

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03925

研究課題名(和文)電気化学的な電子状態変調による遷移金属酸化物薄膜超伝導体の創製

研究課題名(英文)Creation of new transition-metal oxide thin-film superconductors by electrochemical modulation of the electronic states

研究代表者

大友 明(Ohtomo, Akira)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：10344722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,000,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導体は、超低消費電力の輸送技術や超高感度センサーなどに広く応用されている。本研究では、超伝導体になることが期待されていたが構造が不安定なため合成できない遷移金属酸化物に着目し、薄膜化によって安定化することで期待通りの超伝導体を創り出した。また、リチウムイオン電池の原理を応用して電気化学的に超伝導体にキャリアを導入した結果、これまでに知られていなかった超伝導体の意外な性質を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、不安定な物質を薄膜化によって安定化することで電気化学的なキャリアドーピングを可能にしたことであり、その結果これまで分かっていなかった超伝導体の性質を詳しく調べることに成功した点である。具体的には、キャリアドーピングによって透明な超伝導体になる物質を発見した。これは世界初のp型透明超伝導体の実現につながった。室温で高い透明性と電気伝導性を併せ持つ優れた透明導電性酸化物を開発したという点で同物質の情報通信素子応用への道を拓いた。

研究成果の概要(英文)：Superconductors are widely applied to, for example, ultralow power-consumption transportation technology and ultrasensitive sensors. In this study, we focused on transition-metal oxides that are expected to become superconductors but cannot be synthesized due to their unstable structure, and created the superconductors as expected by stabilizing them in thin-film forms. In addition, as a result of introducing carriers into superconductors electrochemically by applying the principle of lithium-ion batteries, we have clarified the unexpected and unprecedented properties of superconductors.

研究分野：固体化学

キーワード：薄膜電子材料 エピタキシー 電気化学 超伝導材料・素子 トポケミカル反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜を用いた研究は、超伝導、強誘電性、磁性など酸化物の多彩な電子機能を活用した新デバイス開発と、原子レベルで制御されたヘテロ構造による精緻な物性研究へと進展してきた。近年では特に超伝導転移や金属-絶縁体転移を外場によって制御する研究が基礎・応用の両面から注目を集めている。研究代表者らは、バルクでは得られない準安定な結晶構造を薄膜で実現する合成手法を確立し、外場制御の効果が電気伝導性の顕著な変化として観測できる実験技術を開発してきた。しかしながら、開発した実験技術を用いて準安定構造が得られる条件の範囲はよく分かっていなかった。

その実験技術は、超伝導 LiTi_2O_4 薄膜の電気化学的な Li イオン挿入・脱離 (キャリアドープ制御) による超伝導-絶縁体間のスイッチングの研究を通じて開発し、酸化チタン薄膜における超伝導の発見につながった。酸化チタンで実証された威力を物質開発の新たな手法に結実するには、電気化学ドーピングを用いることで前周期遷移金属 (IV~VI 族) 酸化物の低原子価・準安定構造を形成し、新奇な超伝導相を発掘してその汎用性を実証することが必要と考えた。

2. 研究の目的

本研究では、エピタキシャル成長した遷移金属酸化物の電子状態を電気化学セル中でその場観測・解析し、新奇な超伝導体を創製することを目的とした。具体的には、電気化学セルの電極に薄膜を用い、電気化学的にアルカリイオンを挿入・脱離させたときの電気伝導度の変化から電子状態を解析した。これにより引き起こされる各種の電子相転移を元素横断的に調べ上げ、本手法を基軸に新奇な物質群を探索しそれらの機能性を明らかにすることを旨とした。本研究の発案につながるきっかけになった物質または本研究で対象とした物質群を図 1 にまとめる。

