $T_c \sim 1$ K@8 GPa)を挙げる。Cr系ではその後常圧下でも超伝導が発現する擬一次元 Cr 化合物(K₂Cr₃As₃, $T_c \sim 6$ K)が発見され、圧すことでの超伝導相発見のブレークスルーがその後の超伝導体探索の原動力となっている。また、銅酸化物と鉄系の高温超伝導体でより高い T_c を実現する為に高圧力は活用されてきた。

2023年、二層 Ruddlesden-Popper ペルブスカイト構造のニッケル酸化物 La₃Ni₂O₇ において 14 GPa もの超高圧力で $T_c \sim 240$ K の高温超伝導を示すことが、中国の中山大学のグループによって電気抵抗の減少として報告された[H. Sun *et al.*, Nature **621**, 493 (2023)]。二層型に 3d 電子が 7.5 個入った状況が正に理論的に高温超伝導として予想されていたこと[M. Nakata *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 214509 (2017)]、独立したグループによって再現性が確認されたことから、一気に研究が加熱している。ただし、「二層型」La₃Ni₂O₇ が実は一層と三層で構成されている or やすいという問題や、マイスナー反磁性が殆ど検出されずバルク超伝導性が示されないという問題があった。つまり、この高温超伝導の舞台が Ni^{2.5+} の二層型 3d^{7.5} 電子ではない可能性があった。

この問題については昨年解決した。La³⁺の一部を Pr³⁺に置き換えた La₂PrNi₂O₇ を対象とすることで、積層欠陥の少ない良い結晶を得ることが出来、物性研のマルチアンビル高圧装置を用いた交流帯磁率測定から 15 GPa 以上でバルクとしての超伝導性を証明した[N. Wang *et al.*, Nature **634**, 579 (2024)]。一方で、80K 相の超伝導体積分率はまだ 100%に届かず、バルク超伝導を示す酸素欠損・過剰量は今後ファインチューニングが必要かもしれない。また、常圧下で起こる弱い磁性相・電荷秩序相と高温超伝導相との関わりが不明であり、銅酸化物や鉄系が見せた秩序相と超伝導相の複雑な競合関係が再び現れるのかどうか理学的に興味がある。さらに、より高い T_c またはより低い転移圧力 P_c に向けた物質展開が今後重要であろう。

15 GPa 程度の超高圧力が必要とされるためこれまで研究は容易ではなかったが、我々は、マイスナー反磁性の超伝導体積分率を高精度・高速に評価することにより物質開発と評価のサイクルを円滑化し、ニッケル酸化物系研究を推し進めている。講演では、開発中の磁化測定用高圧印加装置と、高圧下固体量子センシング装置も紹介したい。

超伝導酸化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ および $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の合成、結晶構造、物性

Synthesis, Crystal Structure, and Electronic Properties of Ni Oxide Superconductors

物質・材料研究機構 [○]桜井裕也, 高野義彦

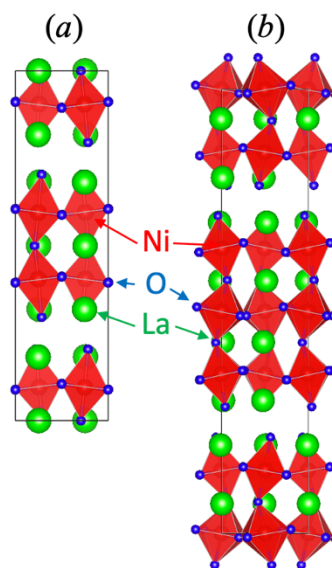
National Institute for Materials Science, [○]Hiroya Sakurai, Yoshihiko Takano

