

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01038

研究課題名（和文）電気化学界面を用いた強い電場下での新物質合成

研究課題名（英文）Material synthesis with extremely high electric field on an electrochemical interface

研究代表者

上野 和紀（Kazunori, Ueno）

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：10396509

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：原子数層の厚みを持つ極薄膜や、表面界面に現れる新しい物性・物質開発を目的に、薄膜の開発や電解液・固体界面を用いたデバイス開発を行った。その結果、(1) バルクでは存在しない新しい層状物質CoTe<sub>2</sub>, NiTe<sub>2</sub>を薄膜として開発した。(2)ゲルマナン薄膜について低温で非常に高い移動度を持つ二次元ホールガスを開発した。(3) 電気化学エッチングの手法を用いて遷移金属酸化物の代表的な金属である SrVO<sub>3</sub>の原子スケールの膜厚制御を実現した。また、SrNbO<sub>3</sub>, SrTaO<sub>3</sub>極薄膜において金属絶縁体転移を初めて観測し、ラシュバ型スピン軌道相互作用が、酸化物としては非常に大きいことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新物質・新材料を開発しようとするとき、一般には室温・大気中で熱力学的に安定な（バルク多結晶として作ることができる）相が研究対象とされる。本研究は熱力学的に不安定で本質的に室温・大気中では存在できない物質を計算科学の力をかりて薄膜としての安定性をしらべ、実際に薄膜として合成した。系統的にこのような物質開発を進めることで、今後、半導体デバイス、スピントロニクスデバイス、超伝導物質などさまざまな応用分野のある新物質が実現できると期待される。

研究成果の概要（英文）：(1) new transition metal dichalcogenite with layered structure CoTe<sub>2</sub> and NiTe<sub>2</sub>, which do not exist in bulk, were developed as thin films. (2) For germanane thin films, in which germanium is two-dimensional and hydrogen-terminated to be stable in air, we developed two-dimensional Hall gases with very high mobility at low temperatures using electric double-layer transistors. (3) We realized atomic-scale thickness control of SrVO<sub>3</sub>, a typical metal of transition metal oxides, using electrochemical etching technique. SrNbO<sub>3</sub>, and SrTaO<sub>3</sub>, which do not exist in bulk, we observed for the first time the metal-insulator transition from metal to disordered metal and insulator in these ultra-thin films. Furthermore, we found that the Rashba-type spin-orbit interaction that occurs in the ultra-thin films with broken inversion symmetry is very large for oxides.

研究分野：物性物理学

キーワード：新物質合成 超伝導 スピン軌道相互作用 イオン液体 薄膜 電気化学界面

## 1. 研究開始当初の背景

単結晶の表面や原子数層の厚みをもつ極薄膜ではバルクと異なる特異な物性が発現する。こうした二次元界面は表面の電場によって静電的にキャリア濃度が制御される(フェルミ面が変調される)だけでなく、電場そのものによっても物性が変わる。たとえば、二層グラフェンでは電場とともに層間の相互作用が変わり、バンドギャップが変調される。また、酸化物の極薄膜や SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> のようなヘテロ界面では表面・界面での反転対称性が破れるために、ラシュバ型スピン軌道相互作用という特異な物性が発現する。我々はこのような二次元に近い物質系に対して、電解液と半導体の界面を用いた電気二重層トランジスタによる物性制御・発現の研究を行ってきた。電解液と固体の電気化学界面には 100 MV/cm を超える非常に高い電場がかかるため、静電的キャリアドーピングにより超伝導や強磁性を含む、様々な物性を制御可能である。

また、固液界面を用いたデバイスは、化学の立場からも新物質・新機能を生み出す場になりえる。電気二重層トランジスタは電気化学セル(電池)と同じ構造を持ち、過電圧を印加することで固液界面に電気化学反応を意図的に起こすことができる。たとえば、我々は層状構造を持つリンの同素体、黒リンを過電圧下で電気化学エッチングすることで、原子数層の厚みにまでエッチングができること、そのような膜厚で黒リンのバンドギャップが大きくなり、半導体としてのデバイス特性も大きく変化することを報告した。

