

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2019

課題番号：18H01700

研究課題名(和文) 絶縁体極薄膜中の新奇機能探索

研究課題名(英文) Exploration of unique functions in ultra-thin insulator films

研究代表者

平松 秀典 (Hiramatsu, Hidenori)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：80598136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、特徴的な結晶構造を有する電子相関の強い「絶縁体」(絶縁体=ギャップが開いているものすべてとする)化合物に着目し、それらの高品質な試料への高濃度キャリアドーピングによって、主に下記2点の新しい電子・磁気機能の発現を達成した。1. 絶縁体硫化物SrHfS₃へのp型&n型キャリアドーピングと緑色発光 2. ZrCuSiAs型SmFeAsOへの高濃度キャリアドーピングと48ケルビンの高温超伝導

研究成果の学術的意義や社会的意義

全く新しい研究アプローチにより、非ドーピングでは絶縁体とされる新物質への電子・磁気機能発現につなげたことは、これからの新機能物質探索の礎となることが期待できる。SrHfS₃は、III-V族化合物を利用して現在実用化されている発光ダイオードが抱える致命的な問題の「グリーンギャップ」(緑色の発光効率だけが悪い)を解決することができる可能性を秘めた新物質であり、SmFeAsOは、高濃度キャリアドーピングによって50ケルビン程度の超伝導を示すことから、高価な液体ヘリウムを使うことなく、液体水素(温度=20ケルビン)を利用した医療機器MRIなどで使われている超伝導磁石への将来応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：I focused on strongly correlated insulators with characteristic crystal structures. Through various heavy carrier doping techniques, I found the following two novel electronic and magnetic functions: 1. p- and n-type carrier dopings and green emission of insulating sulfide SrHfS₃, 2. Heavy carrier doping of SmFeAsO with the ZrCuSiAs structure and its high T_c superconductivity at 48 K

研究分野：機能物質探索

キーワード：磁性体 超伝導 半導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

代表的な高温超伝導体における共通点と相違点に着目し、表1にまとめた。

表1: 代表的な高温超伝導体の比較

銅酸化物超伝導体		鉄系超伝導体
共通点	反強磁性	キャリア ^{-p} → 超伝導
母相	モット絶縁体	金属
相違点	ネール温度 (K) > 300	~150
	最高 T _c (K) 134	55

これらの違いは母相の電子相関の違いを反映している。

図1に、銅酸化物と鉄系超伝導体における、横軸が電子または正孔のドーピング濃度、縦軸が温度、そして図中にそれぞれの電子状態を記してある「電子相図」を示す。この図にあるように、どちらも超伝導体になる前の母相の反強磁性体に電子または正孔キャリアをドーピングして、その反強磁性秩序を壊すことによって、高温超伝導が出現する。

ところが、両者には、最大超伝導臨界温度 (T_c) の大きな違いにつながる以下に示す2点の決定的な相違点がある。

1. 母相は共に反強磁性体であるが、銅酸化物は電子相関の強いモット「絶縁体」であるのに対して、鉄系化合物はギャップの閉じた金属である。
2. 母相の電子相関の違いを反映して、銅酸化物母相のネール温度（反強磁性ー常磁性転移温度）は鉄系化合物よりもはるかに高い。

この2つの大きな違いが、最高 T_c の違い（すなわち、銅酸化物では 134 K であるのに対して、鉄系では 55 K）につながっていると考えられる（表1）。

そこで、鉄系関連物質母相の殆どが金属的な電子構造を有するにもかかわらず、数少ない絶縁体の電子構造を有する TlFe_{1.6}Se₂にまず着目した。この物質のネール温度は約 500 K で、電子相関の強い銅酸化物母相と同じ環境ができあがっていると考えた。そこで、通常の固体による電界効果トランジスタよりも1桁以上高濃度のキャリアドーピングが可能、イオン液体をゲート絶縁体とした電気二重層トランジスタ (EDLT) を作製し、高濃度キャリアドーピングによる、銅酸化物並みもしくは越える高 T_c の実現に挑戦した。絶縁体ー金属転移の観察には成功したものの、外部電場による超伝導の直接誘起はできなかった。(PNAS 2014)

そこで、次に、「絶縁体的な」性質を示す鉄系超伝導体の一つ FeSe 極薄膜に着目した。FeSe は、バルク体では T_c = 8 K の超伝導体であるにもかかわらず、膜厚が 50 nm 以下の領域になると、バンド絶縁体的な挙動 (= 温度低下に伴い抵抗率が上昇する) に変化することが知られていた (その起源はエピタキシャル歪みと考えられている)。そこで、高品質 FeSe 薄膜を作製し、その EDLT 特性を調べた。ゲート電圧を +5.5 V まで上昇させることによって、最高 35 K の T_c の観察に成功した。この T_c はバルクよりも4倍以上高い。ホール効果測定の結果から、1×10¹⁵ cm⁻² を越える高い電子密度がチャンネル層に蓄積できたことがこの高 T_c につながったと考えられる。

