

令和元年5月23日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05983

研究課題名(和文)単純酸化物薄膜が創る複雑な構造・電子物性

研究課題名(英文)Complex structures and electronic phases in simple-oxide thin films

研究代表者

吉松 公平 (Yoshimatsu, Kohei)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：30711030

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では還元化型の単純チタン酸化物( $TiO_x$ ,  $x < 2$ )に着目し、パルスレーザー堆積法による薄膜合成と電子物性探索を行った。 $Ti_{203}$ ,  $\gamma$ - $Ti_{305}$ ,  $Ti_{407}$ 薄膜の合成に成功し、 $Ti_{203}$ ではエピタキシャル薄膜による絶縁相の安定化と巨大な異方性伝導を明らかにした。 $\gamma$ - $Ti_{305}$ と $Ti_{407}$ では薄膜超伝導を発見し、超伝導転移温度がそれぞれ7.1 Kと3.0 Kであることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化チタン系材料では、二酸化チタン( $TiO_2$ )が光触媒や顔料に应用されている。本研究は酸化チタン材料のさらなる応用目指し、電子物性に着目して研究を進めた。その結果、 $Ti_{203}$ の半導体的特性や $Ti_{305}$ ,  $Ti_{407}$ の超伝導特性を明らかにした。絶縁体的特性を持つ $TiO_2$ や金属Tiを含めると、酸化チタン系材料で絶縁体-半導体-金属-超伝導のすべての電子物性が発現することを見出した。すなわち、本研究により安全で安価な酸化チタン材料を用いた「酸化チタンエレクトロニクス」実現の可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：In this research, I focused on reduced simple titanates with their chemical formula of  $TiO_x$  ( $x < 2$ ). I grew their titanate films by using pulsed-laser deposition and investigated their electric properties. I succeeded in growth of  $Ti_{203}$ ,  $\gamma$ -type  $Ti_{305}$ , and  $Ti_{407}$  films. As for  $Ti_{203}$  films, I revealed that stable insulating phase and large anisotropy in conductivity due to thin film form. As for  $\gamma$ -type  $Ti_{305}$  and  $Ti_{407}$ , superconductivity appeared with their transition temperatures of 7.1 K and 3.0 K, respectively.

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 酸化チタン 超伝導 金属絶縁体転移

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属カチオンと酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) の二種類の元素で構成される単純酸化物は、組成の単純さに反して複雑な構造・物性を示す。特に、遷移金属カチオンがチタン(Ti)の場合には、Ti イオンが  $Ti^{3+}$  から  $Ti^{4+}$  の間で非整数価数を取りえるため、Ti:O 組成比に応じて多彩な結晶構造と電子物性を持つ[1]。代表者は、この単純チタン酸化物の結晶構造と電子物性の密接な関係性に着目し、薄膜合成研究を進めている。薄膜のエピタキシャル安定化を利用すると構造を制御でき、バルクでは発現しない新奇電子物性の開拓が期待される。

[1] H. Ueda *et al.*, "Strong carrier concentration dependence of pressure effect on bipolaronic transitions in Magnéli phase  $Ti_nO_{2n-1}$ " J. Phys. Soc. Jpn. 71, 1506 (2002).

### 2. 研究の目的

本研究では還元型の酸化チタン( $TiO_x$ ,  $x < 2$ )に着目し、エピタキシャル安定化を利用した薄膜合成と電子物性開拓を目的とする。低酸化数( $Ti^{2+}$ や  $Ti^{3+}$ )は熱力学的平衡では制御困難であり、速度論的平衡を活用して薄膜合成技術を確認する。特に基板や膜厚といった薄膜特有のパラメータを利用し、種々の還元型酸化チタン薄膜の合成手法を確認する。また合成した薄膜の電子物性を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1)パルスレーザ堆積法を用いた還元型酸化チタン薄膜の合成

還元型酸化チタン薄膜はパルスレーザ堆積法により合成を行った。パルスレーザ堆積法は非平衡性が強く、熱力学的平衡から外れた組成の薄膜を得ることができる。還元力を強めるため、酸化物合成にも関わらず不活性のアルゴンガスを導入し、残留ガスによる酸化を抑制した。また薄膜原料由来の酸素を抑えるため、原料ターゲットを  $TiO_2$  から  $Ti_2O_3$  へと還元して使用した。

