

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610092

研究課題名(和文)超伝導体なのに透明:そのメカニズムと応用

研究課題名(英文)A transparent superconductor: mechanism and possible applications

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導体は金属光沢か黒色を呈する、というのが常識である。BCS理論に従うと、高い超伝導転移温度を有する物質はキャリア濃度が大きいため、可視光透明性が失われるはずである。しかし、我々は超伝導転移温度13.3 Kを示す、スピネル型LiTi₂O₄透明超伝導薄膜(可視光を透過する超伝導体)の合成に成功した。この物性を活用することにより、光エレクトロニクスと超伝導を組み合わせた新奇デバイスの構築が期待される。そこで本研究では、透明超伝導メカニズムの解明に取り組んだ。光学特性、電子状態評価、電子輸送特性評価を行い、高いキャリア濃度を有するにもかかわらず可視光透明性を示す理由を検討した。

研究成果の概要(英文)：A framework is presented for the transparent conducting mechanism of transparent superconductor LiTi₂O₄. In the Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) framework, achieving high superconducting transition temperature requires a large carrier density at the Fermi energy. This requirement prohibits the emergence of transparent superconductivity at high temperature, since the large carrier density leads to the optical absorption in the visible region. However, we here demonstrate transparent superconducting properties with a transition temperature exceeding 13 K in spinel LiTi₂O₄(111) epitaxial thin films. Although the LiTi₂O₄ have a very large carrier density exceeding 10²² cm⁻³, the film shows high transmittance in the visible region. Photoemission and optical studies indicate a band gap of ~3.3 eV with free electrons populating up to 0.5 eV from the bottom of the conduction band. Electron transport measurements and optical analyses suggest the key role of electron effective mass.

研究分野：固体化学

キーワード：透明導電体 透明超伝導 薄膜 酸化物

1. 研究開始当初の背景

「超伝導体の色は金属光沢か黒色」、と考えるのが常識である。

BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)理論に従うと、高い超伝導転移温度を有する物質はキャリア濃度が大きい。したがって、プラズマ周波数が可視光域に近づき、可視光透明性が失われるはずである。

実際に、従来研究で用いられてきた超伝導体は主に金属材料であり、金属光沢がある。また、1986年に発見された酸化物高温超伝導体はいずれも黒色であり、可視光透明性と超伝導は相いれないものと思われてきた。

この常識に反し、我々は超伝導転移温度 $T_c = 13.3$ K を示す透明超伝導薄膜(可視光を透過する超伝導体)の合成に成功した(Appl. Phys. Lett. (2012)、日経産業新聞、日刊工業新聞、図 1)。本薄膜はスピネル型 LiTi_2O_4 エピタキシャル薄膜であり、高い可視光透明性と高い T_c を示す(図 2)。



図 1 LiTi_2O_4 透明超伝導体の写真。超伝導転移温度(13.3 K)を示しながら、高い透明性を示す。体積分率は 100%近いということを確認した。

透明でありながら電気伝導性を有する材料は透明導電体と呼ばれ、液晶ディスプレイ、太陽電池、タッチパネルなど、光エレクトロニクス分野で広く活躍している。

そこで、透明性と超伝導の性質を併せ持った材料が実現されれば、新しい光エレクトロニクスへの展開が期待され、デバイスの大幅な省エネルギー化や高感度化、あるいは量子コンピュータ等への応用が期待される。

以上のように、光エレクトロニクスと超伝導を組み合わせた新奇デバイスの構築が期待されるが、透明導電性を発現するメカニズムは未解明であった。したがって、詳細な光学特性や電子状態評価等、起源に迫る研究が急務である。

2. 研究の目的

以上の背景を鑑み、本研究では、透明超伝導体メカニズム解明に向けた基礎物性評価を行う。

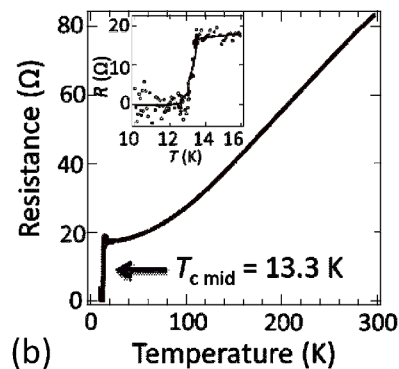
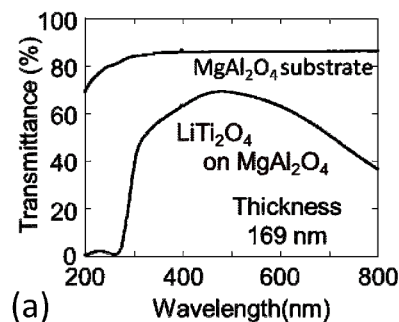