E-mail: sakurai.hiroya@nims.go.jp

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は約 14 GPa 以上の高圧下、 $T_c \sim 80$ K もの高温で超伝導状態に転移する。窒素温度を超える T_c をもつ酸化物超伝導体としては銅酸化物に次いで高い T_c を持つこととなる。この物質はいわゆる Ruddlesden—Popper 相 (RP 相) であり結晶構造は下図のようになっている。すなわち NiO_6 八面体が頂点共有で層状につながるペロフスカイト層と La、O からなる岩塩層が交互に積層した構造である。したがって銅酸化物高温超伝導体における CuO_2 面と同じ並びの NiO_2 面が二つ重なった部分構造をもつ。これらの特徴により高い関心を集め 2023 年の超伝導発見以降世界各地で精力的に研究が進んでいる。我々は同じ RP 相の Ni 酸化物である $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ に着目し、この物質も高圧下で超伝導を示すことをいち早く報告した [1]。

これら 2 つの Ni 酸化物は常圧では 140 K 前後で電荷ないしはスピンの密度波転移を起こす。この密度波転移の温度は圧力を印加するとともに減少し、斜方晶ないしは単斜晶から RP 相の理想構造である正方晶 $I4/mmm$ へ相転移すると同時に超伝導を発現する。概略としてはこの通りであるが、超伝導転移温度、体積分率、密度波転移温度やその温度前後の磁性など広範に試料依存性が見られる。その主な原因として一つに酸素量の違いが挙げられる。ペロフスカイト層の酸素、特に 2 つの NiO_2 面を繋ぐ酸素は欠損しやすく、一方岩塩層には過剰酸素を取り込むことができる。我々はそれぞれの Ni 酸化物超伝導体について異なる酸素量の純良試料を作成し圧力、温度、酸素量を変数とする相図を作成した [2]。本講演ではこの結果を中心に、もう一つの試料依存性の原因である積層不整などについても合成方法との関連性を含めて発表する予定である。なお本講演の内容は近々固体物理 (アグネ技術センター) から Ni 酸化物超伝導の特集号の記事として出版される予定である。

本研究は植木、永田、山根、寺嶋、松本 (NIMS)、廣瀬、太田、加藤 (同志社大) 各氏の連携によるものである。日本学術振興会世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI)からの支援を得た。



$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (a) および $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (b) の結晶構造。

[1] Sakakibara *et al.*, Phys. Rev. B 109 (2024) 144511.

[2] Nagata *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 93 (2024) 095003/ Ueki, *et al.*, *ibid.* 94 (2025) 013703

二層及び三層系ニッケル酸化物の NMR/NQR 実験による常圧電子相の研究 Electronic states of multilayer nickelates investigated by NMR/NQR at ambient pressure

阪大院基礎工 椋田 秀和

Osaka Univ.¹, Hidekazu Mukuda

E-mail: mukuda.hidekazu.es@osaka-u.ac.jp

2023 年、二層型ニッケル酸化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (La327)において約 15GPa を超える高圧力下で最高 T_c ~80K の驚くべき高温超伝導現象が発見された[1]。Cu²⁺(d^9)を母相とする銅酸化物とは異なり、本物質は Ni の形式価数が Ni^{2.5+}($d^{7.5}$) に相当するため、電荷やスピンの絡んだ強相関効果を背景にしながらも銅酸化物とは異なる非従来型超伝導機構の可能性が期待される。本物質は $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ で表される Ruddlesden-Popper 相($n=2$)に属し、層数(n)の制御や元素置換によるキャリア制御などの発展性、それらの未開拓圧力域も含め新たな高温超伝導現象の探索ルートが大きく広がった。実際 $n=3$ の $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (La4310)においても高圧下超伝導が発見された。我々は層状ニッケル酸化物の高温超伝導現象の解明を目標に、 $n=2$ の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ および $n=3$ の $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ の多結晶試料においてスピンや電荷状態を原子サイト選択して調査できる核磁気共鳴(NMR)実験を常圧で行った[2]。

