

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月10日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2012

課題番号：23686002

研究課題名（和文）d電子系透明導電体・材料設計指針の再構築

研究課題名（英文）Restructuring materials design principles of d-electron based transparent conducting oxide

研究代表者：

一杉 太郎 (HITOSUGI TARO)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：90372416

研究成果の概要（和文）：

d電子系透明導電体・材料設計指針の再構築

透明導電膜のメカニズムを原子スケールで理解するための土台作りと、新規透明導電体の探索を行った。前者に関しては、走査型トンネル顕微鏡を用いて SrTiO₃ 基板、および、酸化物薄膜の電子状態の評価を行った。そして、後者に関しては、我々が見いだした LiTi₂O₄ 透明超伝導体について、そのメカニズムの検討を行った。

研究成果の概要（英文）：

Restructuring materials design principles of d-electron based transparent conducting oxide

We have performed two studies: atomic-scale investigation of the electronic structure of oxide thin films and development of a new transparent conductor. For the former, we revealed electronic structures and atomic arrangement of oxide thin films and SrTiO₃ substrate. The latter study consists of unveiling the mechanism of transparent superconductivity found in LiTi₂O₄.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	13,800,000	4,140,000	17,940,000
2012年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
年度			
年度			
年度			
総計	19,500,000	5,850,000	25,350,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：セラミックス

応用物性・結晶工学

1. 研究開始当初の背景

報告者は、グリーン・イノベーション、あるいは、元素戦略という観点から、In を用いない TiO₂ 透明導電材料開発、および、それ

を用いた太陽電池や白色発光ダイオードの高効率化に関する研究を行ってきた[一杉, 応用物理学会誌(2008)、一杉, 化学(2007)]。

さらに、その透明導電メカニズムから独自に導き出した材料設計指針に基づき物質探索

を行ったところ、 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ が透明導電性を示すことを見いだした[大沢, 一杉他, J. Phys. Chem. C(2011)]。これら一連の取り組みにより、遷移金属酸化物を母物質とした、“d 電子系透明導電体” という材料カテゴリーの創出に成功した。

しかし、d 電子系透明導電体の微視的メカニズムの解明は始まったばかりである。Nb ドープ TiO_2 透明導電体の透明導電メカニズムには、欠陥が大きな役割を果たしていると第一原理計算から推測されるが [Kamisaka, Hitosugi *et al.*, J. Chem. Phys. (2009); Kamisaka *et al.*, J. Mater. Sci. (2012)], 薄膜内の欠陥やその電子状態(価数や電荷分布)、固体内の電子状態分布など、原子レベル空間分解能での実験的証拠は何も得られていないのが実情である。

今後、メカニズムを解明し、更なる新規透明導電体を開拓するのに当たって、以下二点の確固たる研究を推進することが必要である。

1. 酸化物薄膜の電子状態を原子レベル空間分解能で評価する
2. 透明導電性を示す物質の探索

前者に関しては、透明導電性の理解に取り組むのみならず、様々な機能性酸化物薄膜物性研究に展開することが可能である。酸化物薄膜物性の理解には、Dagotto が述べるように [Science (2005)], ナノメートルスケールでの電子状態の不均一性が鍵を握っている。そのような観点で、原子レベルでの局所電子状態評価に成功しているのは、高温超伝導体と Ru 酸化物のみである (Davis ら, Science, Nature 多数)。これらは劈開が可能な酸化物に限定されており、物質バラエティの広がりが無いということが閉塞感を生んでいることは否めない。そこで、近年、急速に発展しつつある酸化物エピタキシャル薄膜作製技術を活用し、機能性酸化物薄膜の電子状態評価を原子レベルで行うことが、酸化物の物性理解につながると期待される。しかし、実験設備構築の難しさから、極低温下での原子レベル電子状態評価は、これまで行われなかった。

一方、後者に関しては、いくつかの物質に

ついて共通な事象を抽出し、普遍的な原理を確立するという点で極めて重要である。 TiO_2 の周辺物質において、遷移金属酸化物をベースとする新規透明導電体を探索することが必要となる。