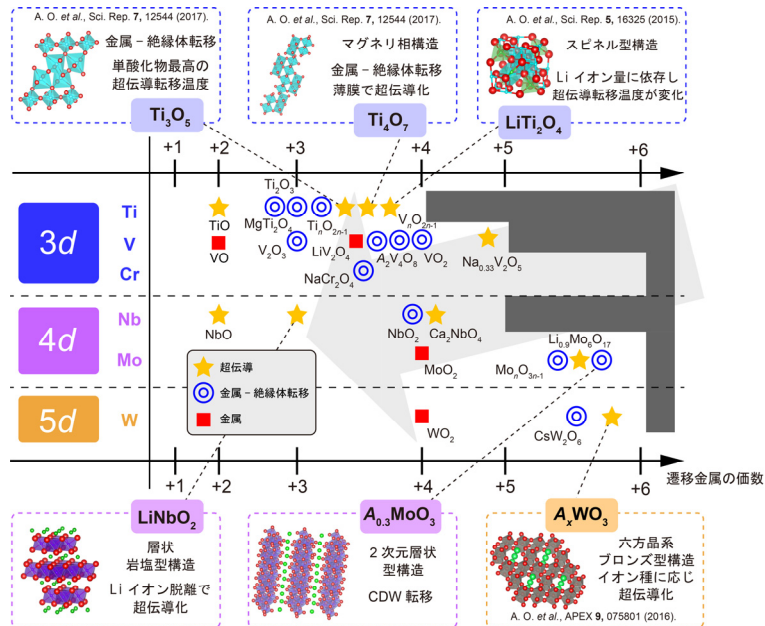


図 1 前周期遷移金属酸化物群の結晶構造と物性。バルクと薄膜における超伝導転移、金属-絶縁体転移の観測例。結晶構造を示した物質群は、研究代表者らが本研究テーマで取り組んだもの。

3. 研究の方法

本研究では、Ti, Nb, V, Cr, Mo などの前周期遷移金属酸化物群 (MO_x) とアルカリイオン A (Li, Na, K, Rb, Cs) を含む A_xMO_x 群の多様な結晶構造をエピタキシャル薄膜として安定化し、それらの薄膜に対して電気化学的なイオンの挿入・脱離を行った。これは基板の格子によって強要された準安定構造を保ちつつ、トポケミカル反応によりキャリアドープ制御を行うことに相当する。この手法は、ほぼすべての A_xMO_x に対して有効であったことから物質開発と物性開拓の両面で汎用性が高いことがわかった。スピネル型構造を有する LiTi_2O_4 に適用した結果を図 2 に示す。Li 組成を 1 ± 0.6 の範囲で変調し、臨界温度のピークがバルクに匹敵する 14 K の超伝導ドームを観測することに成功した。かつてバルク多結晶を用いて同様の実験が試みられたが、Li の拡散とともに増大する不均質性が外因的な要因となり、超伝導転移の緩慢化を観測することに留まっていた。このように基板で安定化した母構造と大きな表面積を有する薄膜形状だからこそ均質な制御が可能なのは特筆すべき利点であり、超伝導を含む電子相転移の本質的な理解につながると考えられる。

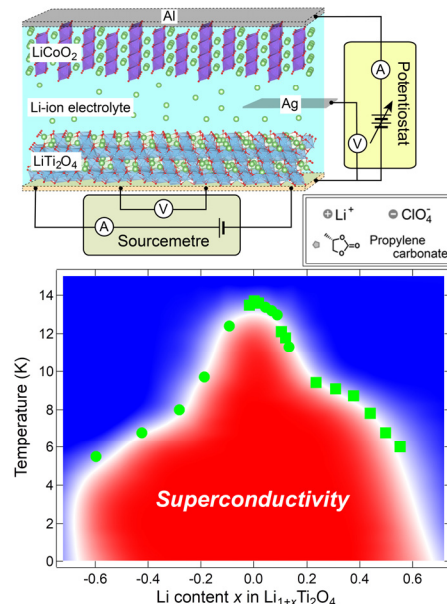


図 2 三極セルを用いたキャリアドープ制御で得られた $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ 薄膜の超伝導ドーム。

4. 研究成果

本研究の代表的な成果を以下に述べる。金属のように極めて多くのキャリアが存在するにもかかわらず高い透明性を示すというこれまでに知られていなかった超伝導体の意外な性質を明らかにした。これは世界初の *p* 型透明超伝導体の発見であり、室温で高い透明性と電気伝導性を併せ持つ優れた透明導電性酸化物を開発したという点で情報通信素子への応用が期待される。

透明性と電気伝導性を併せ持つ物質は透明導電体と呼ばれる。ガラスに代表されるように、透明な物質は基本的に電気を流さない絶縁体である。しかしある種の材料では電気が流れることが知られており、スマートフォンのタッチセンサーなどで酸化インジウムスズ (ITO) などが実用されている。しかしながら、実用水準の材料はすべて電子が流れる *n* 型であり、*n* 型とペアになって多様な電子回路を構成しうる *p* 型透明導電体は、*n* 型に比べて電気伝導性が低くまだ研究開発の段階に留まっていた。一方で、電気抵抗がゼロになるため究極の電気伝導性とよべる超伝導は、様々な物質で発現する。核磁気共鳴画像法 (MRI) や超伝導リニアで実用されている超伝導体は常温で金属であり、不透明である。これまで *p* 型透明超伝導体は見つかっていなかった。

