東北大学

平成22年11月2日

報道機関　各位

東北大学　原子分子材料科学高等研究機構

# 絶縁体が金属に変わる新原理の解明

－ 超伝導素子や熱電変換素子の開発への道 －

【成果内容のポイントと概要】

- 二次元的に電気が流れる高導電性酸化物薄膜の開発に成功
- 原子構造の直接観察と電子状態計算により高導電性機構を解明
- 環境調和型超伝導素子や熱電変換素子等への応用に期待

東北大学原子分子材料科学高等研究機構の王　中長 助教、幾原 雄一 教授（東京大学教授兼任）、および川崎 雅司 教授らの研究グループは、高品質酸化物薄膜において「電気が流れにくい絶縁体状態から流れやすい金属状態(高導電性)への遷移機構」を解明しました。これは次世代透明酸化物素子の開発や高性能化につながる成果です。

材料における電気の流れやすさ(導電性)は、「電気を流す担い手(伝導キャリア)[注1)]が物質中にどれだけ含まれるか」や「伝導キャリアがどれくらいスムーズに動きまわれるか」によって決まってきます。つまり、伝導キャリアの濃度を増やしたり、材料中で伝導キャリアの動きを妨げる原因になる原子配列の乱れ(ひずみや欠陥)を少なくしたりすると、電気はより流れやすくなります。この導電性制御はパソコンや携帯電話に用いられる半導体素子において重要な技術になっています。

本研究では、人工宝石として知られるチタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)[注2)]の絶縁体を用いました。今回、伝導電子を生み出すキャリア供給層を$SrTiO_3$絶縁体間に挟み込んだ「絶縁体層/キャリア供給層/絶縁体層」の層状界面構造をもつ高品質超格子構造[注3)]を作製し、絶縁体層の体積を増加させると反対に電気が流れやすい金属状態になる現象(導電化)を発見しました。最新の電子顕微鏡技術を用いた原子構造解析と電子状態の理論計算を駆使して、「絶縁体を増加させると界面で結晶のひずみが少なくなり高導電化すること」を解明しました。本成果によって、環境調和した透明酸化物材料に対して導電性制御の手法を新たに確立することが可能であり、超伝導素子や熱電変換素子の開発への貢献が期待できます。

本研究成果は、東北大学金属材料研究所との共同で実施され、11月2日(英国時間)に英国科学誌「Nature Communications（ネイチャーコミュニケーションズ）」のオンライン版に掲載されます。

【研究背景と経緯】

金属と酸素で主構成される酸化物は、セラミックスとして陶器から電子部品まで多岐の用途で利用されるありふれた材料ですが、大半は電気を流さない絶縁体です。近年、酸化物の薄膜作製技術が著しく向上し、原子レベルでの構造制御によって絶縁体から金属状態まで導電性の自在な制御が可能になってきました。この技術によって自然界には存在しない結晶構造や組織をもつ薄膜材料の作製も可能です。特に二次元的な層状構造(超格子)で構成される酸化物薄膜は、伝導キャリアを二次元面内に閉じこめ移動性を高めることで超伝導性や熱電変換性などの物性を示すことが知られており、次世代高性能電子回路素子への応用が期待されています。

本研究グループでは、酸化物超格子薄膜における二次元構造に由来した特異な電気特性に注目しています。最近、$SrTiO_3$酸化物を基本材料とした超格子薄膜において導電性が絶縁体から劇的に金属へ変化する現象を発見しました。本研究のねらいは、原子構造解析や電子状態計算によってそのメカニズムを解明することにあります。

【研究の内容】

本研究では、原子層制御が可能なパルスレーザー堆積法を用いて、従来合成が困難であった$SrTiO_3$絶縁体を基本とした人工酸化物超格子薄膜を作製しました。図1に作製した超格子薄膜の構造を模式的に示します。伝導キャリアを絶縁体へ供給するために、ランタンを添加した酸化ストロンチウム(LaSrO)層(キャリア供給層)を$SrTiO_3$絶縁体層間に挟み込んだ構造です。$SrTiO_3$絶縁体層の層数($n$)を変化させ、周期的に積層させた超格子薄膜(n = 2–5)を作製しました。温度による電気抵抗率(導電性の逆の意味)の変化を図2に示します。絶縁層数(n値)の増加に伴って室温で電気抵抗が劇的に減少し導電性が向上しました。さらに温度低減に伴って抵抗率が上昇する「絶縁体状態」から抵抗率が減少する「金属状態」へと変化しており、「絶縁体層の添加による高導電化」の現象を発見しました。これは超格子構造に特異的な現象で、本研究ではメカニズムの解明がキーポイントとなります。