2. 研究の目的

以上を鑑み、本研究では、透明導電・遷移金属酸化物(d 電子系透明導電体)薄膜の微視的状态の理解と新規透明導電体の開発に向けて、以下の研究を行った。

1. 走査型トンネル顕微鏡/スペクトロスコピー (STM/STS) を活用し、遷移金属酸化物の電子状態を、原子スケールで明らかにする。
2. 地球上に豊富な遷移金属を用いた新規透明導電体探索を行う。In を用いない、すなわち、Critical Materials を用いないという意味で、元素戦略にも合致する研究である。

本研究では、この二点を通じ、新規透明導電体開発に向けた、材料設計指針の再構築を目指した。

実際に研究をはじめると、 SrTiO_3 基板が薄膜成長に大きく影響を及ぼすことがわかり、研究の方向性を模索しながら、実験を進めた。2 年間の研究成果として、具体的な報告内容を、以下の 3 つ(1-3)に集中する。

(1) SrTiO_3 基板の原子レベル分解能での局所状態密度評価

酸化物薄膜成長用基板として用いられている SrTiO_3 表面は、成膜直前の状態では、原子レベルでの秩序構造を有しないことを明らかにした。したがって、本研究では、まず、 $\text{SrTiO}_3-(\sqrt{13}\times\sqrt{13})-R33.7^\circ$ 再構成基板表面の構造と局所状態密度評価を行った。そして、この基板を用いて成膜を進め、原子レベルで酸化物薄膜成

長状態を明らかにした。

(2) LaAlO₃/SrTiO₃ヘテロ構造のSTM観察

この界面は高い移動度を有する電子系が発現することで有名な系である [Ohtomo, Nature (2004)]。また、酸化物薄膜成長のモデルケースとして、最も成長状態や成長条件が研究されている。しかし、原子レベルでの成長状態の解明は手をつけられていない。そこで、この薄膜成長の初期過程を明らかにした。

この研究から酸化物薄膜のSTM/STS測定ができ、透明導電体への展開が期待される。

(3) LiTi₂O₄の“透明”超伝導”現象のメカニズムに関する研究

LiTi₂O₄が透明導電性を有することを明らかにした。そこで、このメカニズムの理解を試みた。

3. 研究の方法

本研究を遂行するためには、実験内容に合致した実験装置を使用する必要があった。そこで、報告者が開発を続けてきたSTM-薄膜作製装置複合システムを活用した [Iwaya *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (2011); 一杉, 走査トンネル顕微鏡(岩波書店)]。この実験装置は、パルスレーザー堆積(PLD)法による酸化物薄膜を作製した後、大気に暴露することなく極低温-強磁場環境下でSTM/STS測定が可能となるシステムであり、世界に唯一の装置である。この装置を活用し、SrTiO₃ホモエピタキシャル薄膜について成長初期過程や表面の局所電子状態を明らかにしてきた [Ohsawa *et al.*, J. Appl. Phys. (2010)、Iwaya *et al.*, Appl. Phys. Expr. (2010)]。

4. 研究成果

(1) SrTiO₃基板の原子レベル分解能での局所状態密度評価

原子レベルで秩序立った表面を準備するため、様々な加熱条件で表面処理を行った。その結果、通常の成膜に用いる温度や酸素分圧条件下において、ステップ-テラス構造上に($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) - R33.7°構造(以下、($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$)表面と省略)を有する表面の調製に成功した [Shimizu *et al.*, ACS Nano, **5**, 7967 (2011)]。この加熱処理の要点は、酸素欠損をできるだけ作らないようマイルドに加熱を行うことにあり、ステップ-テラス構造を得るための高温加熱時間を最小限に留めた。酸素欠損量が表面構造に影響をもたらすことも見出した [Shimizu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 263107 (2012)]。

この再構成表面の構造はすでに透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)と第一原理計算を用いた構造提案がなされており、バルク終端TiO₂面上にもう1層TiO₂組成からなるネットワークが形成されている(TiO₂二重層モデル) [Erdman *et al.*, Nature (2002); Kienzle *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2011)]。