図 2 (a) 透明超伝導体の透過率(室温で測定)。高い透過率をもち、バンドギャップが約 4 eV であることがわかる。紫外光まで光透過する(波長 300 nm まで)という、従来の透明導電体に見られない特徴を示す。また、長波長領域で電子の光吸収による透過率の低下が認められる。(b) 抵抗率の温度依存性。金属的な温度依存性を示し、約 13 K で超伝導性を示す。

我々は Li を含む薄膜の成膜技術を磨き(Phys. Rev. Lett. (2013)、日経新聞、日経産業新聞等)、高品質な LiTi_2O_4 エピタキシャル薄膜の作製に成功した。その薄膜合成技術を活用し、高品質薄膜の物性測定を行った。この物質は従来、超伝導体として知られていたが、そのエピ膜合成の報告は一件のみであり、光学的性質や電子状態評価に関する報告は皆無であった。そこで以下の物性測定を行う。

1. 紫外・可視・赤外光学透過率、反射率測定
2. 光電子分光測定によるバンド構造決定
3. 電子輸送特性(キャリア濃度、移動度)の温度依存性

以上により、「透明超伝導体」という新物質カテゴリーの開拓とメカニズム解明を行う。このメカニズムの解明が、「超伝導性+ α 」という「機能性超伝導体」の開発につながる。そして、超伝導性と光の相互作用という新しい分野の開拓が期待される。

3. 研究の方法

透明超伝導メカニズム解明に向けて、以下の研究に取り組んだ。

[研究項目 1] LiTi_2O_4 透明超伝導体の高品質化を狙い、製膜条件のさらなる最適化を行う。

[研究項目 2] 光電子分光測定によるバンド構造評価。

[研究項目 3] 低温での電子輸送特性評価。

4. 研究成果

研究項目 1. LiTi_2O_4 薄膜作製条件の最適化

バルク体では $T_c = 14.7\text{K}$ が報告されている。この温度を目指してパルスレーザーデポジション(PLD)法の成膜条件(ターゲット組成、基板温度、酸素分圧)を最適化した。

従来は、 MgAl_2O_4 基板上に成膜していたが、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上にも $\text{LiTi}_2\text{O}_4(111)$ エピタキシャル薄膜を成膜することができた。この場合、基板温度を 300°C として成膜し、その後、 600°C 真空アニールすると T_c が向上することを見出した。その結果、 $T_c \sim 13\text{K}$ の薄膜を再現性良く得ることに成功した。また、この薄膜表面は原子レベルで平坦であった。この薄膜の格子定数は基板にロックしておらず、緩和していた。

研究項目 2. 光電子分光測定によるバンド構造評価

X 線光電子分光を行い、バンドギャップ、および、Ti の価数を評価した(図 3)。さらに価電子帯スペクトルから、フェルミ準位近傍のバンド構造の評価を行った。

その結果、 3.3eV 程度のバンドギャップの存在を確認した。このバンドギャップが可視光透過性をもたらしていることがわかった。

さらに、伝導体の下端から 0.5eV まで電子が専有していることが明らかになり、この 0.5eV 分が Burstein-Moss シフトをもたらすことがわかった。この LiTi_2O_4 は 300nm 付近の光を透過し、透明導電材料としては極めて珍しい特徴を示す。他の透明酸化物ではこれほど短波長の光を透過することはできない。バンドギャップに換算すると約 4eV であり、光電子分光から見積もられた Burstein-Moss シフトを考慮すると、この約 4eV のバンドギャップを説明することができる。

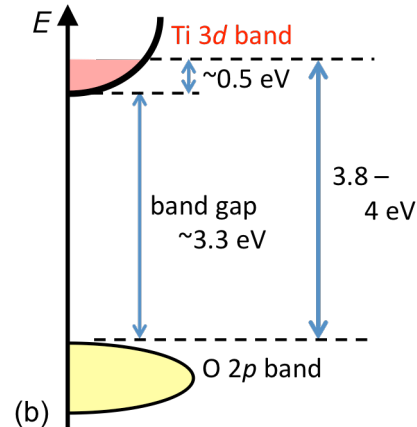
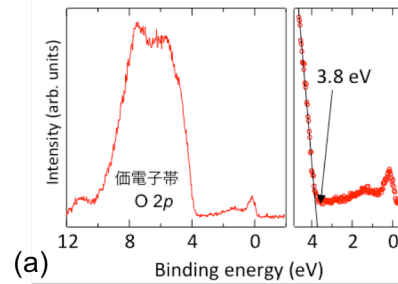