そこで高導電性メカニズム解明に向けて、電気伝導を左右する超格子薄膜の原子構造や電子状態を調べました(図3)。最新の走査透過電子顕微鏡技術[注4)]を用いて、金属状態の超格子薄膜(n = 5)の原子構造観察および原子分解で元素分布解析を行いました。キャリア供給層や絶縁体層が原子レベルで構造制御されていて、伝導キャリアが絶縁層中に界面と平行に二次元的かつ高濃度に形成することがわかりました。また、原子構造や電子状態の理論計算によって、キャリア供給層近傍の絶縁層中に局所的な伝導キャリアの高濃度化や高移動性を示すことが明かになりました。一方、絶縁状態(n = 4)では伝導キャリアの移動性が急激に低減し絶縁体状態になることがわかりました。絶縁体から金属への遷移現象は、絶縁体層の体積変化で供給層との界面に導入される「結晶のひずみ」のわずかな変化により発現することを解明した。

【今後の展開】

本研究により、界面での「結晶のひずみ」を制御することによって絶縁体を金属状態へ変化できることを明らかにしました。この現象は様々な材料でも普遍的に起こると考えられ、絶縁体から金属へ変わる境目で性能が向上する新超伝導体や新熱電材料の開発に展開することが可能と期待されます。

【参考図】

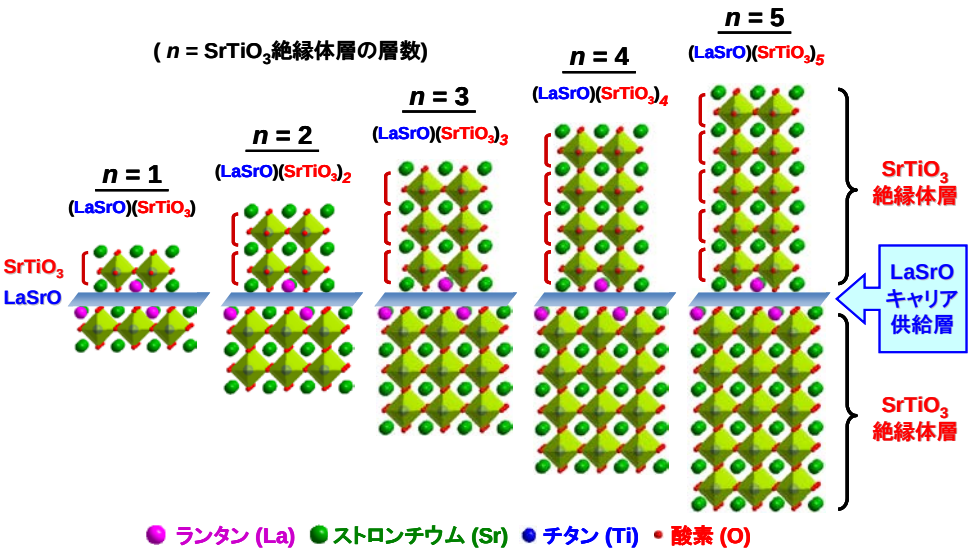


**図１　作製した超格子薄膜(原子構造)の断面模式図**

超格子構造は$SrTiO_3$絶縁体層とLaSrOキャリア供給層の周期的な積層によって構成される。$SrTiO_3$絶縁体の層数を原子制御した$(LaSrO)(SrTiO_3)_n$薄膜($n$ = 2～5)を作製した。キャリア供給層は電気伝導の担い手である電子を上下の絶縁体層へ放出し、超格子薄膜の導電性を生み出す。

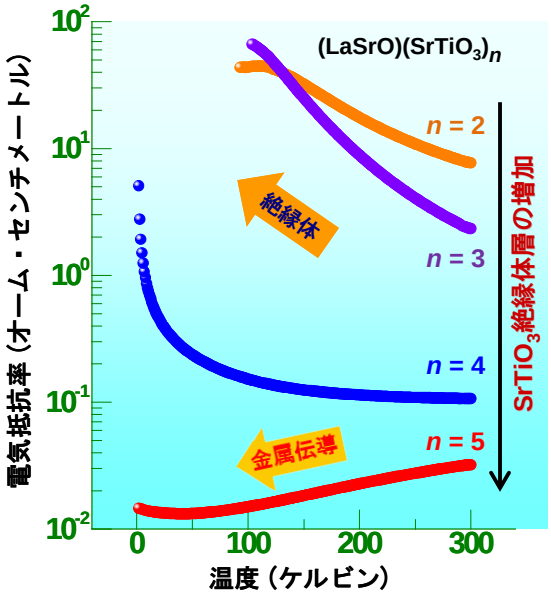


**図２　測定温度による超格子薄膜の電気抵抗率の変化**

図1の超格子薄膜($n$ =2～5)に対応した電気抵抗率(導電性の逆数)です。黒矢印で示すように$SrTiO_3$絶縁体層($n$)の増加に伴って電気抵抗が劇的に減少し、温度低減に伴い抵抗が上昇する絶縁体的状態から抵抗が減少する金属的状態へと変化する。この結果、「絶縁体層の添加によって金属状態」が発現したと言える。絶縁体層4層(青線、n=4)から5層(赤線、n=5)で急激に導電性が向上している。

