

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02026

研究課題名(和文) 低原子価・準安定構造を有する遷移金属酸化物の機能創発

研究課題名(英文) Emergent functions of transition-metal oxides with low valence and metastable structures

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) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導転移や金属-絶縁体転移は、従来の半導体集積回路では実現できない様々な機能性を電子回路にもたらす。近年、エピタキシャル薄膜を用いた超伝導転移や金属-絶縁体転移を外場によって制御する研究は、基礎・応用の両面から注目を集めている。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、新しい電子機能を創成するための基盤技術として確立することを目的とした。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手法とともに、外場によって直接組成を変調した効果が電気伝導性の顕著な変化として観測できる実験方法を確立した。

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プ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特異な電気伝導性を詳しく調べ、その起源を明らかにすることに成功したことである。本研究において電気化学的なキャリアドープに用いた素子構造は、リチウムイオン二次電池の基本構造と同じである。電気化学ドープへの耐性が高いことが判明した物質群を電池材料として利用することは、電池寿命の改善にもつながる。したがって、本研究の社会的意義は、物性測定ツールを開発したことだけでなく、エネルギー貯蔵技術の発展に貢献する実験システムを開発したことである。

研究成果の概要(英文)：The superconductivity and metal-insulator transitions provide electronic circuits with various functionalities that cannot be realized in conventional semiconductor integrated circuits. In recent years, research on controlling the superconductivity and metal-insulator transitions in epitaxial thin films by means of external fields has attracted much attention from both fundamental and applied perspectives. In this study, we aim at observing and analyzing the electronic states of epitaxially grown transition-metal oxides in-situ in an electrochemical cell, and to establish this configuration as a fundamental technology for the creation of new electronic functions. We have established a method to realize a metastable crystal structure in thin films, which cannot be obtained in bulk, as well as an experimental method to observe the effect of direct composition modulation by an external field as a significant change in electrical conductivity.

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

## 1. 研究開始当初の背景

超伝導、強誘電性、強磁性など多彩な電子物性を示す遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜を用いた研究は、原子レベルで制御された積層構造における精緻な物性測定や多彩な電子物性を機能として活かすためのデバイス開発へと展開されてきた。研究代表者らは、バルクとして安定に存在しない結晶構造や電子状態を薄膜で実現する合成手法を確立し、電気化学反応によるキャリアドーピング（電気化学ドーピング）を用いて、超伝導 - 絶縁体間をスイッチングできるデバイスの開発や新物性の探索を進めてきた。しかしながら、薄膜として実現できる準安定な構造において、電気化学ドーピングが適用できる条件の範囲は明らかにされていなかった。特に  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  は、同じ結晶構造をとり、Ti と V は周期表で隣り合う元素であることから、結晶化学的には互いに似た性質を示すと予想される。ところが、両者は全く異なるキャリアドーピングへの耐性を示す。前者は超伝導体であり、超伝導 - 絶縁体間をスイッチングできるデバイスに適用できるなど、電気化学ドーピングへの耐性は極めて高いことが明らかになっている。一方、後者は重い電子系と呼ばれる物質群に属し（後述）、バルクにおいてはキャリアドーピングへの耐性が極めて低いことが明らかになっている。つまりリチウム組成が定比から逸脱した  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_4$  は、その組成ずれ  $x$  とともに急激に結晶性が低下し、結晶性が低下した途端に重い電子系としてふるまいが消失することが知られている。そのため、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  のエピタキシャル薄膜に対して結晶性が低下することなく広範囲な電気化学ドーピングを実現できれば、強相関電子系のデバイス開発や物性探索に本手法の有用性を明らかにすることができると考えた。

## 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結晶構造や電子状態を電気化学セル中でその場計測・解析し、バルクでは実現不可能な電気化学ドーピング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  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  をはじめとする薄膜を用い、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することを目的とした。また、X線回折法によるその場計測によって電気化学ドーピングへの耐性を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