両物質には結晶学的に非等価な 2 つの La サイト、 NiO_2 面間の La(1) サイトと面外の La(2)サイトがある。¹³⁹La-NMR スペクトルは図のように 2 サイトの重ね合わせたシミュレーションで再現できる。La327 では 150K($\equiv T^*$)、La4310 では 130K 以下で電子秩序相の出現と共にスペクトル形状が大きく変化した。核スピン緩和率($1/T_1$)においても T^* 以下の急激な減少が見られ、十分低温におい

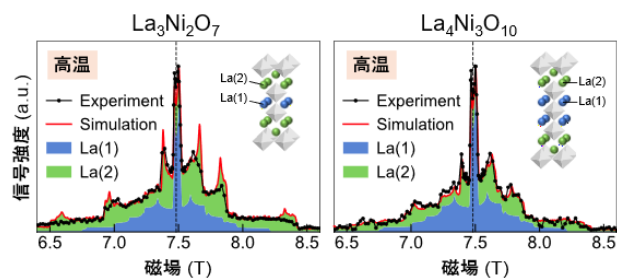


図 1 ^{139}La -NMR spectra in La327 and La4310. These are reproduced by assuming two La sites (La(1) and La(2)).

て金属的励起が残っていることが両者で見られた。これらの結果は両物質において電荷およびスピン状態が強く関連する類似した電子状態を常圧でもっていることがわかった[2]。

現在、電子秩序相を起こす主原因は電荷だけかスピンだけかそれとも両者か？が未解決の問題として意見が割れている。我々は、試料の結晶の質および酸素欠損量依存性が問題を複雑化している要因と考え、酸素欠損量や結晶欠陥も異なる複数の試料を用いて NQR 実験から比較している。NQR では近隣の酸素欠損などの欠陥に関係していると思われる複数の局所環境の異なる La サイトが観測できることがわかり、結晶の質のよい試料をマイクロにより分け、理想的な局所結晶をもつサイトの電子状態を調べることができていることがわかった。その結果、Ni の電荷とスピン自由度が複雑に絡んだ電子秩序相の様相が見えてきている。高圧超伝導相へ向けてこの電子秩序相はどのように変化していくのが将来超伝導機構の解明への鍵となると思われる。

本研究は、椋昌孝(阪大理)、大井喬、大下裕仁郎、瀬戸仁衣奈、八島光晴、加藤大武、高橋英史、石渡晋太郎諸氏(阪大基礎工)、黒木和彦氏(阪大理)、足立善信、畑田直行、宇田哲也諸氏(京大工)、櫻井裕也、高野義彦(NIMS)諸氏の協力を得て行われた共同研究の成果である。

[1] H. Sun *et al.*, Nature **621**, 493 (2023). [2] M. Kakoi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 053702 (2024).

層状 Ni 酸化物の常圧下バルク体での超伝導実現

Search for superconductivity in bulk layered nickelate in ambient pressure

横国大院工 上原政智、宮武知範、高橋晃也、大坂悠馬、赤堀迅、藤原隆央、中村荘太

Dept. of Phys. Yokohama National Univ., Masatomo Uehara, Tomonori Miyatake,

Akiya Takahashi, Yuma Osaka, Jin Akahori, Takao Fujiwara, Sota Nakamura

E-mail: uehara-masatomo-cf@ynu.ac.jp

層状 Ni 酸化物は、二次元 NiO₂ 面を持ち、結晶構造や電子状態が銅酸化物高温超伝導体 (HTSC) と極めて類似していることから超伝導発現が期待されていたが、最近、Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂, Nd₆Ni₅O₁₂ の薄膜や、La₃Ni₂O₇, La₄Ni₃O₁₀ が高圧下において超伝導を示すことが報告された[1-4]。更なる研究の進展や応用への展開のため、常圧下バルク試料における超伝導の実現が強く望まれる。本講演では層状 Ni 酸化物における常圧下バルク超伝導の実現を目指す試みを紹介する。