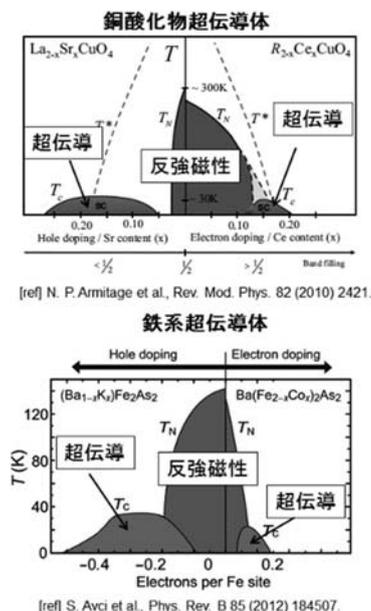


図1: 銅酸化物超伝導体(上)と鉄系超伝導体(下)の典型的な電子相図

以上の結果から、絶縁体化合物（特に電子相関の強い（層状）化合物）に、一般的な元素置換ではなし得ないほどの高濃度の電子・正孔をドーピングすることによって、超伝導が発現するという研究戦略を実証することができた。

2. 研究の目的

結晶構造・化学組成にそれぞれ特徴を持つ「絶縁体」に着目し、EDLTなどを用いた超高濃度のキャリアドーピングによって、今までに無い電子・磁気機能を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

上述の研究戦略を、以下に示す特徴的な絶縁体の候補物質に対して適用することによって、超伝導だけでなく、新奇な電子・磁気機能の発現を目指し、研究戦略としての実効性を明らかにする。

1. PbO型もしくは類似構造化合物

前述のFeSeはPbO型構造を有する。この化合物の特徴は、その層状構造における各層が事実上電荷を持っていないことである（ $\text{Fe}^{2+}\text{Se}^{2-}$ 、 $\text{Pb}^{2+}\text{O}^{2-}$ ）。そして、この構造を有する化合物は非常に限られており、FeS（2元系状態図では安定相ではない）、FeTe（超伝導体ではない）、そして酸化物ではSnO、PbOである。これらの特徴的な構造に由来したFeSeのような予想外の高温超伝導、もしくは室温強磁性などの新奇機能の発現を期待している。

2. ZrCuSiAs型およびThCr₂Si₂型化合物

これらの化合物は鉄系超伝導体の関連物質は、電子相関の強い高ネール温度の反強磁性絶縁体となる。高濃度キャリアドーピングにより、磁気秩序を崩すことができれば、77 Kを越える高T_c超伝導もしくは室温強磁性の実現を期待している。

4. 研究成果

1) 絶縁体硫化物SrHfS₃へのp型&n型キャリアドーピングと緑色発光

p型とn型両方の電気伝導性と高効率な緑色発光という2つの機能を新材料で両立するため、(1) 高対称性結晶中の「非結合性軌道」の利用と、(2) バンドの折り畳みを利用した直接遷移型バンドギャップを有する結晶構造の選定、という2つの独自の化学設計指針を提案し、その後候補材料のスクリーニングを行った（図2）。

図2aに分子軌道図を示す。通常、半導体中の正孔はエネルギー準位の深い結合性軌道を占有し、電子は浅い反結合性軌道を占有する。しかし、電子は深いエネルギーを持つほど半導体中で安定化され、正孔は浅い準位ほど安定になる。そのため、p型とn型の電気伝導性を実現するためには、電子が占有する準位のエネルギーを深くしつつ、正孔の準位を浅くする必要がある。

そこで、まず「非結合性軌道」を利用することを考えた。高対称性の結晶構造中では、金属や非金属元素の電子軌道が正味の結合・反結合軌道を作ることができず、非結合性軌道を形成することがある。金属と非金属元素の非結合性軌道は浅い価電子帯上端と深い伝導帯下端を形成するため、正孔と電子両方の電気伝導キャリアを安定化させることができると考えた。

次に、周期表の左側に位置する前周期遷移金属（例えばHfやZr）からなる高対称性の立方晶ペロブスカイト型構造を有する化合物は、正孔・電子共に非結合性軌道で構成される価電子帯上端と伝導帯下端を占有するため、p型・n型伝導に適したエネルギーバンド構造を持っている。しかし、その立方晶ペロブスカイトの価電子帯上端と伝導帯下端は間接遷移型のバンド構造を持つため、高効率の発光は期待できない。そこで、立方晶ペロブスカイトの長周期構造を選択することにより、バンドを物質内部で意図的に折りたたみ、直接遷移型のバンド構造を得ることを考えた（図2b）。