#### (2)放射光 X 線回折を活用した酸化チタン薄膜の結晶構造同定

酸素組成に応じて様々な構造を取る酸化チタンの結晶相の同定に、高輝度高分解能な放射光 X 線回折を用いた。X 線回折測定は SPring-8 の BL15XU で行い、15 KeV (波長 0.826 Å) の硬 X 線を用いた。測定は全て室温で行なった。

#### (3)超伝導、金属絶縁体転移等の特異電子物性の探索

得られた薄膜の電子物性を抵抗率の温度依存性から明らかにした。低温測定は物理特性評価システム(カンタムデザイン社製 PPMS)を用いて行った。高温領域の測定には東陽テクニカ社の ResiTest を用いた。

### 4. 研究成果

#### 研究の主な成果

##### (1) $\gamma$ - $Ti_3O_5$ と $Ti_4O_7$ 薄膜の超伝導観測

酸化チタン的一种にマグネリ相と呼ばれる物質群がある。 $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n \geq 4$ ) の組成で表され、 $TiO_6$  八面体の一次元鎖を持つ特異な結晶構造を示す。このマグネリ相 Ti 酸化物は  $Ti^{3+}$ - $Ti^{3+}$  の二量体形成により、150 K 付近で金属絶縁体転移を示す[1]。これまで、バルク単結晶を用いて物性研究が行われているものの、マグネリ相の薄膜合成は報告されていない。そこで本研究ではマグネリ相 Ti 酸化物の薄膜合成とその電子物性探索を行った。

基板に *c* 面サファイアと  $(LaAlO_3)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O_3)_{0.7}$ (LSAT) を選択し、パルスレーザ堆積法を用いて薄膜を合成した。薄膜の結晶構造は Cu  $K\alpha_1$  X 線および SPring-8 の BL15XU を用いた放射光 X 線回折測定から明らかにした。*c* 面サファイア基板には  $\gamma$  型の  $Ti_3O_5$  薄膜が[2]、LSAT 基板上には  $Ti_4O_7$  薄膜が得られた。電気抵抗率の温度依存性から電子物性を明らかにした。

図 1(a)に LSAT 基板上に合成した  $Ti_4O_7$  薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。酸素分圧  $10^{-7}$  Torr で合成した薄膜では、150 K 付近でヒステリシスを伴う急激な抵抗変化が観測され、バルク体と同様の金属絶縁体転移を示した。対して Ar 雰囲気下で合成した薄膜では、抵抗変化が抑制され相転移が消失している。一方で極低温では抵抗が急激に低下し、超伝導の振る舞いが観測された。この極低温領域での抵抗率の振る舞いを詳しく調べるため、磁場を印加して測定した抵抗率の温度依存性を図 1(b)に示す。極低温ではゼロ抵抗が明瞭に観測され、無磁場下での超伝導転移温度(オンセット)は 3.0 K であった。磁場の印加により超伝導状態が不安定化して徐々に転移温度が低下し、 $\mu_0H = 7$  T では 1.9 K まで抵抗の落ちが観測されなかった。

$\gamma$ - $Ti_3O_5$  薄膜においても同様に極低温で超伝導が観測された。図 1(c)に  $\gamma$ - $Ti_3O_5$  薄膜の極低温領

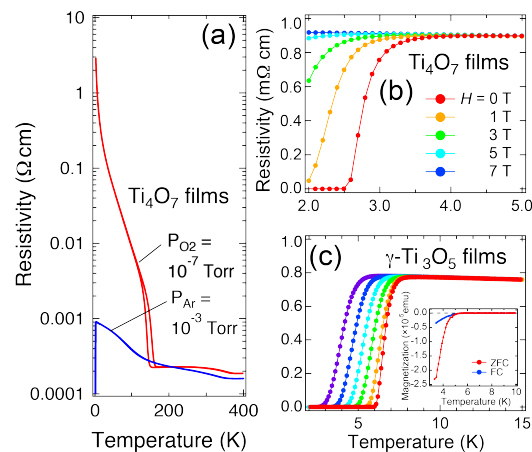


図 1. (a)  $Ti_4O_7$  薄膜の抵抗率の温度依存性。(b)  $Ti_4O_7$  薄膜の超伝導特性。(c)  $\gamma$ - $Ti_3O_5$  薄膜の超伝導特性。挿入図は磁化の温度依存性。