こうした界面や極薄膜、あるいは新物質の物性を予測するために、最近では第一原理計算によるバンド計算・波動関数計算が広く使われている。申請者は、ここ数年、SrTiO<sub>3</sub> などのペロブスカイト構造の物質で第一原理計算によるバンド計算や第一原理分子動力学法によるイオンの動きをしらべる計算を行っていた。こうした計算ではバルクで報告されていない「存在しない」物質の安定性の計算を容易にできる。一方、原子数層～数十層程度の厚さの薄膜では、バルクの結晶の結合エネルギーより薄膜の界面・表面エネルギーが熱力学的に重要であるため、作成したい構造に合わせて薄膜の構造をチューニングすることで薄膜でしか存在しない物質を作成することが可能である。こうした薄膜単結晶は先に述べた静電的・電気化学的デバイスによる物性制御の対象としてもうってつけである。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は固液界面にかかる非常に高い電場を静電的キャリアドーピングや電気化学反応を用いた新物質合成の場として用いることで、バルクでは存在できない特異な物性をもつ新物質を開発しようとするものである。具体的には静電的キャリアドーピングを用いた超伝導体や高い移動度をもつ半導体、またスピントロニクス材料の候補として、界面の強い電場を用いた強いラシュバ型スピン軌道相互作用を持つ物質やディラックコーンをバンド構造の中にもつトポロジカル絶縁体関連物質の開発を目的とする。

## 3. 研究の方法

新物質・新物性をつくるための具体的な物質系として、以下の3つに分けて研究を行っている。

#### (1) 遷移金属カルコゲナイト、ダイカルコゲナイト

今まで電気二重層トランジスタによる超伝導転移温度の制御を行ってきた鉄系超伝導体 Fe(Se,Te)に加え、層状物質として電気二重層トランジスタによる超伝導が報告されている遷移金属ダイカルコゲナイト( MoS<sub>2</sub> など)の類似物質の開発を行う。今までに研究されている遷移金属ダイカルコゲナイトは周期律表の第五族(V,Ta など)と第六族(Mo,W など)が多く、鉄より右側の元素ではパイライト構造やマルカサイト構造など層状構造でない構造が安定である。研究の開始時にはこうした元素で安定な層状構造をつくる物質系を第一原理計算により探索し、超伝導やディラックコーンなどもつ物質を探索していく。

#### (2) 元素単体の層状物質の高性能なトランジスタの実現

計画段階では黒リンとゲルマニウムの極薄膜化と高性能なトランジスタの実現を予定した。ゲルマニウムにおいても負の電圧下で陽極酸化が起き、エッチングが起きることが知られており、黒リンも原子スケールのエッチングが可能である。これらの手法による安定な表面の作成と、電気二重層トランジスタの開発、それにデバイス構造の最適化により電子・ホールドーピングの双方での高い移動度の実現と、電界効果による新しい二次元超伝導体の実現も試る。

#### (3) 遷移金属酸化物薄膜での超伝導体、ラシュバ型スピン軌道相互作用を持つ物質の探索

電気化学エッチングによる膜厚制御を遷移金属酸化物に広げ、大気暴露による表面酸化・デッドレイヤーの存在しない環境における極薄膜の作成と、そこでおきる金属絶縁体転移や近傍での超伝導探索を行う。また、遷移金属酸化物薄膜では極薄膜にすることでラシュバ型スピン軌道相互作用が強くなることが報告されており、第一原理計算による新物質探索を組み合わせ、スピントロニクス材料を目指した物質探索を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 3d 遷移金属カルコゲナイトである MTe<sub>2</sub> の開発

3d 遷移金属のカルコゲナイトである層状構造をもつ MTe<sub>2</sub> について網羅的に安定性の評価を行い、従来ほとんど合成された報告のない CoTe<sub>2</sub>, NiTe<sub>2</sub> について、ほかの競合する構造(パイライトやマルカサイトなどの三次元構造)とほぼ同じ結合エネルギーを持ち、界面エネルギーを使って薄膜として合成すれば安定な物質合成が可能であることを見出した。また、特に NiTe<sub>2</sub> についてはフェルミ面付近に Dirac cone が存在する可能性があることがわかった。一方、MnTe<sub>2</sub>, FeTe<sub>2</sub> などでは計算上も実験上も合成は不可能であった。