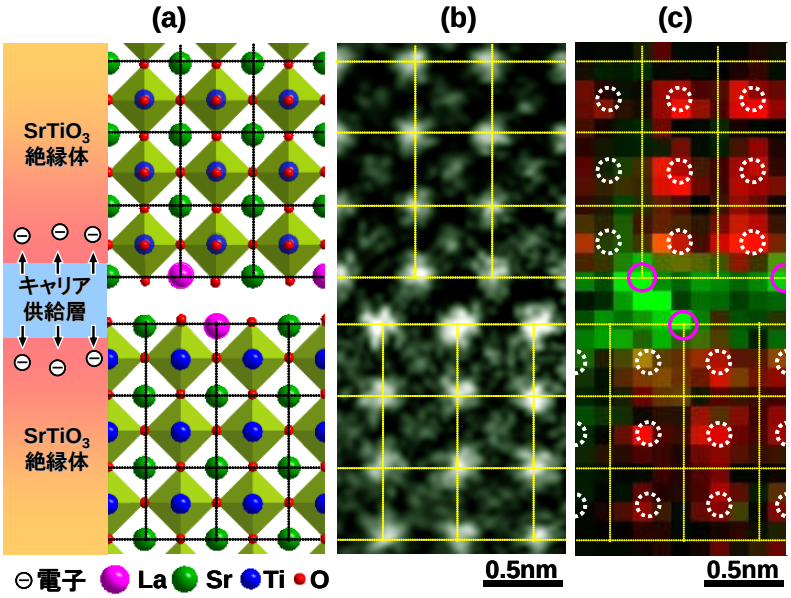


**図３　金属状態をもつ超格子薄膜(*n* =5)の原子構造解析**

(a)原子構造の断面模式図である。この原子モデルを用いて理論計算したところ、キャリア供給層の上下において伝導キャリアの高濃度化や二次元高移動性を示す結果が得られた。 (b)走査透過電子顕微鏡観察によって得られた原子像写真。ストロンチウム(Sr:格子線の交点部)とチタン(Ti:格子中央部)の位置が識別できる。 (c) (b)の原子像に対応した元素分布像。ランタン(La:緑色部)がキャリア供給層内のSr原子位置(ピンク色円部)に置換して存在している。このLaが$SrTiO_3$絶縁体中のTiサイト(赤色部)にキャリアを供給し、高導電性が発現する。

【用語解説】

注1） 伝導キャリア

材料の中で、電気を運ぶ担い手となる電子や正孔のことで、今回は電子が伝導キャリアとなります。絶縁体でもこのキャリアがあれば電気が流れるようになります。材料によっては超伝導体にもなります。

注2） チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)

結晶構造はペロブスカイト型の立方体です。人工宝石で知られている絶縁体であり、焼結体は携帯電話などのコンデンサーとしても利用されています。伝導キャリアを供給する不純物を添加すると半導体になるので電子材料としても利用できます。

注3） 超格子構造

複数の種類の材料(や結晶)を周期的に重ね合わせた構造のことです。現在普及が進む発光ダイオード(LED)にもこの構造が含まれています。

注4） 走査透過電子顕微鏡

光学顕微鏡における光の代わりに「電子」をあてて材料内部の構造を拡大する顕微鏡です。材料を構成する原子の種類や分布まで観察できます。最近では軽い元素であるリチウム原子まで直接観察できる技術も開発されています。

【論文名および著者名】

“Dimensionality-driven insulator-metal transition in A-site excess non-stoichiometric perovskites”（Aサイト過剰ノンストイキオメトリーのペロブスカイト構造物質における構造次元性による絶縁体-金属転移）
Zhongchang Wang, Masaki Okude, Mitsuhiro Saito, Susumu Tsukimoto, Akira Ohtomo, Masaru Tsukada, Masashi Kawasaki, and Yuichi Ikuhara

＜お問い合わせ先＞

＜研究に関するお問い合わせ＞

着本　享（ツキモト　ススム）
東北大学原子分子材料科学高等研究機構 講師
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2−1−1
Tel: 022-217-5934　Fax: 022-217-5930
E-mail: tsukimoto@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

幾原　雄一（イクハラ　ユウイチ）
東北大学原子分子材料科学高等研究機構 教授
（東京大学大学院工学系研究科総合研究機構　教授　兼任）
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2−1−1
Tel: 03-5841-7688　Fax: 03-5841-7694
E-mail: ikuhara@sigma.t.u-tokyo.ac.jp

川崎　雅司（カワサキ　マサシ）
東北大学原子分子材料科学高等研究機構　教授
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2−1−1
Tel: 022-215-2085　Fax: 022-215-2086
E-mail: kawasaki@imr.tohoku.ac.jp