域の抵抗率の温度依存性を示す。ゼロ磁場下での超伝導転移温度は 7.1 K と、一種類のカチオンと酸化物イオンのみで構成される単純酸化物の中で最も高い転移温度を示した。 $\gamma$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  薄膜超伝導も磁場により不安定化し、 $\mu_0H = 9 \text{ T}$  では転移温度が 5.0 K まで低下した。さらに磁化の温度依存性からマイスナー効果も明瞭に観測され、バルク超伝導であることが示されている(図 1(c)挿入図)。

$\gamma$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  や  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  はバルク体では超伝導が報告されておらず、薄膜特有の現象の可能性が高い。 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  は超伝導の可能性が過去に理論的に予測されていた。Chakraverty によると、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  は強い電子格子相互作用によりポーラロンが形成される[3]。加えて絶縁相での  $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Ti}^{3+}$  二量体がいわゆるクーパーペアに対応することで、パイポーラロン超伝導が実現すると予測した。しかし  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  では電子格子相互作用が強すぎるため、極低温でも超伝導とはならず絶縁体のままである。エピタキシャル応力や酸素欠損により電子格子相互作用が小さくなり、パイポーラロン超伝導が実現したのではないかと考察される。

[2] S. -H. Hong *et al.*, “The structure of  $\gamma$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  at 297 K” *Acta Cryst B* 38, 2570 (1982).

[3] B. K. Chakraverty, “Possibility of insulator to superconductor phase transition” *J. Phys. Lett.* 40, 99 (1979).

## (2) $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 薄膜における巨大異方性伝導

コランダム型構造を持つ  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  は、およそ 450 K で温度幅の広い金属絶縁体転移を示す[4]。絶縁相では  $c$  軸方向に  $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Ti}^{3+}$  の二量体を形成し、 $c$  軸方向に格子が潰された結晶構造を持つ。すなわち、結晶構造(格子定数)と電子相転移が密接に関係しており、エピタキシャル薄膜による電子物性の変調が期待される。しかし  $\text{Ti}^{3+}$  の実現には強還元条件が要求され、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜の合成とその電子物性の報告はほとんどなされていない。そこで本研究では、パルスレーザー堆積法による還元型酸化チタン薄膜合成手法を用い、高品質な  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜合成とその電子物性観測を目的とした。

$\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜は同一の結晶構造を持つサファイア基板の上に合成した。結晶の異方性を考慮し、 $a$  面と  $c$  面のサファイア基板を選択した。図 2 に  $c$  面サファイア基板上に作製した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜の X 線回折パターンと表面形状像を示す。X 線回折パターンから  $c$  軸配向した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  に由来する薄膜ピークが観測され、ロッキングカーブ半値幅が  $0.05^\circ$  と非常に高品質な薄膜が得られた。表面形状像からは六方晶型に特有のスパイラル成長が観測され、この結果からも  $c$  軸配向した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  が得られているとわかる。 $a$  面サファイア基板にも同様に  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜を合成し、電気抵抗率の温度依存性を測定した。その結果を図 3 に示す。

$a$  面サファイア基板の薄膜では、 $c$  軸に平行な方向は垂直な方向と比較して絶縁相の抵抗率が 3 桁ほど高い大きな異方性伝導が観測された。これは薄膜とバルク試料のアスペクト比の違いによるものと考察される。すなわち、薄膜は特定の方位に伸びた形状をしているため、その方位の電気特性が強調されて観測される。また金属絶縁体転移温度が  $\sim 650 \text{ K}$  とバルク体と比較しておよそ 200 K ほど高く、薄膜形状による絶縁相の安定化が見られた。この絶縁相の安定化はエピタキシャル薄膜の効果と考えられる。 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  はコランダム型構造の  $c/a$  比により電子相が決定される[6]。基板に結晶格子が拘束されることで、室温の絶縁相がより高温側まで伸びたと考察できる。今後は温度変化で X 線回折測定を行い  $c/a$  比を実測することで、絶縁相安定のメカニズムが解明できると期待される。

[4] F. J. Morin, “Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature” *Phys. Rev. Lett.* 3, 34 (1959).

