

整理番号	2023-J-063	報告者氏名	相馬 拓人
------	------------	-------	-------

研究課題名 酸化物二次元材料の実現

<代表研究者> 機関名： 東京科学大学 職名： 助教 氏名：相馬 拓人

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

【研究内容】 -酸化物という二次元材料の新たなルートを切り開く-

グラフェンの発見を契機として、原子層の厚みしか持たない二次元（2D）物質は次世代材料の有力候補としてみなされ、特に電子デバイスの分野では様々なロードマップに現れるまでになった[*Nat. Nanotech.* 19,895 (2024).]. 2D 物質のバラエティも増し、半導体・超伝導体・磁性体など様々なライブラリが揃い、それらを構成要素とした革新的デバイスが作製されている。しかしながら、**その中に酸化物は基本的に含まれていない**。その理由は2D 物質をつくるには母体である van der Waals (vdW) 結晶から原子層を取り出す必要があるからである。酸化物はその化学結合性から一般的に vdW 結晶を作らないため、大気安定で様々な化合物を作るのにもかかわらず2D 物質の分野には応用できないという問題があった。

そこで本研究では、**vdW 物質に似た構造を持つ層状の酸化物に着目することで、酸化物で vdW 物質を創製する研究を着想した**。

【研究成果】 -“強相関 van der Waals 酸化物”の実現-

まず、 LiNbO_2 という既知の層状酸化物に着目した。この物質は殆ど注目を集めていないマイナーな物質であるが、**酸化物で唯一 MoS_2 （最も有名な 2D 半導体材料）と同じ構造を有することを発見した**。 LiNbO_2 は MoS_2 の vdW 結晶の層間に Li 元素が挿入されている構造を有しているため、本物質から Li を脱離することができれば酸化物 vdW 物質が合成できるという戦略（**図 1**）を着想した。実際に実験を行うと、薄膜に対して高温条件で強酸化反応を行ったときに限り Li の脱離反応が起り、**vdW 結晶である NbO_2 が合成できることが明らかになった**。その発見の後、合成した NbO_2 の物性を明らかにする研究を行うと、酸化物に特有である“強相関”物性が観測されることがわかった。これは、これまで酸化物が存在していないため **2D 物質に導入することが困難であった“強相関”性を導入できる手段となる可能性**を示しており、こういった“強相関 vdW 物質”という新たな領域への展開が期待できる。この結果は応用物理学学会にて発表し、既に論文としてまとまっており現在投稿中である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【論文発表】 –多元系窒化物のハイスループット物性研究を実現する–

1. Aya Sato, **Takuto Soma*** Hiroshi Kumigashira, Kohei Yoshimatsu, Akira Ohtomo, Strongly Correlated van der Waals Oxide: $2H-NbO_2$. *submitted*.

【学会発表】 –多元系窒化物のハイスループット物性研究を実現する–

口頭発表

1. 相馬 拓人, 佐藤 礼, 大友 明, van der Waals 酸化物 $2H-NbO_2$: ハーフフィルド Mott 絶縁体. 第 84 回 応用物理学会秋季学術講演会 23a-A307-2 (2023).
2. 木下 裕貴, 相馬 拓人, 吉松 公平, 大友 明, Cu(II)原料を用いたパルスレーザー堆積法による $CuFeO_2$ 薄膜の作製. 第 71 回 応用物理学会春季学術講演会 24p-12G-12 (2024).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【研究の目的】 ー酸化物で van der Waals 物質を実現するー

