

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14532

研究課題名（和文）重元素ニクトゲン正方格子絶縁体における高移動度化と超伝導物性開拓

研究課題名（英文）Enhancement of carrier mobility and development of superconducting properties in heavy pnictogen square net insulators

研究代表者

河底 秀幸（Kawasoko, Hideyuki）

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：20757132

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：多層膜固相エピタキシー法を用いて、La₂O₂Bi₂エピタキシャル薄膜を初めて合成し、既報の多結晶試料の3倍の高移動度を実現し、La₂O₂Bi₂が半金属であることを明らかにした。また、分子線エピタキシー法によるLa₂O₂Sb₂エピタキシャル薄膜にも成功し、La₂O₂Sb₂エピタキシャル薄膜における劇的な抵抗低減の起源がSb欠損にあることを明らかにした。さらに予想外の展開として、多層膜固相エピタキシー法により、1000℃近くの高温条件で、LaSbとLaBiの薄膜合成を実現した。また、Y₂O₂Bi₂多結晶試料に対して、様々な元素置換を施すことで、酸素挿入に限らない超伝導転移温度のc/a比依存性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンの発見以降、単原子の原子層物質は八面体格子系を中心としてさかんに研究されている。そうした中、本研究では、単原子正方格子層を含む層状物質La₂O₂Pn（Pn =Sb, Bi）のエピタキシャル薄膜の合成を実現し、電子物性を評価した。八面体格子系に肩を並べる成果とは言い難いが、単原子正方格子という新しい系を開拓できた点に学術的な意義がある。また、多層膜固相エピタキシー法によって、単原子正方格子物質だけではなく、岩塩構造のLaPnの薄膜合成も実現できたことから、蒸気圧の高い元素を含む物質の薄膜合成における多層膜固相エピタキシー法の有用性を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have synthesized La₂O₂Bi₂ epitaxial thin films by multilayer solid phase epitaxy for the first time, achieved three times higher mobility than previously reported polycrystalline samples, and revealed the semimetallic nature of the La₂O₂Bi₂. We synthesized La₂O₂Sb₂ epitaxial thin films by molecular beam epitaxy, and demonstrated that the Sb deficiency is the origin of the dramatic resistance reduction in La₂O₂Sb₂ epitaxial thin films. As an unexpected result, rock-salt type LaSb and LaBi thin films were synthesized by multilayer solid phase epitaxy under high temperature conditions of nearly 1000 °C. In addition, we found a c/a ratio dependence of the superconducting transition temperature, which is not limited to oxygen insertion, by applying various elemental substitutions to Y₂O₂Bi₂ polycrystalline samples.

研究分野：固体化学

キーワード：正方格子 ニクトゲン エピタキシャル薄膜 超伝導 高移動度

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導に代表されるように、層状物質における物性開拓は古くから盛んである。最近では、グラフェンにおける超高移動度と量子輸送現象が発見され以降、ハニカム格子系を中心として、究極の層状物質である原子層物質における研究が活発化している。

RE_2O_2Pn (RE = 希土類元素; Pn = Sb, Bi) はニクトゲン (Pn) 正方格子と RE_2O_2 層で構成される層状物質であり、フェルミ準位近傍の電子状態が Pn の p 軌道のみで構成される。したがって、単原子 Pn 正方格子のみが電気伝導に関与するため、 RE_2O_2 層への元素置換によるランダムネスの導入を伴わないキャリアドーピングによる物性開拓ができる。そうした中、 RE_2O_2Bi において、ランダムネスの導入を伴わない過剰酸素挿入による「正方格子層間距離の伸長」というユニークな手法を見出し、超伝導や高移動度を実現した [R. Sei, H. Kawasoko *et al.*, Dalton. Trans. 49, 3321 (2020), K. Matsumoto, H. Kawasoko *et al.*, Appl. Phys. Lett. 116, 191901 (2020)]。

これらの RE_2O_2Pn における研究は、多結晶バルク試料を用いた研究であり、エピタキシャル薄膜などの単結晶試料を合成できれば、多結晶試料では不可能な、 Pn 正方格子のイントリンシックな物性解明も可能となる。ただ一般に、 Pn の高い蒸気圧ゆえに、 Pn を含む物質の薄膜合成は困難である。しかし、スパッタリング装置を用いた多層膜固相エピタキシー法により、 $MgO(001)$ 基板上に、高結晶性の $La_2O_2Sb(001)$ エピタキシャル薄膜を初めて合成し、既報の多結晶バルク試料の 1/10000 程度の極めて低い電気抵抗率を実現した [Y. Yamamoto, H. Kawasoko *et al.*, J. Mater. Chem. C 9, 6880 (2021)]

2. 研究の目的

本研究では、多層膜固相エピタキシー法によりニクトゲン正方格子酸化物 RE_2O_2Pn (RE = 希土類元素; Pn = Sb, Bi) のエピタキシャル薄膜を合成し、エピタキシャル圧縮歪み・化学ドーピング・極薄膜化により、高移動度や超伝導の実現をめざす。また、移動度と超伝導転移温度における次元性・キャリア密度の役割を体系的に明らかにする。