[5] M. Uchida *et al.*, “Charge dynamics in thermally and doping induced insulator-metal transitions of  $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ” *Phys. Rev. Lett.* 101, 066406 (2008).

[6] C. N. R. Rao *et al.*, “Crystallographic study of the transition in  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ” *Phys. Lett.* 27A 271 (1968).

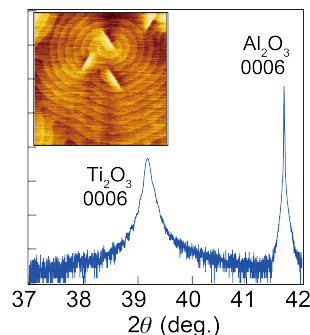


図 2.  $c$  面サファイア基板上に作製した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜の X 線回折パターンと表面形状像。

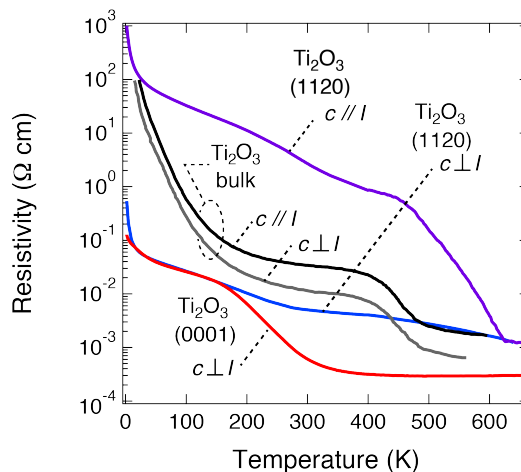


図 3.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜の抵抗率の温度依存性。バルク試料のデータは Ref. 5 から得た[5]。



### (3) ペロブスカイト Ti 酸化物薄膜の基板応力による金属絶縁体転移

ペロブスカイト型酸化物は  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [7]や  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [8]など基板応力により電気・磁気物性が変調可能である。これら酸化物は物性を担うフェルミ準位近傍の電子が  $3d e_g$  軌道に由来する。 $\text{BO}_6$  八面体中の  $e_g$  軌道は配位子の酸化物イオンに向けて伸びており、配位子場の影響を受けやすい。一方で、 $t_{2g}$  電子系は軌道の向きを考えると配位子場の影響を受けにくい。そのため、 $t_{2g}$  電子系の材料では基板応力による物性変調はほとんど報告されていない。本研究では  $t_{2g}$  電子系のペロブスカイト Ti 酸化物を選択し、エピタキシャル薄膜による電子物性変調を試みた。

ランタノイド系のペロブスカイト型酸化物 ( $\text{LnTiO}_3$ ,  $\text{Ln}$ ...ランタノイド元素)は  $\text{LaTiO}_3$  に代表される典型的なモット絶縁体である[9]。本研究ではランタノイド元素に La よりもイオン半径の小さな Sm を選択し、Sm サイトの半分を Ca に置換することでフィリング制御により金属状態を実現した。この  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$  をパルスレーザ堆積法により薄膜とし、 $\text{NdGaO}_3$  (NGO),  $\text{DyScO}_3$  (DSO) 基板上に合成することで基板応力による金属絶縁体転移の発現を試みた。

図 4 に  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$  薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。格子ミスマッチのほとんど無い  $\text{NdGaO}_3$  基板上に作製した薄膜では極低温まで金属伝導を示し、バルク同様の電子物性が得られた。一方で、大きなミスマッチにより引っ張り応力を印加した  $\text{DyScO}_3$  基板上の薄膜では、全温度領域で絶縁体的な挙動を示した。