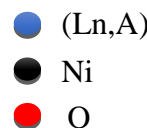
1) Ln₄Ni₃O₈ (Ln= lanthanoid)での超伝導発現の試み

Ln₄Ni₃O₈ は繰り返し単位内に 3 枚の NiO₂ 面を持ち HTSC とよく似た結晶構造を持つ。しかし、超伝導発現は確認されていない。その理由として、①Ni 3d – O 2p 軌道混成強度、②電気伝導を阻害する余剰頂点酸素の存在、③NiO₂ 面内のキャリア数密度の 3 点が超伝導発現に適切ではないと考えている。これらを最適化し超伝導を目指す試みを紹介する。

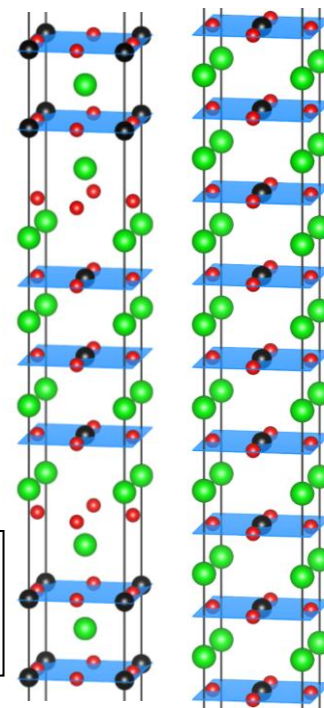
2) 無限層型 Ni 酸化物 Ln_{0.8}A_{0.2}NiO₂ (A=Ca, Sr)での超伝導発現の試み

Ln_{0.8}A_{0.2}NiO₂ は薄膜試料では超伝導が報告されているが[1]、バルク体での超伝導化には至っていない。バルク体は前駆体 Ln_{0.8}A_{0.2}NiO₃ を還元し、頂点酸素を脱離させることで得られる。この際に、頂点酸素が残存することが超伝導化を妨げる要因であると考えている。

我々は、まず(Ln_{0.8}A_{0.2})サイトの平均イオン半径の異なる前駆体 Ln_{0.8}A_{0.2}NiO₃ を作成した。(Ln_{0.8}A_{0.2})の違いにより NiO₆ 八面体の歪みや回転が引き起こされ、面内・頂点酸素のサイトポテンシャルに差が生じ頂点酸素が離脱し易い構造が存在することを期待した。そして、これらの前駆体から Ln_{0.8}A_{0.2}NiO₂ を作成し超伝導発現の可能性を探った。



Crystal structures of Ln₄Ni₃O₈ (left), Ln_{0.8}A_{0.2}NiO₂ (right).



[1] Li, D. *et al.*, *Nature* 572, 624 (2019).

[2] G. A. Pan *et al.*, *Nat. Mater.* **21**, 160 (2022).

[3] H. Sun *et al.*, *Nature* 621, 493–498 (2023).

[4] H. Sakakibara *et al.*, *Phys. Rev. B* **109**, 144511(2024).

PLD 法による $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜の作製とエピタキシャル歪み効果

Preparation of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ Thin Film by PLD and Epitaxial Strain Effects

上智大理工¹, 東北大金研², KEK 物構研³

○(M1) 森田 航太¹, 岡部 博幸^{2,3}, 中村 惇平³, 桑原 英樹¹, 門野 良典³, 足立 匡¹

Sci. and Technol., Sophia Univ.¹, IMR, Tohoku Univ.², KEK-IMSS³

○Kota Morita¹, Hirotaka Okabe^{2,3}, Jumpei G. Nakamura³, Hideki Kuwahara¹, Ryosuke Kadono³,
Tadashi Adachi¹

E-mail: k-morita-1s7@eagle.sophia.ac.jp

【緒言】 単位格子に 2 枚の NiO_2 面を有する $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ のバルク試料において、18.5 GPa の高圧下で $T_c \sim 80$ K の超伝導が観測されている[1]。常圧下では電気抵抗率は金属的に振る舞うが、1 GPa の圧力印加によって半導体的な振る舞いに変化する。常圧下では X 線分光[2]やミュオンスピン緩和[3]などから低温で磁気秩序が観測されている。また、酸素欠損量に依存した電荷秩序の形成も提案されている[4]。本研究では、基板からのエピタキシャル歪みの効果を調べるため、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ の薄膜試料の作製を試みた。