そこで、これらの物質を PLD 法により様々な単結晶基板へ作成を試みた。格子定数最適化から CaF<sub>2</sub>, YSZ (Y-stabilized ZrO<sub>2</sub>) 基板を選択した。その結果、どちらの物質についても 40 - 70 nm の厚さで層状構造をもつ単結晶薄膜が作成できた。一方、薄膜の品質はそれほど良くなく、移動度は 0.1 - 1 cm<sup>2</sup>/Vs 程度の値にとどまった。

また、バンド計算からボルツマン輸送方程式を用いて計算した結果と比べ、特に NiTe<sub>2</sub> ではホール効果測定値の値が大きすぎた。この理由として、Te 過剰、あるいは Ni 欠損などによりホールドーピング側に大きく組成がずれ、フェルミエネルギーが計算による予想より小さ

なくなった可能性がある。そのため、本来観察されると予想されたディラックコーン付近での物性も観察できなかったと考えられる。今後、これらの物質の成膜条件を変えて組成を化学両論組成に合わせるとともに、電気二重層トランジスタを組み合わせることでトポロジカル物性の発現が期待される。

(2) 超高移動度 GeH 電気二重層トランジスタの開発  
(今年度は公表を差し控える)

(3) 強いラシュバ型スピン軌道相互作用を持つ遷移金属酸化物の開発

もっとも単純な電子配置を持つ金属(d1 金属)である SrVO<sub>3</sub> について、その極薄膜化による金属絶縁体転移の観察を試みた。

SrVO<sub>3</sub> は強い電子間相互作用を持つ金属であるため、3次元ではよい金属だが2次元にすると絶縁体(モット絶縁体)になるとされてきた。実際、光電子分光では3 ML まで金属だが、2 ML になったところで急激に絶縁体になることが観察されてきた。一方、薄膜の研究では再現性が低いものの、7 ML を下回る付近から徐々に絶縁体的な挙動が現れ始め、4 ML 以下で絶縁体になることが報告されてきた。

本研究では電気二重層トランジスタによる室温付近の「その場」でのエッチングを行い、20 ML 程度の膜厚から1 ML ずつ厚さ制御を行い、金属絶縁体転移を観察した。その結果、3 ML まで低温で弱局在はおきるものの、モット絶縁体のような絶縁性は観察できないこと、2 ML で全く電気が流れなくなることを観察した。また、3 ML まで室温付近ではフェルミ液体的な挙動が観察された。さらに、低温での弱い絶縁的な挙動を解析したところ、乱れの強い金属で一般に観察される弱局在と電子相関によるものとしてよくフィッティングできること、磁気抵抗からは二次元金属として解析できることが分かった。

こうした二次元的な金属では強いラシュバ型スピン軌道相互作用が期待される。そこで、バルクでは存在しないが薄膜では報告されている SrNbO<sub>3</sub> の極薄膜について金属絶縁体転移とスピン軌道相互作用の測定を行った。その結果、10 nm 以下の極薄膜で初めて、金属から弱い絶縁層(乱れた金属)への移行し、さらに極薄膜にすることが絶縁体になる連続的な金属絶縁体転移を観察することができた。また、電子間相互作用を厚い膜から極薄膜まで評価することで、50 nm ほどの厚さでは三次元的だったものが、10 nm 程度では二次元的になるクロスオーバーが見出された。

さらに、低温、極薄膜での磁気抵抗を弱反局在のモデルでフィッティングしたところ、DP 型と呼ばれるスピン緩和機構が支配的であること、また膜厚を6 nm から4 nm に減少させ、絶縁性が強くなるとともにスピン散乱時間が急激に減少する、すなわち強いラシュバ型スピン軌道相互作用が生じていることを初めて見出した。また、ラシュバ型スピン軌道相互作用は SrIrO<sub>3</sub> などの従来の報告より大きく、SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> などヘテロ界面での報告に近い非常に大きいものであった。

さらに強いスピン軌道相互作用を期待して、新物質である SrTaO<sub>3</sub> を開発した。Ta 酸化物は V, Nb とくらべて5d 軌道のイオン化エネルギーが小さいため、大気中では5価が安定である。本研究では Ta 酸化物で金属相になると期待される、四価の Ta 酸化物を開発した。

