

トポケミカル反応による層状 NbO₂ の薄膜合成に関する検討Examination of thin-film synthesis of layered NbO₂ with topochemical reactions東工大物質理工学院¹, 元素戦略² ○佐藤 礼¹, 相馬 拓人¹, 大友 明^{1,2}Tokyo Tech., Dept. Chem. Sci. Eng.¹, MCES.², ○Aya Sato¹, Takuto Soma¹, Akira Ohtomo^{1,2}

E-mail: sato.a.an@m.titech.ac.jp

【はじめに】層状酸化物 LiNbO₂ から Li⁺ イオンを欠損させた Li_{1-x}NbO₂ は、ホールドーピング型超伝導を示す。エピタキシャル薄膜に対しては、二次元的な電子状態と高い可視光透明性が明らかにされている [1]。三角柱状 NbO₆ ユニットの、遷移金属ダイカルコゲナイドと同じ 2H 型構造をとる。この構造をとる酸化物は他に知られていない (Fig. 1)。ヨウ素溶液を用いたトポケミカル反応では、 $0 < x \leq 0.55$ の範囲において組成制御が可能である。本研究では、Li⁺ イオンの完全脱離やイオン交換による新たな構造・物性の発現に向けて、種々の溶液を用いたトポケミカル反応を検討した。

【実験】パルスレーザ堆積法により MgAl₂O₄ (111) 基板上に室温で堆積した非晶質の前駆体を高温に加熱することによって LiNbO₂ 薄膜をエピタキシャルに固相成長させた。種々の溶液に浸漬させた薄膜に対して X 線回折測定 (XRD) と四端子測定により結晶構造と電気特性を評価した。

【結果と考察】室温でヨウ素溶液に浸漬させた薄膜は、既報の通り超伝導を示し、as-grown の薄膜に対して c 軸長がわずかに伸長した [Fig. 2 (a), I₂@RT]。今回新たに検討した溶液の中では、濃硝酸だけがこれに近い反応性を示した。特に、耐圧密閉容器中で沸点近くに加熱した濃硝酸に浸漬させた場合、元の構造が保たれたまま c 軸長が著しく収縮し、かつ絶縁体化するふるまいが観測された [Fig. 2 (a), HNO₃@150 °C]。c 軸長の変化に関して、層状岩塩型構造をとる Li_{1-x}CoO₂ [2] との比較を Fig. 2 (b) に示す。わずかな伸長後に急激に収縮する両者のふるまいと絶縁体化したことを考慮すると、層状 NbO₂ (2H-NbO₂) またはそれに近い Li_{1-x}NbO₂ が生成したことが推論される。

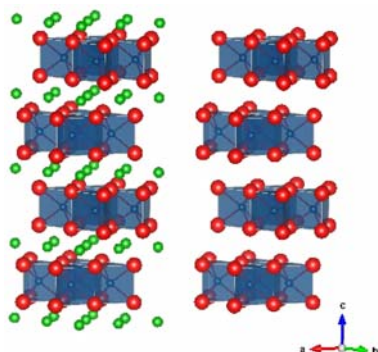
[1] T. Soma *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eabb8570 (2020).[2] G. G. Amatucci *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1114 (1996).

Fig. 1. Schematic crystal structures of LiNbO₂ (left) and its visionary derivative, 2H-NbO₂ (right).

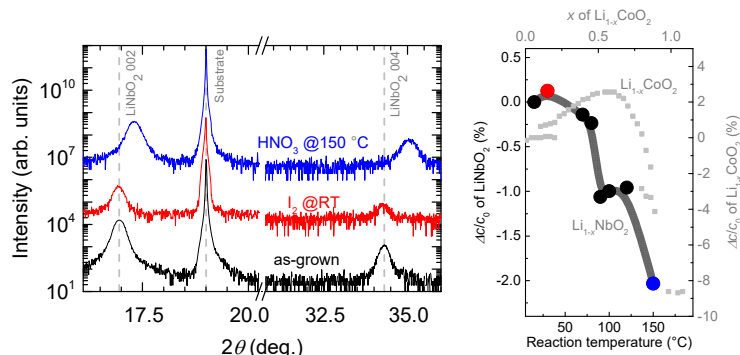


Fig. 2. (a) Out-of-plane XRD profiles for as-grown and reacted films with I₂/CH₃CN solution at room temperature (I₂@RT) and HNO₃ at 150 °C. (b) c-axis length of Li_{1-x}NbO₂ [I₂@RT: ●; HNO₃: ●; HNO₃@150 °C: ●] as a function of reaction temperature and those of Li_{1-x}CoO₂ (■) as a function of x [2].