【実験】 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ の薄膜は、Nd:YAG レーザーの第 3 高調波を用いたパルスレーザー堆積(PLD)法により、 LaAlO_3 基板上に作製した。 LaAlO_3 は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ より ab 面内格子定数が小さく、圧縮歪みの効果が期待できる。

【結果・考察】 Fig.1 に、基板温度 930°C、酸素分圧 40 Pa、レーザー繰り返し周波数 5 Hz、レーザーエネルギー密度 2.6 J/cm² で作製した $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜における電気抵抗率の温度依存性を示す。

先行研究[4]のバルクの抵抗率よりも小さく、半導体的な振る舞いを示している。これは、基板からの圧縮歪みによって電気伝導性が向上し、バルク[1]と同様に半導体的な振る舞いに変化した可能性がある。

[1] H. Sun *et al.*, Nature **621**, 493 (2023).

[2] X. Chen *et al.*, Nat. Commun. **15**, 9597 (2024).

[3] K. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **132**, 256503 (2024).

[4] S. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 1644 (1995).

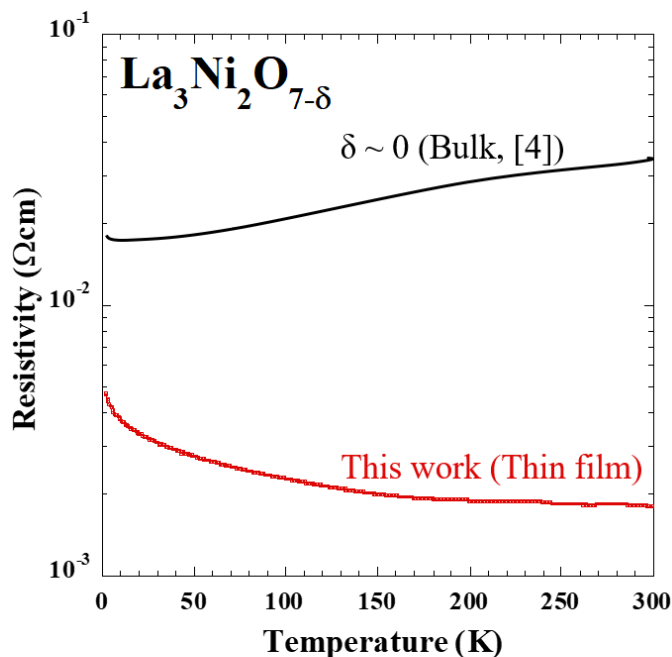


Fig. 1. Temperature dependence of the electrical resistivity of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$.

頂点塩素を持つ新規ニッケル酸化物 $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の高圧合成

High pressure synthesis of new nickelate compound with apical chlorine $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$

物材機構¹, 筑波大² ◦高野 義彦¹, (D1)山根 和樹^{1,2}

NIMS¹, Tsukuba Univ.², ◦Yoshihiko Takano¹, Kazuki Yamane²

E-mail: takano.yoshihiko@nims.go.jp

近年、新しい高温超伝導体の可能性が理論的に示唆されていた $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ が、~20 GPa で $T_c \sim 80$ K を示すと報告され注目されている。この物質は二層の NiO_2 面を持つ Ruddlesden-Popper (RP) 型で、面間の反強磁性交換相互作用でペアリングする非従来型の超伝導であると考えられている[1-5]。しかし、結晶が正方晶からわずかに歪んでいるために CDW または SDW の秩序が形成され、常圧で超伝導が抑制されていると考えられている。

最近、越智らの理論計算によって、常圧力下でも正方晶を示し、尚且つ NiO_2 面を二枚持つ物質が提案された[6]。その物質は $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の組成比を持ち、実験的には未だ合成されていない新物質である。本研究では、高圧合成法を用いて $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の合成に挑戦した。