経緯: 2D 物質の期待

20 世紀最大の発明ともいわれるエレクトロニクスは成長を続け、我々が日々使用しているコンピュータやスマートフォンなどの動作原理として欠かせないものになっている。トランジスタ・ダイオードなど様々な電子素子が組み合わされた集積回路 (IC) がその根幹を担っているが、**その電子素子を動作させている半導体物質自体は Si という 1 種の元素に過ぎない**。これまで、Si の微細化技術の進化に伴ってその性能を向上させ続けたが (Moore の法則)、既に微細化技術は原子レベルに到達しつつあり、性能向上は限界に近づいていることが知られている。そこで、Si という物質自体を他の物質に置換することで更なる性能向上、ましてや機能自体が新しい電子デバイスを構築しようという様々な試みが世界中で行われている。その中でも、鉛筆の芯 (グラファイト) から炭素を元素 1 層だけ取り出したグラフェン (2010 年ノーベル物理学賞) から始まった二次元物質の研究は成功を収めた。特に、**MoS₂ などに代表される遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) のような二次元物質群は次世代デバイスの候補となり、様々なロードマップに将来の電子デバイスを担う物質として記載され、大きな一大研究分野を築くとともに企業レベルでも研究開発が行われている現状にある** [Nat. Nanotech. 19, 895 (2024).]。

問題点: 2D 物質のパラエティの制限

TMD が特別である理由は、2D 物質であるだけでなく、“遷移金属” との “化合物” であったことに集約される。化合物を形成したことでバンドギャップを獲得し、半導体的な応用が可能になった。更に、遷移金属元素は電荷だけではなくスピンや軌道の自由度が存在するため、それらが関与し合うことで新奇な物性が実現する。もしこれらをデバイス応用することができれば、新機能・超高性能デバイスが実現できるのである。ここで、TMD は “カルコゲン化合物” であり、遷移金属が硫黄・セレン・テルルと化合物を作った物質である。**これらは全て周期表で 16 族に位置する元素であるが、16 属で最も一般的な元素である酸素は含まれない**。その理由は、酸素と化合物を作ると酸素の高いイオン性に由来し、イオン結合で元素同士が凝集する三次元結晶になってしまい、vdW 結合に由来する 2D 物質を形成しないからである。しかしながら、金属酸化物 (セラミックス・ガラス) は本質的に鉱物そのものであり、大気安定かつ無害で安価であるため、実用上全ての点で好ましい。この “酸化物は利用できない” という事情が 2D 物質を応用する際に大きな問題となっている。また酸化物で 2D 物質が形成できると、その大きなバンドギャップに由来した透明エレクトロニクス・強相関エレクトロニクスをはじめとした、酸化物でしか実現できない “**酸化物二次元材料**” という新しい材料観を提案できるというより重要な意味を持つ。

目的: 酸化物の vdW 物質を実現する

本研究では、独自のアプローチで物質を設計することで酸化物 vdW 物質を実現する。

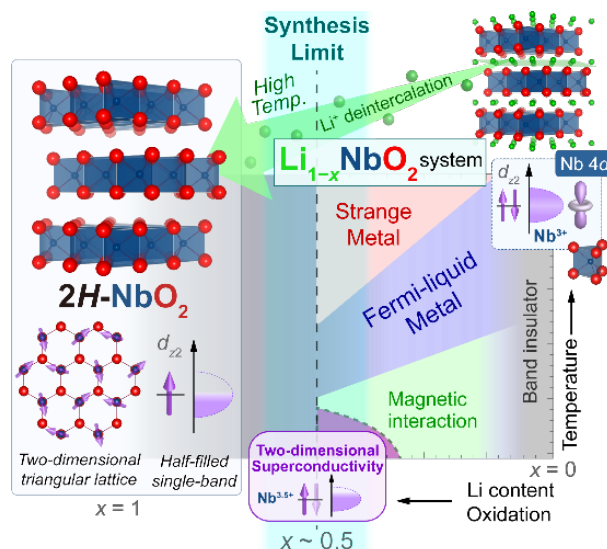


図1 本研究のイメージ図。層状構造を持つイオン結晶である LiNbO₂ という物質を利用することで仮想的な二次元酸化物 2H-NbO₂ を実現する。

【研究のストラテジーと方法】 -LiNbO₂ という物質の着目と単結晶薄膜化学反応の利用-

ストラテジー: LiNbO₂ という物質の“再発見”

そこで、本研究提案では LiNbO₂ というイオン性の層状物質を作製し、そこから Li を脱離することで酸化物二次元物質 2H-NbO₂ を合成するという独自の材料・独自の手法を用いた研究を計画した (図1)。ここで着目した LiNbO₂ という物質は、世界的に殆ど研究が行われていなく全く注目されていない (図2)。しかしながら、**酸化物で本物質のみが MoS₂ などの TMD と同じ 2H 型の二次元構造を母体を持つことに気付いた**。つまり、本物質を使用すればまさに TMD の酸化物版である 2H-NbO₂ を実現できることが期待できる。