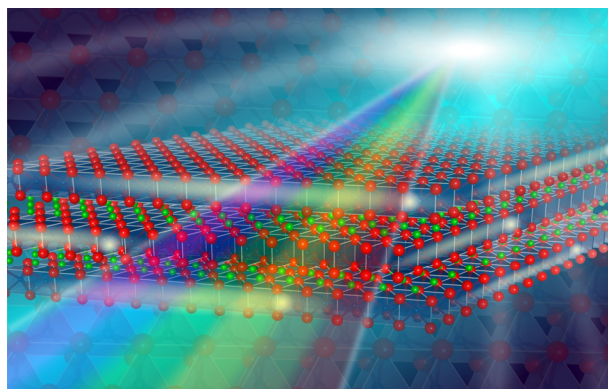


図3 層状 LiNbO₂ のイメージ図。ニオブ原子と酸素原子がつくる二次元層に起因して、超伝導体にもかかわらず高い可視光透明性を示す。

そこで研究代表者らは、*p* 型透明超伝導体の候補としてニオブ酸リチウム (LiNbO₂) に着目した (図3)。この物質は30年前から超伝導体であることがわかっていた。しかしながら、通常的手法では合成が困難であることから、超伝導の詳しい性質まではわかっていなかった。研究代表者らは、三段階合成法を開発し超伝導薄膜の合成に世界で初めて成功した (図4左)。最終段階である Step 3 では、ヨウ素溶液に薄膜を浸すだけで電子を引き抜くことができる化学反応を利用した。ヨウ素溶液はうがい薬などにも使われているが、その殺菌消毒効果は、物質から電子を奪う酸化反応そのものである。古くから知られるその効果と現代化学を融合することで、簡便でかつ精密な合成法を確立した。Step 3 はヨウ素酸化に代えて、電気化学的な Li イオンの脱挿入を用いてもよく、LiTi₂O₄ と同様に超伝導ドームを観測することに成功している。合成した薄膜の電気抵抗を測定すると、これまでに知られていた通り 4.2 K 以下で電気抵抗がゼロになり、超伝導体であることが確認された。一方で、ヨウ素溶液から取り出した薄膜の色は劇的に変化しており、可視光の平均透過率が 50% に達する高い透明性を示した (図4右)。従来の *p* 型酸化物透明導電体と常温における性能を比較すると、電気伝導性と透明性がともに

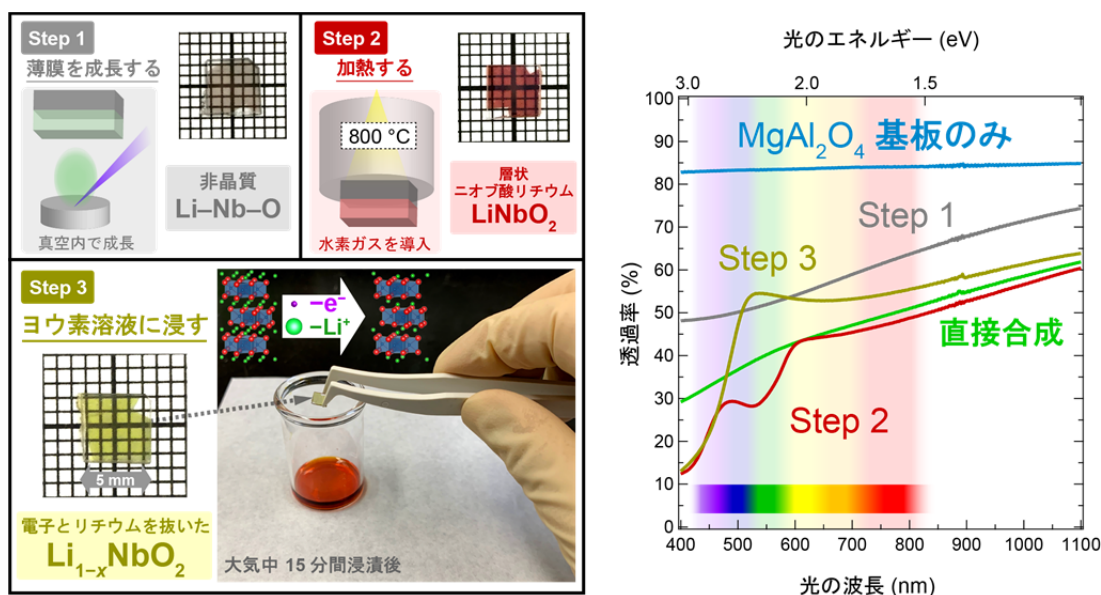


図4 三段階合成法の詳細と作製した薄膜の写真 (左)。各段階の透過スペクトル (右)。直接合成が不可能であった単結晶の LiNbO₂ が Step 2 で赤褐色の試料として得られる。ヨウ素溶液に浸し Li イオンとともに電子を引き抜くと (Step 3)、可視光の平均透過率が 50% まで増加した (基板の寄与を考慮すると 77%)。