試料は川井式高圧合成装置を用いて 10 GPa, 1400 °C で作成した。微小な単結晶試料が得られたため、組成分析と構造解析を SEM-EDX および単結晶 X 線回折装置で行った。ホウ素ドーパダイヤモンドを電極としたダイヤモンドアンビルセルを用いて、高圧下電気輸送特性を評価した[7]。

EDX 元素分析では組成比が $\text{Sr}_{3.1}\text{Ni}_{2.1}\text{O}_x\text{Cl}_{1.8}$ と測定され、これは目的組成とよく一致する。そこで単結晶 X 線回折測定を行ったところ、常圧において正方晶であり、 NiO_2 面を二枚持つ RP 型構造であることが明らかになった (Fig.1)。このように、理論で予想された $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の合成に初め

て成功した[8]。Fig.2 に 0.2 ~24 GPa の高圧力下での電気抵抗の温度依存性を示す。本物質は測定圧力範囲では残念ながら超伝導は現れなかった。今後は Sr サイトに価数の異なる元素を置換し、 NiO_2 面にキャリアをドーピングし、超伝導の発現を目指す。

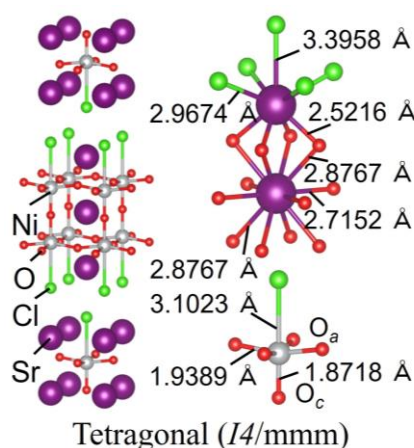


図 1. $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の結晶構造。

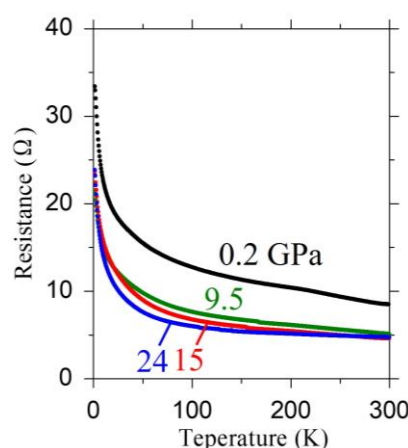


図 2. 電気抵抗の温度依存性

参考文献

- [1] M. Nakata et al.: Physical Review B, **95**, 214509 (2017). [2] H. Sun et al.: Nature, **621**, 493 (2023).
 [3] H. Sakakibara et al.: Physical Review B, **109**, 144511 (2024). [4] M. Ochi et al.: arXiv:2409.06935 (2024).
 [5] H. Nagata et al., JPS 93, 095003 (2024). [6] Y. Ueki et al., arXiv:2408.04970.
 [7] R. Matsumoto et al., Rev. Sci. Instrum., **87**, 076103 (2016). [8] K. Yamane et al., arXiv:2412.09093.

Symposium (Oral) | Symposium : New trend in high Tc superconductors ~ What material is beyond cuprate ? ~

📅 Fri. Mar 14, 2025 1:30 PM - 5:25 PM JST | Fri. Mar 14, 2025 4:30 AM - 8:25 AM UTC 🏢 K206 (Lecture Hall Bldg.)

[14p-K206-1~10] New trend in high Tc superconductors ~ What material is beyond cuprate ? ~

Yoshihiko Takano(NIMS), Yoshinori Imai(Tohoku Univ.)

5:20 PM - 5:25 PM JST | 8:20 AM - 8:25 AM UTC

[14p-K206-10] Closing

○Yoshihiko Takano¹ (1.National Institute for Materials Science (NIMS))

Keywords : superconductivity、 Nickelate

I will summarize the symposium.