上記の観点から研究代表者らは、電気化学セルを電界効果トランジスタのように機能化し、それを電気化学トランジスタとして利用することで強相関電子系の物質科学研究を進めてきた。誘電体を用いる電界効果に比べて2桁以上高いキャリア量をドーピングできることは、強相関電子系の電子状態を制御する上で最大の魅力である。均一なドーピングはリチウムイオンの拡散距離に制限されるので、チャンネル領域は電解質から十分に近い必要がある。そこで電気化学的に不活性な基板上に作製した薄膜をチャンネルとし、その表面を電解質で覆う構造を用いた（図1）。この構造は、電解質との界面に形成される電気二重層を帯電した誘電体の代わりに用いる、電気二重層トランジスタと基本的に同じである。しかし、電気化学トランジスタではチャンネルの酸化還元反応を抑制せずにむしろ積極的に利用する。つまり、電気化学平衡の下でリチウム組成を広範囲に調整し、チャンネルの抵抗率を組成に対して連続的に測定できるように作られたものである。また、電界効果を用いる構造では表面近傍がチャンネルとなるのに対して、本構造では表面から数十～数百 nm の深さまでの薄膜全体がいわばバルク的なチャンネルとなる。

## 4. 研究成果

重い電子系と  $f$  電子系は大同小異であり、 $f$  電子系に属するランタノイド・アクチノイド化合物に特有と思われていた電気伝導性が  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  でも発見されたことは、30年近く経った今日でも注目を集めている。 $f$  電子系の電気伝導性は、遍歴電子があたかもその質量を何十倍にも重くしたようにふるまう描像で説明されている。 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  は、そのように「極めつき」の強相関金属の中でも稀有な物質と言える。重い電子挙動の起源として  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$  の混合原子価状態（ $d$  電子数が 1.5）や三角格子スピン系のフラストレーションが提案されているが、未解明な点が多く残されている。結晶成長法や不純物ドーピングの効果についてわかっていることは、他の  $3d$  遷移金属酸化物に比べて極端に少ない。重い電子挙動が観測されるのは、極低温まで金属伝導を示す良質な単結晶に限られ、キャリアドーピングの効果は多結晶試料でしか調べられていない。したがって、キャリアドーピングによる重い電子挙動の変調については何も明らかになっていなかった。

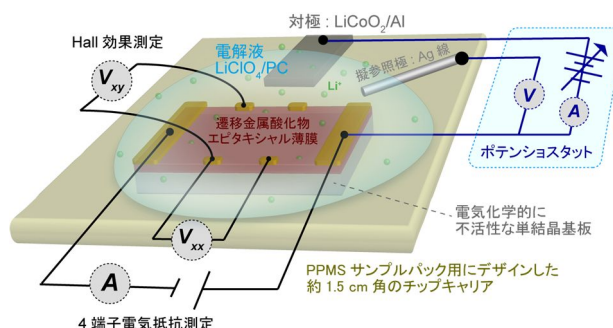


図1 電気化学トランジスタとして動作する電気化学セルの模式図。薄膜が作用極、 $\text{LiCoO}_2$  で被覆されたアルミ箔が対極、銀線が擬参照極としてはたらく。ポテンショスタットで制御された電気化学平衡下の薄膜の抵抗率を四端子法で測定する。

研究代表者らは、パルスレーザー堆積法を用いて合成条件を最適化し、バルク単結晶と同様な重い電子系挙動を示す高品質なエピタキシャル薄膜の作製に成功した。図2に示すように、抵抗率 $\rho$ は20 K以下で急激に減少し、2 K以下ではフェルミ液体理論に基づく次式に従うように変化した。

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2$$

$\rho_0$ は0 Kにおける外挿値である。係数Aはキャリアの有効質量の2乗に比例し、物質に固有な電子相関の強さを測る目安となる。図1に示す電気化学セルを用いて高品質なエピタキシャル薄膜にリチウムイオンを挿入して電気化学ドーピングすると、元来重い電子がさらに重くなり、上式を用いて算出された係数Aは、 $x=0.5$ で倍以上に増加した。さらに電子ドーピングすると $\text{Li}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_4$ はモット絶縁体に転移し、重い電子系挙動は消失した。このモット転移は可逆的であるが、転移をまったく組成範囲で $\text{V}_2\text{O}_4$ の格子骨格を維持した新たな相が見つかった。この相転移は、挿入されたリチウムの占有サイトが $x$ の増加とともに四面体間隙から八面体間隙に移り変わり、加えて元から四面体間隙を占めていたものも八面体間隙に移ることで誘起されると考えられる。実際に、X線回折法によるその場観察では、モット転移と同様に格子定数や相分率が系統的に変化する様子が確認された。厚さが50 nmの薄膜では $x \sim 0.5$ まで構造相転移はみられなかったが、それよりも厚くするとリチウムイオン挿入開始直後から相転移が始まることがわかった。このように占有サイト選択律が膜厚で変わることは、エピタキシャル薄膜ならではのふるまいである。

