

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和5（2023）年度 中間評価用〕

令和5年3月31日現在

研究期間：2021～2025  
課題番号：21H05008  
研究課題名：希土類単酸化物の創製による4f・5d電子系新機能の探索  
研究代表者氏名（ローマ字）：福村 知昭（FUKUMURA Tomoteru）  
所属研究機関・部局・職：東北大学・理学研究科・教授  
研究者番号：90333880

研究の概要：

安定な希土類の単酸化物は主に化学式  $R_2O_3$  ( $R$ :希土類元素) で表される強固な絶縁体である。研究代表者らが薄膜合成に成功した希土類単酸化物  $RO$  のほとんどは初めての単結晶もしくは新物質で、高い電気伝導性を示し、超伝導体や高温強磁性半導体も存在する。本研究では、希土類単酸化物すべてのエピタキシャル薄膜を合成し、希土類単酸化物の電子・磁性・超伝導性の機能開拓を行う。

研究分野：応用物性、薄膜および界面物性、結晶工学

キーワード：希土類単酸化物、スピントロニクス、酸化物エレクトロニクス、薄膜、ヘテロ構造

1. 研究開始当初の背景

希土類元素は銅酸化物超伝導体やネオジム磁石など様々な機能性材料に含まれている。それらの材料では、電子や磁性の機能は遷移金属元素が担い、希土類元素は結晶構造を維持する役割を担う。一方、安定な希土類の単酸化物は主にセスキ酸化物  $R_2O_3$  ( $R$ :希土類元素) で、高誘電率をもつ強固な絶縁体であることから、電界効果トランジスタ内のゲート絶縁層の役割を担う。しかし、希土類元素の5d・4f電子は大きなスピン軌道相互作用をもつため、最近さかんに研究されているスピントロニクスやトポロジカル絶縁体の観点から、電気伝導性をもつ希土類酸化物は有用な電子・磁気材料となるポテンシャルを有する。実際、希土類単酸化物として唯一の安定相である  $EuO$  は、スピントロニクス材料として研究されている。他の希土類単酸化物は1980年代初頭に高压合成の報告がいくつかあり、金属的な電気伝導性が確認されたものの、金属単体やセスキ酸化物との混合物である可能性が指摘されていた。

2. 研究の目的

最近、研究代表者らはパルスレーザー堆積法を用いたエピタキシャル薄膜の作製により、いくつかの希土類単酸化物薄膜を合成することに成功した（表1）。ここで際立つのが希土類単酸化物の高い電気伝導性と強磁性である。電気伝導性に乏しく磁性も小さい3d遷移金属単酸化物と対照的に、希土類単酸化物の電気伝導性は高く、強磁性や超伝導を示す物質が多い。そして希土類元素のf電子数が一つ変わるだけで大きく物性が変わるのも、大きな特徴である。また、2価の希土類イオンを含む化合物は稀であり、このような異常原子価をもつ化合物の物性を解明するのも基礎科学の観点から重要である。希土類単酸化物は単純な岩塩構造でヘテロ構造の作製も可能であり、さらに多様な物性が現れることが期待できる。そこで、希土類単酸化物とヘテロ構造を合成して、機能性電子・磁気・超伝導材料としてのポテンシャルを明らかにし、電子・磁気・超伝導物性と新機能を開拓することが本研究の目的である。

表1 合成した希土類単酸化物。赤字は本研究で得られた希土類単酸化物。

<b>YO</b> : 縮退半導体 Appl. Phys. Lett. (2016)	<b>GdO</b> : 高温強磁性伝導体 Appl. Phys. Lett. (2020)
<b>LaO</b> : 超伝導体 J. Am. Chem. Soc. (2018)	<b>TbO</b> : 高温強磁性伝導体 Dalton Trans. (2022)
<b>CeO</b> : 高ホール移動度金属 Phys. Rev. B (2022)	<b>DyO</b> : <i>in progress</i>
<b>PrO</b> : 近藤格子強磁性金属 Phys. Rev. B (2022)	<b>HoO</b> : 強磁性伝導体 Appl. Phys. Lett. (2022)
<b>NdO</b> : 強磁性金属 Phys. Rev. Mater. (2019)	<b>ErO</b> : <i>in progress</i>
(Pm: 放射性元素)	<b>TmO</b> : <i>in progress</i>
<b>SmO</b> : ヘビールフェルミオン金属 Phys. Rev. B (2017)	<b>YbO</b> : 高電子移動度半導体 Appl. Phys. Lett. (2019)
<b>EuO</b> : 強磁性半導体 *既知の物質	<b>LuO</b> : 縮退半導体 ACS Omega (2018)

3. 研究の方法

40年以上前に合成されたのみの軽希土類単酸化物（ $CeO$ 、 $PrO$ ）および固相として存在していなかった重希土類単酸化物（ $TbO$ 、 $DyO$ 、 $HoO$ 、 $ErO$ 、 $TmO$ ）のエピタキシャル薄膜をパルスレーザー堆積法により合成し、それらの基礎物性である電気的性質と磁氣的性質を解明する。希土類単酸化物には、超伝導体（ $LaO$ ）や大きな磁化をもつ強磁性体（ $EuO$ ）もあり、様々な物性をもつ希土類単酸化物を組み合わせ