図 3 (a) LiTi_2O_4 エピタキシャル薄膜の X 線光電子分光による価電子帯スペクトル。O2p 軌道由来の価電子帯スペクトル、バンドギャップ、フェルミエッジが明瞭に観察されている。(b) 上記のスペクトルから導き出されたバンド構造の模式図。特徴的なバンドギャップが観測されている。光学透過率測定からバンドギャップは 4eV 程度で算出された。この大きなバンドギャップは、Burstein Moss シフトの寄与によるものと明らかになった。

研究項目 3. 低温での電子輸送特性評価

ホール効果測定の結果、キャリア濃度は大きく、 $3 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ であることがわかった(図 4)。一般に、キャリア濃度が 10^{21}cm^{-3} 以上になると、電気伝導度は大きくなるものの、プラズマ周波数が短波長化し、可視光域での透明性が低下する。本試料の場合、キャリア濃度は 10^{22}cm^{-3} 台であり、従来の考え方では透明性は期待できない。しかし、移動度の計測により、メカニズムが推測できる。

移動度は比較的小さく、室温で $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度、低温では $6\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示した。したがって、有効質量が大きいが予測できる。この大きな有効質量により、プラズマ波長が長波長側にシフトし、プラズマ吸収が赤外領域で起きていると考えられる。このようなメカニズムにより、可視光で透過性が得られると理解できる。

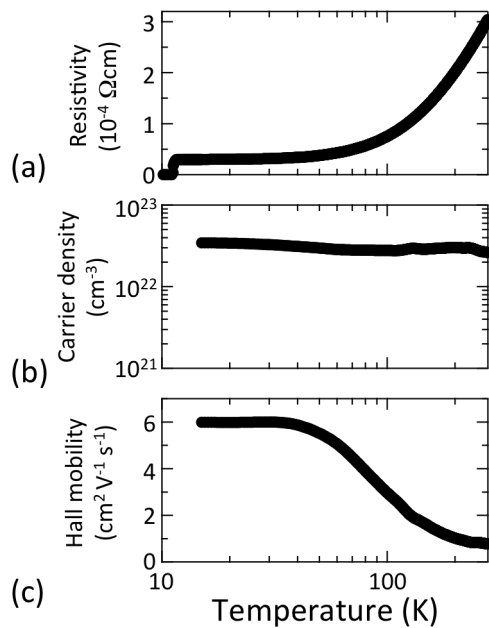


図 4 (a) 電気抵抗の温度依存性。(b) キャリア濃度の温度依存性 (c) 移動度の温度依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

1. "Li-ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiTi_2O_4 battery materials detected by muon-spin spectroscopy"
Jun Sugiyama, Hiroshi Nozaki, Izumi Umegaki, Kazuhiko Mukai, Kazutoshi Miwa, Susumu Shiraki, Taro Hitosugi, Andreas Suter, Thomas Prokscha, Zaher Salman, James S. Lord, and Martin Mansson
Phys. Rev. B 92, 014417 (2015)
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.014417>

〔学会発表〕 (計 3 件)

1. "走査トンネル顕微鏡を用いたスピネル酸化物超伝導体 LiTi_2O_4 の電子状態研究 (I)"
岡田佳憲, 山本邦子, 清水亮太, 白木将, 一杉太郎
日本物理学会 2015 年秋季大会 2015 年 9 月 16-19 日 関西大学 (千里山キャンパス)
2. " $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と LiTi_2O_4 スピネルの μSR と $^7\text{Li-NMR}$ "
杉山純, 野崎洋, 梅垣いづみ, 向和彦, 三輪和利, 白木将, 一杉太郎, Andreas Suter, Thomas Prokscha, Zaher Salman, James S. Lord, Martin Mansson, Gerald D. Morris,

Andrew W. MacFarlane, Robert F. Kiefl
日本物理学会 2015 年秋季大会 2015 年 9 月 16-19 日 関西大学 (千里山キャンパス)

3. " LiTi_2O_4 と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の $\beta\text{-NMR}$ "
梅垣いづみ, 白木将, 一杉太郎, Ryan McFadden, Zahar Salman, Hassan Saadaoui, Gerald D. Morris, Andrew W. MacFarlane, Robert F. Kiefl, 杉山 純
日本物理学会 2015 年春季大会 2015 年 3 月 21-24 日 早稲田大学

〔図書〕 (計 1 件)

1. "透明導電膜の基礎と新たな展開"
山田直臣、一杉太郎
「塗布型透明導電膜の材料技術と製造プロセス」サイエンス&テクノロジー 分担執筆 (2015) 3-22

〔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.apc.titech.ac.jp/~thitosugi/index.html>

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 : 90372416