方法と独自性: 単結晶薄膜と化学反応

その反応を行う際に、申請者が有する技術を駆使することで単結晶薄膜として試料作製を行った。薄膜は厚さ方向に nm オーダーの長さスケールしか持たず、無機固体反応を起こす際に必要な元素拡散が極小で済み、様々な反応を強力に起こすことが可能になる。さらに単結晶であり、様々な本質的な物性を解明することができる。単結晶薄膜はしばしば合成が困難だが、報告者はその技術を有している [T. Soma *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eabb8570 (2020).]

【結果】 -新規反応の開発による vdW 酸化物の実現-

薄膜高温ソルボサーマル反応の開発

層状酸化物からの Li 脱離反応は一般に酸化剤を用いた溶液反応または Li 電池構造を用いた電気化学反応で行われる [J. Solid State Chem. **73**, 33 (1988), *Nature* **345**, 324 (1990)].。そこでまず LiNbO₂ の単結晶薄膜について同様な反応を行うと、おおよそ半分の Li までしか脱離できない (Li_{0.45}NbO₂) ことがわかった。これは王水をはじめとする超強力な酸化剤を用いた場合や電気化学反応で強力な酸化電圧を印加した場合にも不可能であった。そこで、**反応進行のために沸点以上の高温で溶液反応を実現できるソルボサーマル反応を採用し、実験系を構築した** (図3)。

濃 HNO₃
(沸点 ~ 120 °C)
~150 °C
~6 atm

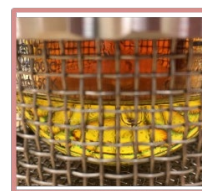


図3 強酸化反応を実現するオートクレーブ反応器の構築。

反応の進行と 2H-NbO₂ の合成の実現

実際に X 線回折測定で構造の変化を追うと、反応温度を上げるにつれて格子定数が劇的に収縮していることが明らかになった (図4a)。一方で、Li が完全に脱離した 2H-NbO₂ の構造を第一原理計算によりシミュレーションを行うと、vdW 結合を取り入れたときのみ実験と同様な傾向が得られた (図4b,c)。これは、高温反応で起こる構造の変化は Li 脱離反応が進行し、層間の結合が vdW 結合へと変化している

可能性を示している。実際に種々の元素分析を行うと、構造を保ったまま Li 元素のみが減少していることがわかった。つまり、**2H-NbO₂ が初めて合成されたことが明らかになった**。

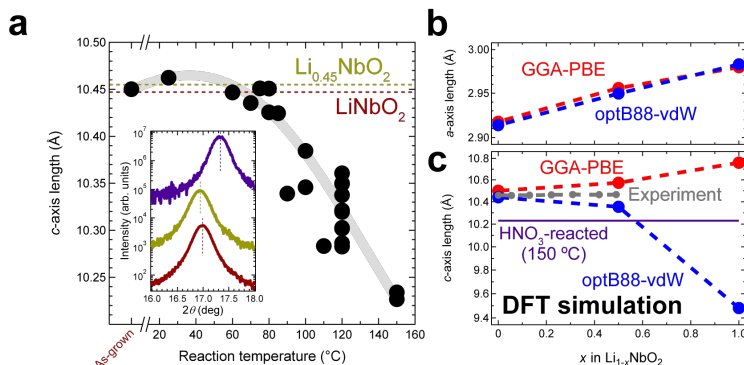


図4 a, 反応温度と格子定数の変化。計算による b, a 軸長と c, c 軸長の変化のシミュレーション

2H-NbO₂における強相関物性の観測

合成に成功した 2H-NbO₂ は前駆体である LiNbO₂ 単結晶薄膜の結晶性を完全に保っており、様々な物性測定が適応可能である。そこで、各反応段階の輸送特性を評価することで Li_{1-x}NbO₂ の系が発現する電子相の全貌を明らかにした (図 5a)。その結果、**合成に成功した 2H-NbO₂ は d 電子を有するにもかかわらず絶縁体 (Mott 絶縁体) となることが明らかになった。**しかしながら、そこに少量の Li が導入される

