Ti_4O_7 薄膜の酸化状態と超伝導の関係

Relationships between oxidation state and superconductivity in Ti_4O_7 films

東工大物質理工学院 [1]，元素戦略 [2]　○小林 知央 [1]，相馬 拓人 [1]，吉松 公平 [1]，大友 明 [1,2]
Tokyo Tech., Dept. Chem. Sci. Eng.[1], MCES[2], ○T. Kobayashi[1], T. Soma[1], K. Yoshimatsu[1], A. Ohomo[1,2]
E-mail: kobayashi.t.ce@m.titech.ac.jp

【はじめに】 Ti_4O_7 は $Ti^{3.5+}$ ($3d^{0.5}$) の酸化状態をとり常温で金属である．一方で，低温では強い電子-格子相互作用により電荷分離を起こし，バイポーラロンを形成することが知られている．Ti_4O_7 におけるバイポーラロンは，BCS 超伝導との関連において古くから注目されてきたが，バルク体では強すぎる相互作用のため絶縁体のままである [1]．最近，我々は酸素不定比性を制御したエピタキシャル薄膜において超伝導が発現することを明らかにした [2]．このことは，バイポーラロンが超伝導の発現に直接関与した結果であると考えている．そこで，今回我々はポストアニール処理など Ti_4O_7 の酸化状態を制御する実験を行い，超伝導発現の起源について検討したので報告する．

【実験】 パルスレーザ堆積法により，$MgAl_2O_4$ (100) 基板上にアルゴン雰囲気中で Ti_4O_7 薄膜を合成した．原料ターゲットには TiO_x 焼結体を用いた．また，合成した薄膜を様々な条件でアニール処理を行い，その前後の電気伝導性を評価した．

【結果と考察】 Fig. 1 にアルゴンの分圧を変化させて合成した As-grown Ti_4O_7 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す．アルゴン分圧の上昇により低温の絶縁化が抑制され，T_C = 3.5 K の超伝導を示した．Fig. 2 に強い絶縁体転移を示す Ti_4O_7 薄膜に対して真空下でアニール処理をした結果を示す．アニール処理によっても低温の絶縁体化が抑制され，T_C = 3.6 K の超伝導が観測された．このアニール処理の条件下では Ti^{3+} よりも Ti^{4+} が安定であり，酸化数が $Ti^{3.5+}$ からずれることによりバイポーラロン絶縁体化が抑制され超伝導が発現する機構を支持している．発表では Ti の酸化数変化を定量的に取り扱い，Ti_4O_7 の電子相図について考察する．

[1] H. Ueda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1506 (2002).　[2] K. Yoshimatsu *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 12544 (2017).

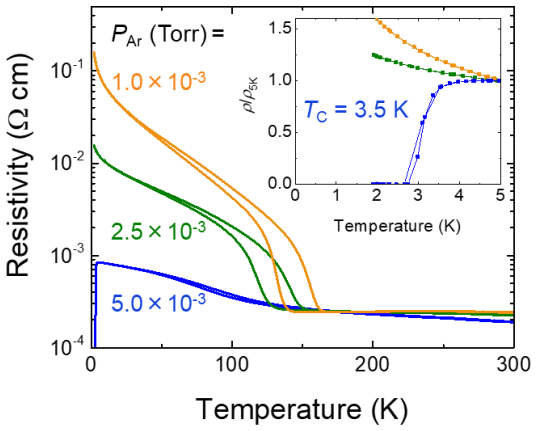

Fig. 1. Temperature dependence of resistivity ρ for Ti_4O_7 films grown under various Ar pressure. The inset shows magnified ρ–T curves normalized by ρ at 5 K.

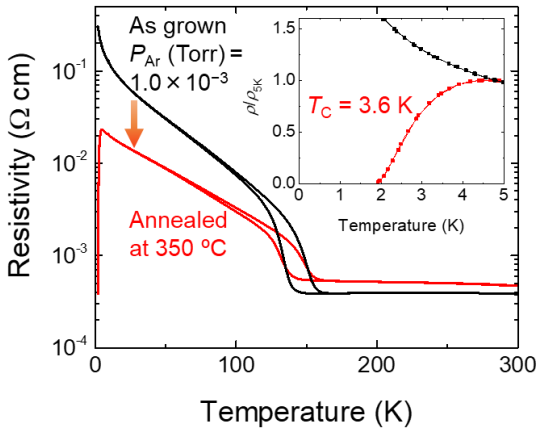

Fig. 2. Temperature dependence of resistivity ρ for as-grown and annealed Ti_4O_7 films. The inset shows magnified ρ–T curves normalized by ρ at 5 K.

© 2020年 応用物理学会