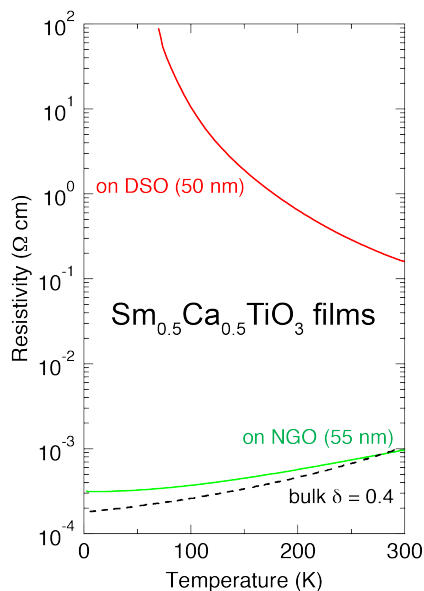


図 4.  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$  薄膜の抵抗率の温度依存性。

[7] Y. Konishi *et al.*, “Orbital-state-mediated phase-control of manganites” J. Phys. Soc. Jpn. 68, 3790 (1999).

[8] A. D. Rata *et al.*, “Strain-induced insulator state and giant gauge factor of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  films” Phys. Rev. Lett. 100, 076401 (2008).

[9] M. Mochizuki *et al.*, “Orbital physics in the perovskite Ti oxides” New J. Phys. 6, 154 (2004).

### 成果の位置付けとインパクト

本研究では還元型のチタン酸化物に着目し、薄膜形状による電子物性の変調を試みた。パルスレーザ堆積法を用いて低価数の様々なチタン酸化物薄膜の合成手法を確立した。酸化チタン系薄膜ではバルク体では報告されていない  $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$  や  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  の超伝導を見出した。 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  からは薄膜構造に由来する電気伝導の異方性と絶縁相の安定化を見出した。これら成果は酸化物薄膜特有の構造を活用した電子物性の開拓という観点で、薄膜表面界面物性の研究分野に貢献するものである。

### 今後の展望

$\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$  や  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  の超伝導については、その起源解明や転移温度の上昇を狙い研究を進めていく。 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  については、室温以上の金属絶縁体転移温度と転移に伴う大きな抵抗変化の観点で酸化物の相転移を用いた電子デバイスへと応用可能である。本研究を発展させ  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜を用いた酸化物エレクトロニクス研究へと繋げていく計画である。

### 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 26 件)

1. S. Sekiguchi, T. Shiraishi, K. Miura, C. Kawashima, K. Yoshimatsu, A. Ohtomo, H. Kamioka, and H. Takahashi, “High-pressure study for superconductivity in  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  film” J. Phys. Soc. Jpn. 88, 035001 (2019). DOI: 10.7566/JPSJ.88.035001 査読有
2. T. Soma, K. Yoshimatsu, K. Horiba, H. Kumigashira, and A. Ohtomo, “Electronic properties across metal-insulator transition in  $\beta$ -pyrochlore  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  epitaxial films” Phys. Rev. Mater. 2, 115003 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.115003 査読有
3. G. Shibata, K. Yoshimatsu, K. Ishigami, T. Harano, Y. Takahashi, S. Sakamoto, Y. Nonaka, T. Kadono, M. Furuse, S. Fuchino, M. Okano, J. Fujihira, A. Uchida, K. Watanabe, H. Fujihira, S. Fujihira, A. Tanaka, H. Kumigashira, T. Koide, and A. Fujimori, “Anisotropic charge distribution induced by spin polarization in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films by x-ray magnetic linear dichroism” J.