このTEMグループとは独立に、我々もSTM/STSと理論計算(共同研究: 浜田幾太郎博士)による構造・電子状態評価によるモデリングを行った結果、同一の構造で説明ができるという結論を得た。このTEMとSTMというプローブの性質を異にする手法によって同一の構造が提案されたという事実は、TiO₂二重層構造の妥当性を示しているとも言えよう。

本研究は、STMを用いて原子レベルで基板表面の原子配置を明らかにしたことにより、様々な薄膜成長を原子レベルで追うことが可能になったという点で非常に意義深い。また、原子レベルで制御された基板では、初期成長過程の核生成が通常の基板とは異なる可能性があり、薄膜成長制御にもつながる。

(2) LaAlO₃/SrTiO₃ヘテロ構造のSTMと輸送特性評価

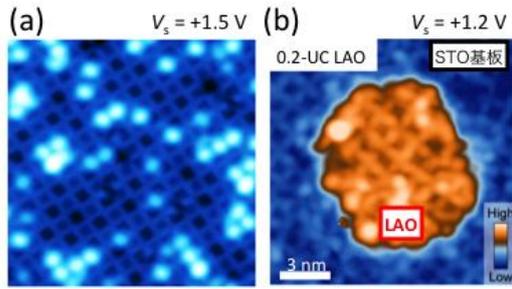


図 2 (a) 原子が整然と並んだ $\text{SrTiO}_3-(\sqrt{13}\times\sqrt{13})-R33.7^\circ$ 再構成基板の STM 像。(b) その基板上に作成した LaAlO_3 アイランドの STM 像。再構成した基板を用いることにより、原子レベルで電子状態を探ることが可能となった。これにより、真に原子レベルで酸化物薄膜を探る技術の土台構築に成功した。

この系は、界面において高い電気伝導性を示すことから、非常に注目を浴びている。そして、成膜に関して多くの知見が蓄積されているにもかかわらず、原子レベルで成膜初期状態を調べた例は皆無である。

本研究の特徴は、原子が周期的に並んでいることが確認されている、前述の $\text{SrTiO}_3(001)-(\sqrt{13}\times\sqrt{13})-R33.7^\circ$ 再構成基板上に、精密に LaAlO_3 薄膜を作製する点である。その結果、非常に特異な結晶成長をすることが明らかになった。

具体的には、 $\text{LaAlO}_3(0.2$ 層)ヘテロエピタキシャル成長の初期過程の観察を試みた(図 2(b))。驚くべきことに、基板表面と LaAlO_3 アイランド表面の STM 像は非常に似ており、基板に見られたメッシュ状の構造が、両者に観察される。このメッシュの正体は、 TiO_2 二重層モデルでいう余剰 TiO_2 層の $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ 周期構造であり、元々の基板上の Ti と O 原子が堆積後の薄膜表面へ移動し、再び $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ 構造をとることを示している。

この結果により、成膜前の STO 基板表面の余剰な Ti や O が最表面に浮き出ることがわかり、薄膜・基板界面が原子レベルでコヒーレントに成長していく描像が得られる。整理すると、基板表面に降り積もった原子は、1)一

度すべての元素が混合したアイランドを形成した後に、余剰な Ti と O を表面にはき出す、あるいは、2)余剰な Ti や O の下に、飛来した原子が潜り込みつつ成長する。したがって、界面に取り残されて汚い界面を形成することや、一層だけ LAO をエピタキシャル成長した場合、その一層の LAO の格子内に Ti が取り込まれる可能性が低い、ということを示している。このように、真に原子レベルで制御された基板を使用することにより、薄膜第一層目からの初期成長状態について詳細に議論することが可能となった。

この結果をもう少し突き詰めて考えると、 $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ の周期性を持つ余剰 TiO_2 層が STO 表面から切り離されて、LAO 表面に移動したということである。すなわち、この $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ の周期性を持つ TiO_2 層はナノシートのようにとらえることができ、酸化物ナノ構造が形成できたということの意味している[一杉ら、応用物理(2013)]。