と系は金属に変化し、極低温では超伝導体となった。この電子相図は銅酸化物や 2D 物質の Moiré 超格子と類似点があり [Nature 518, 179 (2015), Nature 556, 43 (2018).], Li_{1-x}NbO₂ が強相関電子系であることを証明している。その**強相関電子の起源は Li が完全に脱離した 2H-NbO₂ にあり、"強相関 vdW 酸化物" が合成されたことを示している。**

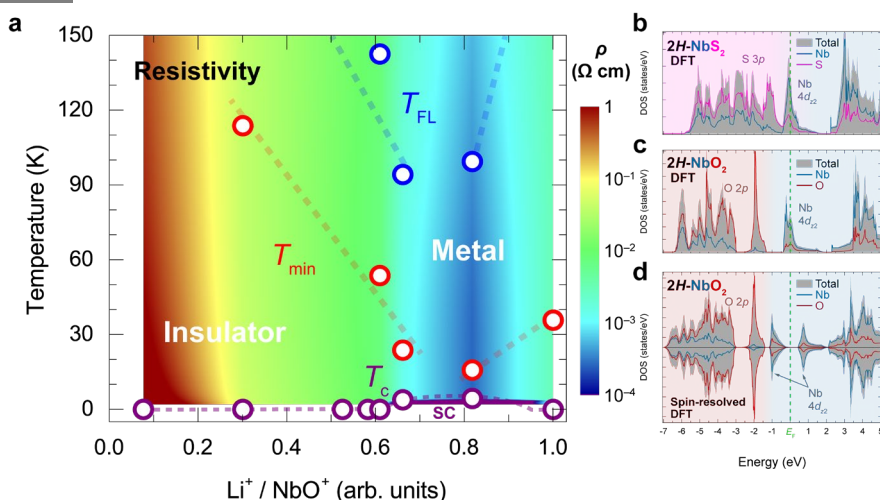


図 5a, Li 脱離に伴う物性の変化。b-d, 電子状態の計算シミュレーション。

【考察と将来展望】 “強相関 vdW 酸化物” という新しい領域と 2D 物質への展開

考察: “強相関 vdW 酸化物” の発見

観測された Mott 絶縁体状態は、通常では vdW 物質をつくらない酸化物で vdW 物質を実現したこと由来すると考えられる。実際に、計算によるシミュレーションで証明できる。2H-NbO₂ の参照となる物質として、O が S に置換された有名な 2D 物質である 2H-NbS₂ の計算を行うと、典型的な金属の特徴が再現できる (図 5b)。一方で 2H-NbO₂ の計算を行うと、同様な金属の結果が得られるが、S と異なり O は深く狭いバンドを形成するため、伝導電子が収容される Nb 4d 軌道は孤立した狭いバンドを形成する (図 5c)。このようなバンドは様々な相互作用に敏感に反応する強相関電子系の典型的な電子構造である。実際に反強磁性のスピンの配列を考慮し計算を行うと、バンドが分裂し容易に Mott 絶縁体へと転移することがわかった (図 5d)。つまり、**酸化物で vdW 物質を形成したことで、Mott 絶縁体という酸化物に特有な特徴を持つ vdW 物質を実現できたことを表す。**これは、“強相関 vdW 酸化物” という新たな領域を切り開くポテンシャルがある。

将来展望: 2D 物質化と 2D 材料への強相関性の付与

合成に成功した 2H-NbO₂ は vdW 物質ではあるが、層が無限に積み重なった vdW 結晶であり、原子層剥離を行わない限り 2D 物質ではない。よって、今後の展望として 2H-NbO₂ の 2D 化と、2D 物質群に新たな機能性を付与する展開が重要である。これらの研究は現在進行中であり、剥離や積層技術を駆使することで、通常の 2D 物質と vdW 界面を形成すれば本物質に固有な強相関性を 2D 物質に伝搬させ、2D 物質が示す物性の可能性をさらに広げられる可能性がある [Nature 599, 582 (2021).]