

層状 LiNbO_2 における p 型透明超伝導: NbO_6 三角柱が創る新規電子状態

p -type transparent superconductivity in layered LiNbO_2 : exotic electronic states associated with the NbO_6 triangular prism



東工大物質理工学院¹, KEK-PF², 元素戦略³

^{○(DC)}相馬 拓人¹, 吉松 公平¹, 堀場 弘司^{2,3}, 組頭 広志^{2,3}, 大友 明^{1,3}

Tokyo Tech., Dept. Chem. Sci. Eng.¹, KEK-PF², MCES³

[○]Takuto Soma¹, Kohei Yoshimatsu¹, Koji Horiba^{2,3}, Hiroshi Kumigashira^{2,3}, Akira Ohtomo^{1,3}

E-mail: somat.ab@m.titech.ac.jp

【はじめに】層状構造を有する LiNbO_2 は, Li 欠損の導入により $T_c = 5.5 \text{ K}$ の超伝導体となることが知られている [1]. しかしながら, その詳細な電子状態は明らかになっていない. 我々は, 3 段階合成法を用いることにより $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_2$ 超伝導薄膜の合成に初めて成功し, p 型伝導性と可視光に対する高い透明性を併せ持つことを明らかにした [2]. 本研究では, 放射光光電子分光による電子状態の評価を通じて p 型かつ透明で超伝導が発現する由来を明らかにすることを試みた.

【実験】パルスレーザ堆積法により MgAl_2O_4 (111) 基板上に作製したアモルファス Li-Nb-O 薄膜をポストアニールすることにより, LiNbO_2 を還元固相エピタキシャル成長した [2]. 得られた LiNbO_2 を $\text{I}_2 / \text{CH}_3\text{CN}$ 溶液に浸し, Li^+ イオンの脱離を伴う酸化反応によって $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_2$ 薄膜を合成した. 4 端子法で電気抵抗率を, 放射光光電子分光法で価電子帯スペクトルをそれぞれ測定した.

【結果と考察】 LiNbO_2 薄膜は赤茶色を呈し絶縁体的な挙動を示した. 一方, $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_2$ 薄膜は淡黄色を呈し, 金属伝導ならびに極低温で超伝導転移 ($T_c = 4.2 \text{ K}$) を示した (Fig. 1). 絶縁体的な LiNbO_2 の価電子帯スペクトル [Fig. 2 (a)] では, フェルミ準位 (E_F) 直下に小さな状態密度が観測された. これは三角柱状構造をとる NbO_6 の結晶場によって Fig. 2 (b) に示すような $4d$ 軌道のエネルギー分裂が引き起こされ, Nb^{3+} ($4d^2$) の電子配置を伴って絶縁体になったものと説明できる. また, この電子で満たされた d_{z^2} 軌道は E_F 直下でホールドープが容易であることから, $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_2$ は Li^+ イオンの脱離によって化学ポテンシャルが下がり金属化したという描像で解釈できる.

[1] M. J. Geselbracht *et al.*, *Nature* **345**, 324 (1990).

[2] 相馬 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-223-9 (2018).

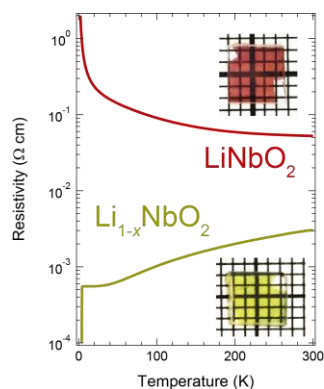


Fig. 1 Temperature dependence of resistivity for LiNbO_2 and $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_2$ films. The insets show photographs of the films.

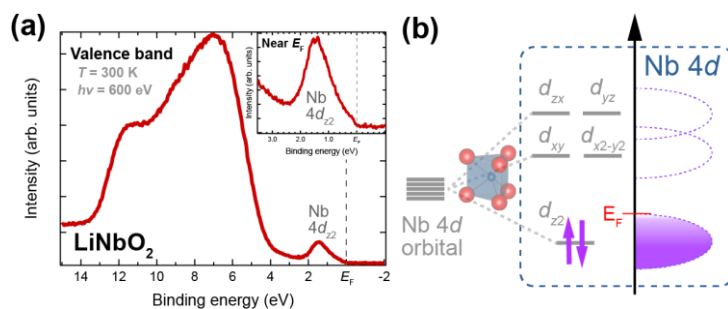


Fig. 2 (a) Valence band spectra of LiNbO_2 (inset: magnification near E_F). (b) Schematic band structure of LiNbO_2 .