上記の結果から導かれる結論は、Vの原子価に大きな摂動を与えても重い電子挙動は堅牢であるから、 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ の混合原子価状態は重い電子挙動の起源から除外されるということである。したがって、フラストレーションが関わる起源が有望である。翻って、これほど多数の遍歴電子が重い電子としてふるまう協力現象を、連続的かつ可逆的に変調できることは特筆に値する。さらにいえば、成熟した遷移金属酸化物のエピタキシー技術を活かして、重い電子系の界面や超格子構造を対象とした研究への展開が期待される。

本研究によって、遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜が示す電気化学ドーピングへの高い耐性が明らかになった。本研究の学術的な意義を示すために、物質横断的に俯瞰することには意味がある。過去の課題研究で扱った物質を含めて結晶構造、金属の形式酸化数、および $d$ 電子数を図3にまとめる。NiとRhを除くと、いずれも族酸化数( $d$ 電子数が0)あるいは低原子価状態( $d$ 電子数が1~2)をとる前周期遷移金属の酸化物である。いずれもパルスレーザー堆積法を用いて電気化学的に不活性な

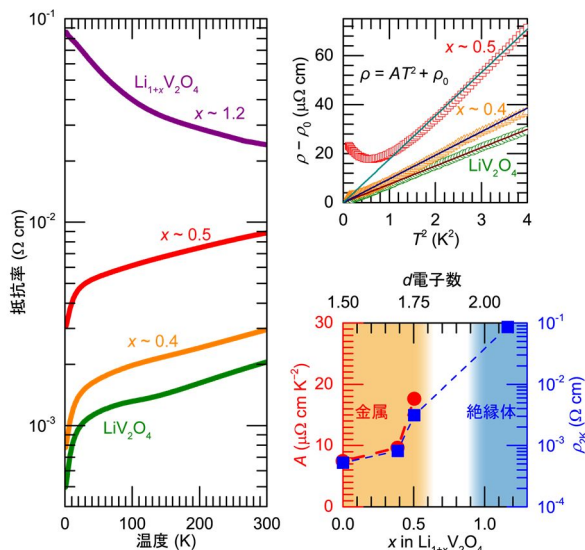


図2 重い電子系 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_4$ 薄膜の電気化学的な電子状態の変調。(左) キャリア誘起によるモット転移。(右) フェルミ液体挙動のリチウム組成依存性。

リチウムの占有サイトが $x$ の増加とともに四面体間隙から八面体間隙に移り変わり、加えて元から四面体間隙を占めていたものも八面体間隙に移ることで誘起されると考えられる。実際に、X線回折法によるその場観察では、モット転移と同様に格子定数や相分率が系統的に変化する様子が確認された。厚さが50 nmの薄膜では $x \sim 0.5$ まで構造相転移はみられなかったが、それよりも厚くするとリチウムイオン挿入開始直後から相転移が始まることがわかった。このように占有サイト選択律が膜厚で変わることは、エピタキシャル薄膜ならではのふるまいである。