- Phys. Soc. Jpn. 87, 114713 (2018). DOI: 10.7566/JPSJ.87.114713 査読有
4. K. Yoshimatsu, H. Kurokawa, K. Horiba, H. Kumigashira, and A. Ohtomo, "Large anisotropy in conductivity of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films" *APL Mater.* 6, 101101 (2018). DOI: 10.1063/1.5050823 査読有
  5. R. Wakabayashi, M. Hattori, K. Yoshimatsu, K. Horiba, H. Kumigashira, and A. Ohtomo, "Band alignment at  $\beta$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) interface fabricated by pulsed-laser deposition" *Appl. Phys. Lett.* 112, 232103 (2018). DOI: 10.1063/1.5027005 査読有
  6. G. Shibata, M. Kitamura, M. Minohara, K. Yoshimatsu, T. Kadono, K. Ishigami, T. Harano, Y. Takahashi, S. Nakamoto, Y. Nonaka, K. Ikeda, Z. Chi, M. Furus, S. Luchino, M. Okano, J. Fujihira, A. Uchida, K. Watanabe, H. Fujihira, S. Fujihira, A. Tanaka, H. Kumigashira, T. Koide, and A. Fujimori, "Anisotropic spin-density distribution and magnetic anisotropy of strained La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films: Angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism" *npj Quantum Materials* 3, 3 (2018). DOI: 10.1038/s41535-018-0077-4 査読有
  7. R. Wakabayashi, K. Yoshimatsu, M. Hattori, and A. Ohtomo, "Epitaxial structure and electronic properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on MgO (100) substrates by pulsed-laser deposition" *Appl. Phys. Lett.* 111, 162101 (2017). DOI: 10.1063/1.4990779 査読有
  8. M. Kobayashi, K. Yoshimatsu, T. Mitsunashi, M. Kitamura, E. Sakai, R. Yukawa, M. Minohara, A. Fujimori, Koji Horiba, and Hiroshi Kumigashira, "Emergence of Quantum Critical Behavior in Metallic Quantum-Well States of Strongly Correlated Oxides" *Sci. Rep.* 7, 16621 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-16666-x 査読有
  9. K. Yoshimatsu, O. Sakata, and A. Ohtomo, "Superconductivity in Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and  $\gamma$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> films" *Sci. Rep.* 7, 12544 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-12815-4 査読有
  10. K. Yoshimatsu, H. Mashiko, N. Umezawa, K. Horiba, H. Kumigashira, and A. Ohtomo "Electronic Structures and Photoanodic Properties of Ilmenite-type *MTiO*<sub>3</sub> Epitaxial Films (*M* = Mn, Fe, Co, Ni)" *J. Phys. Chem. C* 121, 18717 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06076 査読有
  11. N. Nishiyama, H. Mashiko, K. Yoshimatsu, K. Horiba, H. Kumigashira, and A. Ohtomo, "Highly oriented epitaxial CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films on TiO<sub>2</sub> substrates grown by pulsed-laser deposition" *Thin Solid Films* 638, 406 (2017). DOI: 10.1016/j.tsf.2017.08.003 査読有
  12. H. Kurokawa, K. Yoshimatsu, O. Sakata, and A. Ohtomo, "Effects of phase fraction on superconductivity of low-valence eutectic titanate films" *J. Appl. Phys.* 122, 055302 (2017). DOI: 10.1063/1.4997443 査読有
  13. T. Oshima, R. Wakabayashi, M. Hattori, A. Hashiguchi, N. Kawano, K. Sasaki, T. Masui, A. Kuramata, S. Yamakoshi, K. Yoshimatsu, A. Ohtomo, T. Oishi, and M. Kasu, "Formation of indium tin oxide (ITO) ohmic contacts for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 1202B7 (2016). DOI: 10.7567/JJAP.55.1202B7 査読有
  14. K. Watarai, K. Yoshimatsu, K. Horiba, H. Kumigashira, O. Sakata, and A. Ohtomo, "Epitaxial synthesis and physical properties of double-perovskite oxide Sr<sub>2</sub>CoRuO<sub>6</sub> thin films" *J. Phys. Condens. Matter* 28, 436005 (2016). DOI: 10.1088/0953-8984/28/43/436005 査読有
  15. K. Yoshimatsu, T. Soma, and A. Ohtomo, "Insulator to metal transition of WO<sub>3</sub> epitaxial films induced by electrochemical Li-ion intercalation" *Appl. Phys. Express* 9, 075801 (2016). DOI: 10.7567/APEX.9.075802 査読有
  16. T. Soma, K. Yoshimatsu, and A. Ohtomo, "Epitaxial growth of hexagonal tungsten bronze Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> films in superconducting phase region exceeding bulk limit" *Appl. Phys. Express* 9, 075801 (2016). DOI: 10.7567/APEX.9.075801 査読有
  17. K. Nakamura, H. Mashiko, K. Yoshimatsu, and A. Ohtomo, "Impact of built-in potential across LaFeO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterojunctions on photocatalytic activity" *Appl. Phys. Lett.* 108, 2116505 (2016). DOI: 10.1063/1.4952736 査読有
  18. K. Yoshimatsu, H. Okabe, T. Oshima, S. Ueda, and A. Ohtomo, "Strain-induced metal-insulator transition in *t*<sub>2g</sub><sup>1</sup> electron system of Sm<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films" *Phys. Rev. B* 93, 195159 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.195159 査読有
  19. K. Horiba, M. Kitamura, K. Yoshimatsu, M. Minohara, E. Sakai, M. Kobayashi, A. Fujimori, and H. Kumigashira, "Isotropic Kink and Quasiparticle Excitations in the Three-Dimensional Perovskite Manganite La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>" *Phys. Rev. Lett.* 116, 076401 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.076401 査読有
  20. H. Mashiko, K. Yoshimatsu, T. Oshima, and A. Ohtomo, "Fabrication and Characterization of