せたヘテロエピタキシャル構造も作製することが可能である。そこで、これらのヘテロ構造の作製により、磁気近接効果や超伝導近接効果もしくはヘテロ界面の電子状態に由来する新奇物性を探索する。並行して、希土類単酸化物と金属単体とのヘテロ構造における界面伝導の発現をねらう。

#### 4. これまでの成果

本研究以前に合成を達成した希土類単酸化物は、軽希土類元素を含む、YO、LaO、NdO、SmO、および重希土類元素を含む GdO、YbO、LuO である。そして、本研究課題の開始以降、軽希土類単酸化物である CeO と PrO を合成に成功し、CeO が高いホール移動度をもつ常磁性金属であること、および PrO が近藤格子系のキュリー温度 28 K をもつ弱強磁性金属であること、を明らかにした。軽希土類単酸化物は 1980、1981 年にバルク多結晶の高圧合成の報告があったのみであるが、本研究ですべての軽希土類単酸化物のエピタキシャル薄膜合成と物性の解明を達成することができた。

一方、重希土類単酸化物では HoO と TbO の合成に成功した。従来の Ho モノカルコゲナイドやモノクタイトが高々数ケルビンのキュリー温度しか示さないのに対し、HoO は約 130 K という高いキュリー温度を示し、Ho 化合物に特有の複雑なスピン構造がそのキュリー温度直下で存在することがわかった。また、TbO は 231 K というかなり高いキュリー温度を示すことがわかった。一方で、これらの薄膜には Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> といったセスキ酸化物の不純物相が X 線回折で検出できるくらい混入してしまっていた。この不純物相を除去して、単酸化物固有の物性を解明する必要がある。

#### 5. 今後の計画

希土類単酸化物で未合成のものは、重希土類単酸化物 DyO、ErO、TmO である。これらの希土類単酸化物と薄膜合成に用いる単結晶基板の格子定数のマッチングが悪く、準安定相の薄膜を安定化させにくいと考えられるため、希土類単酸化物との格子マッチングがよいバッファー層を開発する。そして、セスキ酸化物不純物相を含まない単相の希土類単酸化物の合成を試みる。また、これまでに合成した YO、GdO、TbO、LuO はセスキ酸化物不純物相が含まれていたため、これらの不純物相が物性に及ぼす影響を調べる。そして、希土類単酸化物シリーズの合成を完遂する。これらの電子・磁気状態については、共同研究による光電子分光や X 線磁気円二色性分光により、それぞれの希土類単酸化物の基礎物性データを集める。

くわえて、複数の希土類単酸化物によるヘテロエピタキシャル構造の作製に取り組む。希土類単酸化物は単純な岩塩構造で格子定数も同等であり、ヘテロエピタキシャル構造の作製は可能である。EuO は化学的に安定で大きな磁化をもち、強磁性ヘテロ構造のレイヤーとして適しており、隣接層に対する顕著な磁気近接効果もしくは隣接層の希土類イオンとのスピン交換結合の発現が期待できる。そこで、EuO と強磁性を示す NdO や TbO とのヘテロ構造を作製し、磁気伝導特性を調べる。また、特異な界面磁気伝導の発現が期待される非磁性の CeO や SmO とのヘテロ構造を作製する。続いて、EuO よりキュリー温度が 200 K 高い GdO を用いたヘテロ構造で新規物性を開拓する。一方で、超伝導を示す LaO を用い、弱強磁性の PrO や非磁性の CeO・SmO とのヘテロ構造で、超伝導近接効果の効果を調べる。

#### 6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

“A high-*T*<sub>c</sub> heavy rare earth monoxide semiconductor TbO with more than half-filled 4f orbital”  
Satoshi Sasaki, [Daichi Oka](#), Kenichi Kaminaga, Daichi Saito, Taku Yamamoto, Nobuto Abe, Hirokazu Shimizu, [Tomoteru Fukumura](#)  
**Dalton Trans.**, Vol.51, pp.16648–16652 (2022). ( 査読有 )

“Rocksalt CeO epitaxial thin film as a heavy fermion system transiting from p-type metal to partially compensated n-type metal by 4f delocalization”  
Nobuto Abe, [Daichi Oka](#), Kenichi Kaminaga, Daisuke Shiga, Daichi Saito, Taku Yamamoto, Noriaki Kimura, Hiroshi Kumigashira, [Tomoteru Fukumura](#)  
**Phys. Rev. B**, Vol.106, No.125106, pp.1–6 (2022). ( 査読有 )

“Rock salt-type HoO epitaxial thin film as a heavy rare-earth monoxide ferromagnetic semiconductor with a Curie temperature above 130 K”  
Tahta Amrillah, [Daichi Oka](#), Hirokazu Shimizu, Satoshi Sasaki, Daichi Saito, Kenichi Kaminaga, [Tomoteru Fukumura](#)  
**Appl. Phys. Lett.**, Vol.120, No.082403, pp.1–5 (2022). ( 査読有 )

“Rocksalt-type PrO epitaxial thin film as a weak ferromagnetic Kondo lattice”  
Hirokazu Shimizu, [Daichi Oka](#), Kenichi Kaminaga, Daichi Saito, Taku Yamamoto, Nobuto Abe, Noriaki Kimura, Daisuke Shiga, Hiroshi Kumigashira, [Tomoteru Fukumura](#)  
**Phys. Rev. B**, Vol.105, No.014442, pp.1–6 (2022). ( 査読有 )

#### 7. ホームページ等

<http://issc.chem.tohoku.ac.jp/FukumuraLabHP/home.html>