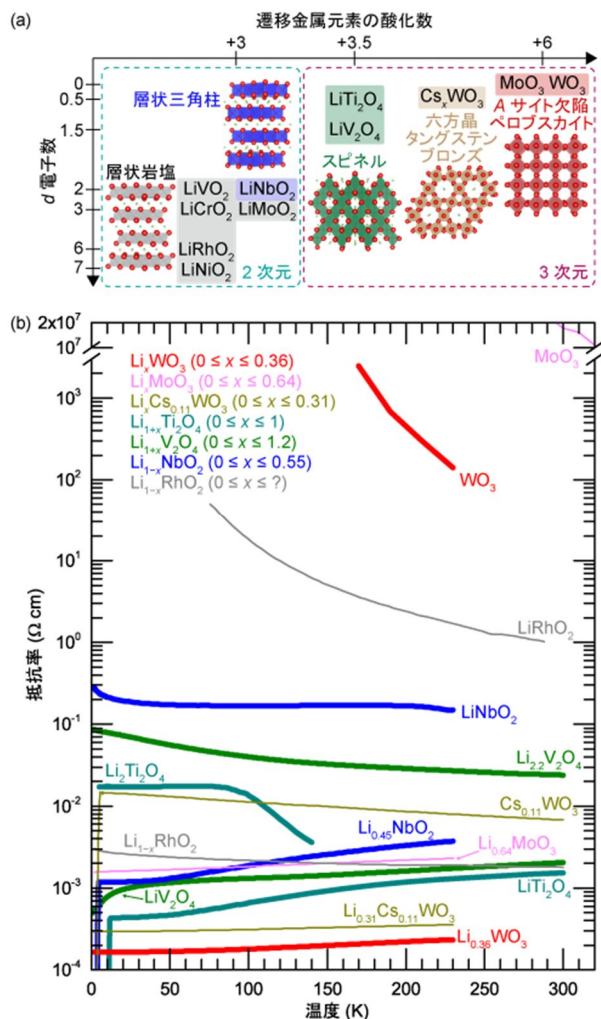


図3 これまでに扱った遷移金属酸化物の(a) 結晶構造と(b) エピタキシャル薄膜における抵抗率のリチウム組成・温度依存性。



単結晶基板上へのエピタキシャル成長させたものである。バルク体と同様な物性を実現するためには、薄膜中のリチウム組成を調整することが鍵となる。低原子価状態である遷移金属ほど2次元構造をとりやすく強い還元条件を要することから、合成の難度が高まる傾向がある。例えば、層状岩塩型構造をとる  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{NbO}_6$  八面体が層状三角柱構造をとる  $\text{LiNbO}_2$  は、薄膜中のリチウム組成がわずかにずれても異相が生成するため、直接合成ではまず得られない。研究代表者らは、多段階の合成ルートを確認することでこの問題を克服してきた。リチウム組成を調整した非晶質の薄膜を前駆体とした反応性固相エピタキシーやソフト化学的な溶液処理が有効である。一方で、スピネル型構造をとる  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  は、直接合成が可能な系ある。

6族のMoとWの酸化物は、Aサイトが空格子点のペロブスカイト型構造 ( $\text{ReO}_3$  型構造) とみなせる3次元骨格を有し、エピタキシャル成長が容易な系である。Aサイトにアルカリ金属を取り込みやすく電気化学ドーピングがしやすい。*d*電子数の増加とともに多段階的に構造相転移するのもMoとWの酸化物の特徴である。これらの母物質の薄膜(厚さ数十~数百nm)にリチウムイオンを脱挿入し電気化学ドーピングすると、抵抗率が連続的に変化する。リチウム組成の制御範囲、すなわち抵抗率の最大変化幅を温度に対してプロットすると、各系の伝導特性を元素横断的に俯瞰できる。 $\text{MoO}_3$  や  $\text{WO}_3$  の抵抗率変化は、金属絶縁体転移を挟んで実に6~9桁に及ぶ。歪んだ  $\text{ReO}_3$  型構造をとる母物質はバンド絶縁体であり、リチウム組成の増加とともに電気伝導率は急激に増大する。

超伝導転移を示す  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  は結晶学的に興味深い系であり、リチウムイオンの脱挿入に有利な1次元の空格子鎖を有する。空格子鎖の一部を占める大きなセシウムイオンは、電子ドナーであるとともに  $\text{WO}_3$  の格子骨格の大きさを調整する働きをする。バルク体では、セシウム組成の減少とともに鎖方向の格子定数は減少し、超伝導の臨界温度は  $x \approx 0.2$  において7Kに漸近する。さらにセシウム組成を減少させると、六方晶系タングステンブロンズ構造を保てなくなり常伝導体化する。六方晶系タングステンブロンズ構造の  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  薄膜では、超伝導の臨界温度は格子定数にのみ依存し、 $x=0.11$  で格子定数は最小になり最大 (~6K) に達する。本物質にリチウムイオンを挿入すると、2Kまでは超伝導転移を示さなくなることから、リチウムイオン挿入は電子系の制御だけではなく結晶格子の拡大に伴う格子系の制御にも積極的に利用できる。実際にMoとWの酸化物がとる特殊な構造では、添加されたアルカリ金属の組成が同じでも元素が異なるとその強い格子系の応答から電子状態が全く異なることが知られている。以上のように、リチウムイオンの脱挿入は電子系だけでなく格子系の制御にも応用できる。