優れていることが明らかになった (図 5)。さらにヨウ素溶液に浸して電気伝導性を上げると、従来の物質とは対照的に透明性が向上するという意外な結果が得られた。

研究代表者らは、詳細な物性測定と解析を行うことにより、物質内でニオブ原子と酸素原子が作る三角柱型の二次元層が重要な役割を果たしていることを見出した。この特殊な構造により、強相関電子と孤立したバンド構造というユニークな特徴が実現されていることがわかった。これらの電子状態が協奏することで近赤外と紫外領域の両方で高い透明性が実現されていた。さらに、ヨウ素溶液の酸化作用によってそれらの特徴がほどよく調整された結果、超伝導を発現しつつ可視光領域の透明性が向上したことを明らかにした (図 6)。

本研究で扱った LiNbO_2 は、二次元物質の構造や性質と密接に関係している。二次元物質は、グラフェンの発見 (2010 年ノーベル物理学賞) に始まり、近年ますます注目を集めている。三角柱型の二次元層構造をとる硫化モリブデンに代表される遷移金属ダイカルコゲナイドと呼ばれる物質群も二次元物質であり、現在世界中で研究が加速している。一方で、本研究で着目した LiNbO_2 は、層状銅酸化物における高温超伝導の発見 (1987 年ノーベル物理学賞) に続いて、1990 年に新しい層状酸化物超伝導体の一つとして見つかった。しかしながら、簡便な薄膜合成法がなかったため、これまで殆ど注目されてこなかった。 LiNbO_2 は、硫化モリブデンと同様に三角柱型の二次元層からなる唯一の酸化物である。本研究の成果は、 p 型透明超伝導体の発見や新しい薄膜合成法の開発だけに留まらない。図 5 に示すように常温における p 型伝導性と透明性を同時に高められる利点を明らかにした。今後さらなる性能の向上が期待される。また、図 6 に示すように高い透明性の起源を解明した。このことに基づいて材料設計を行うことは、さらなる高性能化や新機能の開拓につながると思われる。さらに、安価で環境に無害な酸化物で実用材料を開発することは、元素戦略の観点で社会貢献にもつながると考えられる。

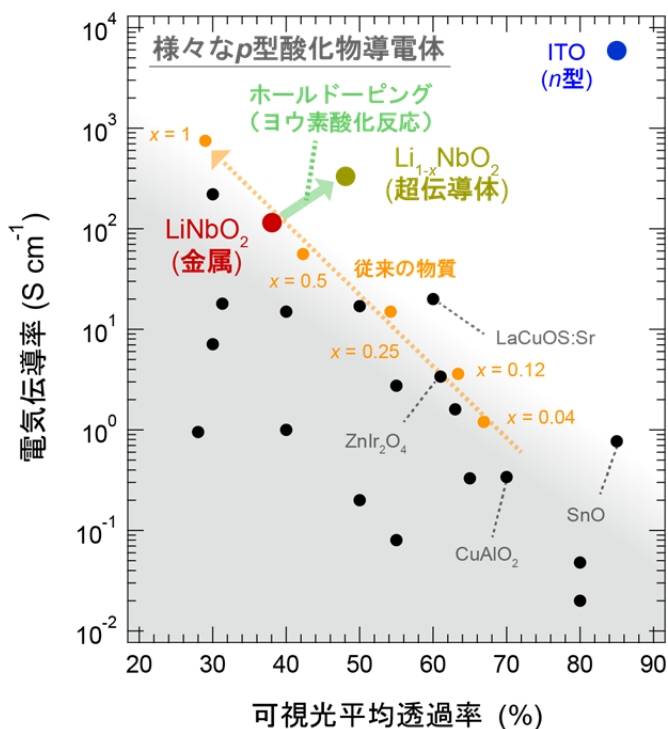


図 5 常温における様々な p 型酸化物透明導電体の性能。右上に行くほど性能が優れている。電気伝導性と透明性は相反する性能であり、従来の物質では電気伝導率を高めようとすると透明性が下がってしまう (朱色の矢印)。それとは対照的に、 LiNbO_2 は電気伝導率を上げると透明性も上がるという正の相関を示す (緑色の矢印)。