3. 研究の方法

多層膜固相エピタキシー法を用い、 RE_2O_2Pn (RE = 希土類元素; Pn = Sb, Bi) のエピタキシャル薄膜を合成する。また、合成条件の最適化により、高品質化をめざす。得られた薄膜については、結晶構造・化学組成・電子輸送特性を評価する。

4. 研究成果

(1) La_2O_2Bi エピタキシャル薄膜の合成と物性評価

多層膜固相エピタキシー法を用い、単結晶基板・加熱温度などの合成条件を最適化することで、 $MgO(100)$ 基板上でのみ、 La_2O_2Bi エピタキシャル薄膜が合成できることを見出した。電気抵抗率の温度依存性を既報と比較することで、 La_2O_2Bi エピタキシャル薄膜が、おおよそ化学量論組成であることがわかった。キャリア移動度は $21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (10 K) となり、既報の多結晶バルク試料の 3 倍に増大した。これは、主に、エピタキシャル薄膜化による粒界散乱の低減に由来すると考えられる。また、ホール係数は、150 K 前後で負から正に符号が反転し、光学吸収スペクトル測定では、バンドキャップは観測されなかった。したがって、 La_2O_2Bi エピタキシャル薄膜が半金属であることがわかった [Y. Yamamoto, H. Kawasoko *et al.*, ACS Appl. Nano Mater. 6, 20673 (2023)]。

(2) La_2O_2Sb エピタキシャル薄膜の合成と物性評価

La_2O_2Sb エピタキシャル薄膜では更なる物性開拓を狙い、多層膜固相エピタキシー法を用い、異なる単結晶基板上への合成を試みた。単結晶基板としては MgO (格子ミスマッチ: -3.6%)、 SrF_2 (-0.73%)、 $MgAl_2O_4$ (0.63%)、 $GdScO_3$ (2.6%)、 $DyScO_3$ (3.1%)、 $NdGaO_3$ (5.5%)、 $LaAlO_3$ (6.4%) を用いた。結果としては、 $MgO(001)$ 基板のみで単相の $La_2O_2Sb(001)$ エピタキシャル薄膜が得られたが、それ以外の基板では、 La_2O_3 や $LaOF$ などの不純物相の形成により、 $La_2O_2Sb(001)$ エピタキシャル薄膜を単相で得ることはできなかった。これらの結果から、多層膜固相エピタキシー法では、良好な格子ミスマッチだけではなく、前駆体多層膜との反応し難さという観点での基板の選定が重要であることがわかった。

合成条件の狭さゆえに、多層膜固相エピタキシー法では薄膜制御が困難であったため、分子線エピタキシー法により、 La_2O_2Sb エピタキシャル薄膜 (MBE 膜) の直接成膜にも取り組んだ。そ

の電気輸送特性の解明をめざした。その結果、MgO(001)基板を用い、La と Sb を蒸着源として、蒸着速度比率・酸素分圧・成長温度を最適化することで、直接成膜による La₂O₂Sb エピタキシャル薄膜の合成を初めて実現した。さらに、結晶構造解析と化学組成分析から、MBE 膜は Sb 欠損を多く含むながらも、多層膜固相エピタキシー法で合成した La₂O₂Sb エピタキシャル薄膜 (SPE 膜) と同等の結晶性を維持していることがわかった。MBE 膜の電気抵抗率は半導体的な挙動を示し、300 K では、多結晶バルク試料の約 1/10000、SPE 膜の約 1/2 となった。ホール効果の測定から、MBE 薄膜の電子キャリア密度は、SPE 膜と比べて約 10 倍程度大きくなり高く、Sb 欠損に由来する電子キャリアが多く存在することがわかった。また、成膜手法によらず、La₂OSb エピタキシャル薄膜では低い電気抵抗率が実現することがわかった。これらの成果については、現在論文準備中である。

(3) 岩塩型構造 LaSb・LaBi の薄膜合成

予想外の展開として、上記の La₂O₂Bi・La₂O₂Sb エピタキシャル薄膜の合成条件の最適化の過程で、1000°C 近くの高温条件において、MgAl₂O₄(001) 基板上に岩塩構造の LaSb(001) エピタキシャル薄膜の合成を見出した。高温条件に由来して高い結晶性が実現し、LaSb(001) エピタキシャル薄膜における室温の電気抵抗率は、単結晶バルク試料と同程度となった [N. Ishigane, **H. Kawasoko**, *et al.*, *Chem. Lett.* **52**, 263 (2023)]。さらに、1000°C 近くの高温条件で、(001) 配向した LaBi 薄膜の合成にも成功した。LaBi 薄膜では、金属的な電気伝導性に加え、非線形なホール効果も観測し、バルク物質に整合する半金属状態が実現していることがわかった [K. Yoshikawa, **H. Kawasoko**, *et al.*, *CrystEngComm* **26**, 2940 (2024)]。LaSb などの希土類モノニクタイトの薄膜合成では、ニクトゲンの蒸発のしやすさから、分子線エピタキシー法などによる直接成膜では、400°C 程度が上限であり、蒸気圧の高い元素を含む物質の薄膜合成における多層膜固相エピタキシー法の有用性を示すことができた。