Semiconductor Photoelectrodes with Orientation-Controlled  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films” J. Phys. Chem. C 120, 2724 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10838 査読有

他 6 件

〔学会発表〕(計 6 件)

1. K. Yoshimatsu, "Growth of group of IV hydride films using pulsed-laser deposition" The 4th Korea-Japan Joint Symposium on Hydrogen in Materials Day1-8 (2018) 2018/11/15-11/17 Buyeo, Korea. (Invited)
2. 吉松 公平, "酸化チタン系超伝導材料の創生と電子デバイス応用" ファインケミカルジャパン 2018 N-14 (2018). (招待講演)
3. K. Yoshimatsu, "Modulation of superconductivity in oxide films using Li-ion electrochemical reactions" BIT's 7th Annual World Congress of Nano Science & Technology 2017 Session:308 No.12, Fukuoka, Japan 2017/10/23-10/26. (Invited)
4. K. Yoshimatsu, "Epitaxial growth and physical properties of low-valence titanium oxide films" 2017 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) Day1-5 (2017), Jeju, Korea 2017/6/26-6/30. (Invited)
5. K. Yoshimatsu, "Modulation of superconductivity in oxide films using Li-ion electrochemical reactions" 2nd World Congress on Materials Science Day2-16 (2016), Abu Dhabi, UAE, 2016/11/28-11/30. (Invited)
6. 吉松 公平, "前周期遷移金属酸化物超伝導体の薄膜合成と制御" 第 4 回酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会 (2016). (招待講演)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 金属化合物結晶性膜及びその製法

発明者: 大友 明、吉松 公平、呉 東広平

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 2016-154759

出願年: 2016 年

国内外の別: 国内

〔その他〕

新聞掲載

1. 2017 年 10 月 13 日 「酸化チタンの新機能発見 安価な材料で超伝導実現」科学新聞 1 面
2. 2017 年 10 月 3 日 「酸化チタンで超電導 類縁化合物の薄膜を冷却」化学工業日報

雑誌掲載

1. 2017 年 11 月 30 日 「TIT observes SC in Thin Films of Titanium Oxide」 Superconductor Week Vol. 31 No. 10 Page 9 (2017).

プレスリリース

1. 2017 年 10 月 3 日 「酸化チタンの新機能を発見 - 薄膜形状での超伝導を実現 - 」(<https://www.titech.ac.jp/news/2017/039414.html>)

受賞

1. Poster Award "Superconductivity in higher titanium oxides" at 3rd Functional Oxide Thin Films for Advanced Energy and Information Technology Conference (2017).

## 6. 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名: 大友 明

ローマ字氏名: Akira OHTOMO

研究協力者氏名: 大島 孝仁

ローマ字氏名: Takayoshi OSHIMA

研究協力者氏名: 坂田 修身

ローマ字氏名: Osami SAKATA

研究協力者氏名: 組頭 広志

ローマ字氏名: Hiroshi KUMIGAHIRA

研究協力者氏名: 堀場 弘司

ローマ字氏名: Koji HORIBA

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。