さらに、1層、2層、3層と LaAlO_3 薄膜の厚みを変えたヘテロ構造を作製し、超高真空中で輸送特性評価を行った。その結果、2層の LaAlO_3 薄膜を成膜した場合に高電気伝導が発現した。これは、4層の薄膜を積み重ねないとされていた定説[Thiel *et al.*, Science(2006)]とは異なる結果であり、再構成した基板を用いると、新たな物性が現れることを意味している。

(3) LiTi_2O_4 の透明”超伝導”現象

スピネル構造を有する LiTi_2O_4 エピタキシャル薄膜が、透明導電性を示すことを見いだした。さらにこの薄膜は 13 K で超伝導性を示すことから、透明“超伝導体”であることが明らかになった。透明超伝導体としては最高の超伝導転移温度を示す。

BCS 理論によると、高い超伝導転移温度を示す物質ではキャリア濃度が高いことが示される。しかし、それでは可視光領域の透過率が減少してしまうため、高い超伝導転移温度を持ち、透過率が高い物質は存在しないと考えられる。実際に、数多くの超伝導体の大部分は金属材料であり、金属光沢を有している。

また、1986年に発見された銅酸化物超伝導体は黒色であり、透明性と超伝導性は相容れないものと認識されていた。しかし、透明性と超伝導性をあわせ持った材料を実現することができれば、量子コンピュータや超高感度光センサーをはじめとする新奇光エレクトロニクスデバイスの開発など様々な応用が期待できる。

この透明超伝導体は、従来から超伝導体として知られていたリチウム酸化物(LiTi_2O_4)の薄膜合成を精緻に行うことで実現した。具体的には、薄膜内のリチウム量の調整、成膜時の温度制御、および単結晶基板の選択を行い、合成条件を最適化した。その結果、高品質な LiTi_2O_4 薄膜合成に成功し、室温で低い電気抵抗率 $3.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ を示す薄膜が得られた。そして、可視光透過率を計測したところ、60%以上(膜厚:約 170 nm)を有することが明らかになった。さらに、13.3 Kで超伝導転移を示し、透明な超伝導体としては世界最高の転移温度を示した[Kumatani *et al.*, Appl. Phys. Lett. (2012)]。

この透明超伝導性の起源を探ったところ、バンド構造に従来型透明導電体に類似した特徴があり、さらに、電子の有効質量が鍵を握っていることが明らかになった。

今回合成に成功した LiTi_2O_4 薄膜は、室温においても透明性と電気伝導性に優れているため、透明導電体としても実用化できる可能性

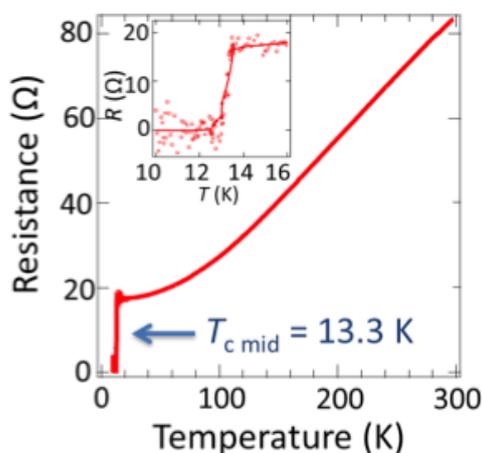


図 3 LiTi_2O_4 薄膜の電気抵抗温度依存性。シャープな超伝導転移をしていることがわかる。

がある。そして、安価なチタン酸化物であるため、インジウム代替材料としての可能性も秘めている。今後、応用に向けて、この物質ならではの特徴を探索していく必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. 清水亮太、大澤健男、岩谷克也、一杉太郎
“走査トンネル顕微鏡を用いた酸化物薄膜成長のその場観察” 応用物理学会誌 82, 141 (2013). (査読無)

<http://www.jsap.or.jp/ap/2013/02/ob820141.xml>

2. 大澤健男、一杉太郎
“透明超伝導体の開発”

日本セラミックス協会誌(セラミックス) 48, 58 (2013). (査読無)

3. Katsuya Iwaya, Ryota Shimizu, Akira Teramura, Seiji Sasaki, Toru Itagaki, and Taro Hitosugi

“Design of an effective vibration isolation system for measurements sensitive to low-frequency vibrations” J. Vac. Sci. Technol. A30, 063201-1 (2012). (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1116/1.4754700>

4. Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Takeo Ohsawa, Susumu Shiraki, Tetsuya Hasegawa, Tomihiro Hashizume, and Taro Hitosugi

“Effect of oxygen deficiencies on $\text{SrTiO}_3(001)$ surface reconstructions” Appl. Phys. Lett. 100, 263106 (2012). (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.47304>

5. P. Richard, T. Sato, S. Souma, K. Nakayama, H. W. Liu, K. Iwaya, T. Hitosugi, H. Aida, H. Ding, and T. Takahashi

“Observation of momentum space semi-localization in Si-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ” Appl. Phys. Lett. 101, 232105 (2012). (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4769109>

7. Takeo Ohsawa, Tohru Suzuki, Taro Hitosugi

“High-Temperature Stability of Nb₁₂O₂₉ Transparent Conductor”
Thin Solid Films 526 218-220 (2012). (査読有)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.025>

8. 大澤健男、岩谷克也、清水亮太、一杉太郎
“ペロブスカイト酸化物薄膜の初期成長過程”
表面科学 33, 357-362, (2012). (査読無)
<http://ci.nii.ac.jp/naid/10030756530>

9. Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Takeo Ohsawa, Susumu Shiraki, Tetsuya Hasegawa, Tomihiro Hashizume, Taro Hitosugi
“Atomic-scale visualization of initial growth of homoepitaxial SrTiO₃ thin film on an atomically ordered substrate”
ACS Nano 5, 7967-7971 (2011). (査読有)
<http://dx.doi.org/10.1021/nn202477n>

10. Katsuya Iwaya, Ryota Shimizu, Tomihiro Hashizume, and Taro Hitosugi
“Systematic analyses of vibration noise of a vibration isolation system for high-resolution scanning tunneling microscopes”
Rev. Sci. Instrum. 82, 083702 (2011). (査読有)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3622507>

11. 岩谷克也、大澤健男、清水亮太、一杉太郎
“SrTiO₃ ホモエピタキシャル薄膜成長初期過程の原子スケール観察”
日本結晶学会誌 53, 353-358 (2011). (査読無)
<http://jglobal.jst.go.jp/public/20090422/201102299412545325>

[学会発表] (計 2 件)

1. “酸化物基板の最表面構造: その平坦化プロセス依存性”
清水亮太、岩谷克也、大澤健男、白木将、二杉太郎
第 73 回応用物理学会学術講演会 2012 年 9 月 11-14 日 愛媛大学

2. “LaAlO₃/SrTiO₃(001)-(√13×√13)ヘテロ界面の形成初期過程観察”
大澤健男、清水亮太、岩谷克也、白木将、二杉太郎
第 73 回応用物理学会学術講演会 2012 年 9

月 11-14 日 愛媛大学

3. “Visualizing Atomic-Scale Thin-Film Growth Process on SrTiO₃(001)”
T. Ohsawa, R. Shimizu, K. Iwaya, S. Shiraki, T. Hitosugi
Workshop on Oxide Electronics 19 (WOE19), Sep. 30 - Oct. 3, 2012, Apeldoorn, Netherlands

4. “Spatially Resolved Nano-Scale Characterization of Electronic States in SrTiO₃(001) Surfaces by STM/STS”
K. Iwaya, T. Ohsawa, R. Shimizu, T. Hashizume, T. Hitosugi
APS March Meeting, Feb. 26-Mar. 2, 2012, Boston, Massachusetts

[図書] (計 2 件)

1. 大澤健男、一杉太郎
“透明超伝導体の開発”
高温超伝導現象と用途開発最前線
NTS 2013 年 分担執筆 442-448

2. 一杉太郎、山田直臣
“TiO₂透明導電体のスパッタ成膜”
光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御
技術情報協会 2013 年 刊行予定 分担執筆

[産業財産権]
○出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/hitosugi_lab/

6. 研究組織
(1) 研究代表者
一杉 太郎 (HITOSUGI TARO)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授
研究者番号: 90372461