(以下、今年度は公表を差し控える)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3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 Okuma Hikaru, Katayama Yumiko, Otomo Keisuke, Ueno Kazunori	4. 巻 105
2. 論文標題 Transport properties around the metal-insulator transition for SrVO <sub>3</sub> ultrathin films fabricated by electrochemical etching	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 045138-1 ~ 10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.045138	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 Katayama Yumiko, Ueno Kazunori	4. 巻 241
2. 論文標題 Strain modulated luminescence in (Ca,Sr)TiO <sub>3</sub> :Pr <sup>3+</sup> perovskite thin films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 118492 ~ 118492
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jlumin.2021.118492	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 Kondoh Yuhki, Takei Ryosuke, Okuda Tetsuji, Ueno Kazunori, Katayama Yumiko, Saiki Takuo, Sekino Wataru, Kajita Tomomasa, Katsufuji Takuro	4. 巻 104
2. 論文標題 Metal-insulator transition in Ba <sub>3</sub> -xSrxNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125128-1 ~ 8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.125128	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 Okuma Hikaru, Katayama Yumiko, Ueno Kazunori	4. 巻 8
2. 論文標題 Large Rashba parameter for 4d strongly correlated perovskite oxide SrNbO <sub>3</sub> ultrathin films	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 015001-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.8.015001	査読の有無 無
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 Sekino Wataru, Takei Ryosuke, Ito Satomi, Takei Haruki, Iwamoto Kenta, Katayama Yumiko, Ueno Kazunori, Kuwahara Hideki, Katsufuji Takuro	4. 巻 7
2. 論文標題 Charge transport, specific heat, and optical properties across the metal-insulation transition in Ba <sub>3</sub> RxNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 124404-1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.7.124404	査読の有無 無
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12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 片山 裕美子、大熊 光、門脇 福延、徳本 有紀、上野 和紀
2. 発表標題 SrTaO <sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の輸送特性
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大熊 光、片山 裕美子、上野 和紀
2. 発表標題 伝導性酸化物SrNbO <sub>3</sub> 極薄膜の巨大ラッシュバパラメータ
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 榊原 烈桜、片山 裕美子、小山 知弘、千葉 大地、上野 和紀
2. 発表標題 電界効果によるPt/CFOの強磁性に由来したAHEヒステリシスの変調
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 大輝、片山 裕美子、安武 裕輔、深津 晋、上野 和紀
2. 発表標題 高い正孔移動度を持つゲルマナン薄膜の輸送特性
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Leon Sakakibara, Yumiko Katayama, Tomohiro Koyama, Daichi Chiba, Kazunori Ueno
2. 発表標題 Ferromagnetic hysteresisloop induced by electric field-effect on Pt/CoFe 2 0 4
3. 学会等名 67th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiraku Okuma, Yumiko Katayama, Kazunori Ueno
2. 発表標題 Large Rashba spin-orbit-coupling for metallic oxide films
3. 学会等名 APS March Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大熊光, 片山裕美子, 上野和紀
2. 発表標題 4d強相関ペロブスカイト酸化物SrNbO <sub>3</sub> 極薄膜の磁気抵抗から得られた巨大ラシュバパラメーター
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 武井良介, 関野航, 岩本健汰, 片山裕美子, 上野和紀, 白崎巧, 桑原英樹, 勝藤拓郎
2. 発表標題 d-f結合系Ba3-xRxNb5015 (R=希土類) の物性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関野航, 岩本健汰, 武井良介, 伊藤聡見, 片山裕美子, 上野和紀, 勝藤拓郎
2. 発表標題 Ba3-xEuxNb5015における巨大磁気抵抗
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 濱本 杏果、片山 裕美子、小林 友輝、色摩 直樹、鍋島 冬樹、前田 京剛、上野 和紀
2. 発表標題 MTe2(M = Co, Ni)のエピタキシャル薄膜の輸送特性測定
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 NiTe2のエピタキシャル薄膜の輸送特性
2. 発表標題 濱本 杏果、片山 裕美子、上野 和紀
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大熊 光、片山 裕美子、榊原 烈桜、濱本 杏果、門脇 福延、上野 和紀
2. 発表標題 SrNbO <sub>3</sub> 極薄膜の金属絶縁体転移
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2021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
---------	---------