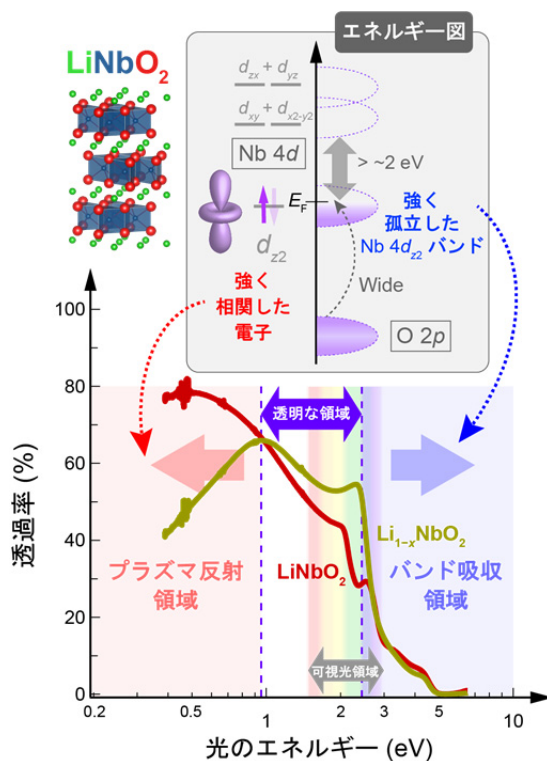


図 6 p 型透明伝導性の起源。三角柱型の二次元層に起因して強相関電子と孤立バンド構造が実現される。それぞれがプラズマ反射領域 (近赤外) とバンド吸収領域 (緑～青) のスペクトルを形づくる。透明なエネルギー領域が可視光領域と重なることで高い透明性につながる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Soma, K. Yoshimatsu, A. Ohtomo	4. 巻 6
2. 論文標題 p-type transparent superconductivity in a layered oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabb8570-1 - 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abb8570	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 T. Soma, T. Kobayashi, K. Yoshimatsu, A. Ohtomo	4. 巻 90
2. 論文標題 Superconducting dome underlying bipolaronic insulating state in charge-doped Ti407 epitaxial films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 023705-1 - 3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.023705	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 S. Sekiguchi, T. Shiraishi, K. Miura, C. Kawashima, K. Yoshimatsu, A. Ohtomo, H. Kamioka, H. Takahashi	4. 巻 88
2. 論文標題 High pressure study for superconductivity in Ti407 films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physics Society of Japan	6. 最初と最後の頁 035001-1 - 2
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.035001	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 T. Soma, K. Yoshimatsu, K. Horiba, H. Kumigashira, A. Ohtomo	4. 巻 2
2. 論文標題 Electronic properties across metal-insulator transition in -pyrochlore-type CsW207 epitaxial films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 115003-1 - 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.2.115003	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 K. Yoshimatsu, H. Kurokawa, K. Horiba, H. Kumigashira, A. Ohtomo	4. 巻 6
2. 論文標題 Large anisotropy in conductivity of Ti2O3 films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 101101-1 - 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5050823	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51件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 14件)

1. 発表者名 A. Ohtomo, T. Soma
2. 発表標題 A p-type transparent conducting oxide with 2D superconductivity
3. 学会等名 2021 Virtual MRS Spring Meeting & Exhibit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Yoshimatsu, H. Kurokawa, A. Ohtomo
2. 発表標題 Superconducting titanate films: epitaxial growth and distinction of crystal phases (Oral)
3. 学会等名 The 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19) (Colorado, USA) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Soma, K. Yoshimatsu, A. Ohtomo
2. 発表標題 Electrochemical Li-ion intercalation for control of electronic phases in transition-metal oxide epitaxial films (Poster)
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (Boston, USA) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Ohtomo, T. Soma, K. Yoshimatsu
2. 発表標題 Electrochemical reaction induced superconducting transitions in metal oxide films (Oral/Invited)
3. 学会等名 BIT's 8th Annual World Congress of Nano Science & Technology (Nano S&T-2018) (Potsdam, Germany) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Ohtomo
2. 発表標題 Thin-film synthesis of functional inorganic materials for energy and environmental issues (Oral)
3. 学会等名 Workshop on Novel functional materials for energy (1st Workshop on JSPS Core-to-Core Program) (Montreal, Canada) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京工業大学物質理工学院応用化学系大友研究室 http://www.ohtomo.apc.titech.ac.jp/ 電子を抜くと透明な超伝導体になる物質を発見 - 世界初のp型透明超伝導体を実現 https://www.titech.ac.jp/news/2020/047383.html</p>

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			
インド	Indian Institute of Technology Kanpur			