(4) Y₂O₂Bi の超伝導における元素置換効果

La₂O₂Bi と La₂O₂Sb エピタキシャル薄膜合成の過程で、薄膜合成条件が狭いこともあり、薄膜試料での超伝導観測には至らなかった。そこで、Y₂O₂Bi の多結晶バルク試料を用いて、超伝導物性における H 置換、F 置換、Li 挿入の効果を検討した。H 置換と Li 挿入では、c 軸長が増加した。一方で、F 置換では、c 軸長に減少した。また対照的に、a 軸長は、ドーピングの元素種・組成によらず、ほぼ一定であった。これらの結果は、Bi 正方格子内の Bi-Bi 結合は強く、層間の Bi 正方格子同士の結合が相対的に弱いことを示唆する。さらに、H 置換、F 置換、Li 挿入を施したすべての試料が、金属的な電気伝導を示した。また、合成した試料では、F 組成の最も高い試料を除いたすべてにおいて、超伝導転移を確認し、ドーパントの元素種によらず、c/a 比の増加とともに、超伝導転移温度が向上する傾向を見出した。多結晶バルク試料また、既報の酸素挿入された Y₂O₂Bi と比較すると、c/a 比が同程度であっても Li 挿入や F 置換した試料では高い超伝導転移温度を示した。これは、導入された電子キャリアが、超伝導転移温度の向上に寄与していると考えられる [K. Terakado, **H. Kawasoko** *et al.*, *Dalton Trans.* **51**, 847–851 (2022)]。

(5) その他

上記の La₂O₂Bi などの RE₂O₂Pn (RE = 希土類元素; Pn = Sb, Bi) に関するこれまでの研究成果をまとめたレビュー論文を *iScience* 誌に出版した [**H. Kawasoko** *et al.*, *iScience* **25**, 104742 (2022)]。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Terakado Kyohei, Kawasoko Hideyuki, Fukumura Tomoteru	4. 巻 51
2. 論文標題 Versatile control of the superconducting transition temperature in anti-ThCr ₂ Si ₂ -type Y ₂ O ₂ Bi via H, Li, or F doping	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 847 ~ 851
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT04023E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawasoko Hideyuki, Fukumura Tomoteru	4. 巻 25
2. 論文標題 Superconductivity and improved electrical conduction in anti-ThCr ₂ Si ₂ -type RE ₂ O ₂ Sb and RE ₂ O ₂ Bi with pnictogen square net	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 iScience	6. 最初と最後の頁 104742 ~ 104742
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.isci.2022.104742	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ishigane Noriyuki, Kawasoko Hideyuki, Yamamoto Yuki, Fukumura Tomoteru	4. 巻 52
2. 論文標題 Rock-salt Type LaSb Epitaxial Thin Film Grown by Multilayer Solid-phase Epitaxy at High Temperature Close to 1000 °C	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 263 ~ 266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Yuki, Kawasoko Hideyuki, Fukumura Tomoteru	4. 巻 6
2. 論文標題 Multilayer Solid-Phase Epitaxy of La ₂ O ₂ Bi Thin Films toward Higher Electrical Conduction in a Monatomic Bi Square Net Semimetal	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 20673 ~ 20677
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c03344	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshikawa Kenshin, Kawasoko Hideyuki, Fukumura Tomoteru	4. 巻 26
2. 論文標題 Semimetallic electrical properties of rock salt-type LaBi thin films grown by solid-phase reaction of La/Bi multilayer precursors	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 2940 ~ 2944
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4CE00198B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yamamoto Yuki, Kawasoko Hideyuki, Fukumura Tomoteru
2. 発表標題 Significantly improved electrical conduction of Sb square net in anti-ThCr ₂ Si ₂ type La ₂₀ Sb thin films grown by multilayer solid-phase epitaxy
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Matsumoto Kota, Kawasoko Hideyuki, Fukumura Tomoteru
2. 発表標題 Increased electrical conduction in anti-ThCr ₂ Si ₂ -type La ₂₀ Bi with Bi square net via oxygen intercalation and hole doping
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川 賢伸、河底 秀幸、福村 知昭
2. 発表標題 多層膜固相エピタキシー法で合成したLaBi薄膜の電気輸送特性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本 裕貴、Major Marton、河底 秀幸、福村 知昭、Alff Lambert
2. 発表標題 分子線エビタキシー法により合成した La202Sb エピタキシャル薄膜の電気伝導
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	福村 知昭 (Fukumura Tomoteru)	東北大学・理学研究科 (11301)	
研究協力者	山本 裕貴 (Yamamoto Yuki)	東北大学・理学研究科 (11301)	
研究協力者	寺門 恭兵 (Terakado Kyohei)	東北大学・理学研究科 (11301)	
研究協力者	石金 周将 (Ishigane Noriyuki)	東北大学・理学研究科 (11301)	
研究協力者	吉川 賢伸 (Yoshikawa Kenshin)	東北大学・理学研究科 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------