以上でまとめたように、電気化学ドーピングはさまざまな遷移金属酸化物へのキャリアドーピングに適用できる。実は、図1の電気化学セルの構造は、リチウムイオン二次電池の基本構造に他ならない。電気化学ドーピングへの耐性が高い遷移金属酸化物を利用することは、電池寿命の改善にもつながる。したがって、本研究の意義は、物性測定ツールを開発しただけに留まらないと言える。

## 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 3件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Akira Ohtomo, Takuto Soma, Kohei Yoshimatsu	4. 巻 2022
2. 論文標題 Electrochemical modulation of electronic states in strongly correlated transition-metal oxides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JSAP Review	6. 最初と最後の頁 220202-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/jsaprev.220202	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 大友 明, 相馬 拓人	4. 巻 91
2. 論文標題 強相関遷移金属酸化物の電気化学的な電子状態の変調	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 340 ~ 345
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.91.6_340	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 Shuxin Zhang, Tatsuya Yajima, Takuto Soma, Akira Ohtomo	4. 巻 15
2. 論文標題 Epitaxial growth of MoO <sub>3</sub> polymorphs and impacts of Li-ion electrochemical reactions on their structural and electronic properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 055505-1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac6aae	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 該当する
1. 著者名 T. Yajima, T. Soma, K. Yoshimatsu, N. Kurita, M. Watanabe, A. Ohtomo	4. 巻 104
2. 論文標題 Heavy-fermion metallic state and Mott transition induced by Li-ion intercalation in LiV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> epitaxial films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 245104-1 - 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.245104	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 105
2. 論文標題 Two-dimensional superconductivity in single-band correlated 2H-type NbO <sub>2</sub> layers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 104504-1 - 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.104504	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38件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Akira Ohtomo, Tatsuya Yajima, Zhang Shuxin, Takuto Soma
2. 発表標題 Electrochemical modulation of electronic states in strongly correlated transition-metal oxides
3. 学会等名 28th International Workshop on Oxide Electronics (iWOE28) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Zhang Shuxin, Takuto Soma, Akira Ohtomo
2. 発表標題 Heteroepitaxial growth of molybdenum bronzes for exploring dimensionality- and composition-controlled electronic properties
3. 学会等名 The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大友 明
2. 発表標題 強相関遷移金属酸化物の電気化学的な電子状態の変調 ~ Go Greenな酸化還元反応場を設計し強相関電子のふるまいを探る ~
3. 学会等名 応用物理学会JSAP Review創刊記念VRシンポジウム「グリーントランスフォーメーションを加速するJSAP Review」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相馬 拓人, 大友 明
2. 発表標題 A p-type transparent conducting oxide with 2D superconductivity
3. 学会等名 MRS Spring 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢島 達也, 相馬 拓人, 大友 明
2. 発表標題 LiV2O4エピタキシャル薄膜へのLiイオン挿入とその場構造解析
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢島 達也, 相馬 拓人, 大友 明
2. 発表標題 Electrical conductivity of LiNiO2 films with two-dimensional NiO2 layers
3. 学会等名 MRM 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢島 達也, 張 書馨, 佐藤 礼, 相馬 拓人, 大友 明
2. 発表標題 Li イオン脱挿入による強相関電子系遷移金属酸化物薄膜の物性変調
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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/>  
「人工格子が切り拓く酸化物エレクトロニクス」大友明研究室 - 物質理工学院  
<https://www.youtube.com/watch?v=HJUKErtQSW4>  
Oxide electronics opened up by artificial lattices  
<https://www.youtube.com/watch?v=-UOLUpCi3Uc>

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
---------	---------