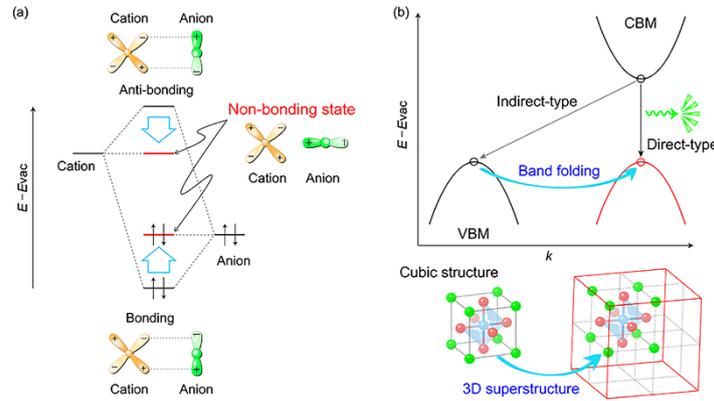


図2 直接遷移型の高効率緑色発光半導体の設計指針

図 3a にこれらの設計指針をもとに選定した斜方晶 SrHfS_3 の結晶構造とバンド構造を示す。 SrHfS_3 は立方晶ペロブスカイトの格子定数 a, b, c をそれぞれ $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 倍した長周期構造を持つ。この長周期構造に起因して、第一原理計算から得られた SrHfS_3 のバンド構造は直接遷移型となっており、高効率な光の吸収と発光が期待できた。また硫黄 (S) の p 軌道とハフニウム (Hf) の d 軌道でそれぞれ形成される価電子帯上端と伝導帯下端は、真空準位 (E_{vac}) から見てそれぞれ -6 から -4 eV 付近に位置しており、いずれも p 型・n 型ドーピングに適した準位となっており、これは設計指針に合致した新材料だった。

そこで、その SrHfS_3 試料を固相反応法で合成した。リン (P) およびランタン (La) を、それぞれ硫黄 (S)、ストロンチウム (Sr) 位置に適量で置換することにより、p 型および n 型の電気伝導性を制御できることを実験的に実証した (図 3b)。また、フォトルミネッセンス (PL) 測定からは、室温においても目視可能なほど明るい緑色発光 (波長 520 nm) が観測された (図 3c)。これらの結果は、 SrHfS_3 が緑色 LED 用の半導体材料として有望であることを示しているのと同時に、今回の材料設計指針の有用性も実証していると言える。

2) ZrCuSiAs 型 SmFeAsO への高濃度キャリアドーピングと高温超伝導

ZrCuSiAs 型構造と呼ばれる鉄系超伝導体 REFeAsO (RE : 希土類元素) は、 O^{2-} 位置を F で部分置換する電子ドーピングにより高温超伝導を発現し、その臨界温度 (T_c) は SmFeAsO において 55 K と、常圧下では銅酸化物に次ぐ高さを誇る。近年、F の代わりに H をドーパントとすることで、その固溶限界 ($\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の x) を 0.2 から 0.8 まで向上でき、さらに、F 添加では観測できなかった新たな超伝導状態や、その母相の存在を見いだした²⁾。この超伝導発現機構解明のためには角度分解光電子分光法を駆使した電子状態解析が有効であり、それには単結晶状の試料が必要不可欠である。しかしこれまで、十分な大きさと水素濃度の両方を実現する $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ 単結晶の合成は技術的に非常に困難であった。そこで、単結晶基板上的 (1 cm 角) エピタキシャル薄膜が、大面積を有する単結晶と見なせることに着目し、高濃度に水素ドーピング (つまりキャリアドーピング) された $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ へテロエピタキシャル薄膜の作製を試みた。

パルスレーザー堆積法によりノンドーピング SmFeAsO エピタキシャル薄膜を作製し、その後 O を高濃度で H 置換するために、水素供給源となる CaH_2 中で熱処理を施した。具体的には図 4 中の方法で区濃度キャリアドーピングに挑戦した。

X 線回折による構造解析と環状明視野法を用いた走査型透過電子顕微鏡 (ABF-STEM) 像から、熱処理によりトポクティックに O が H で部分置換されることを明らかにした。

その水素濃度 x は約 0.4 であり、高濃度の水素が SmFeAsO 中に取り込まれていることを突き止めた。

電気抵抗率の温度変化測定から、ノンドープ SmFeAsO 薄膜は超伝導転移を示さなかったが、高濃度水素添加を施すことで $\text{SmFeAsO}_{0.6}\text{H}_{0.4}$ エピタキシャル薄膜が $T_c = 48 \text{ K}$ の超伝導転移を発現することを見いだした (図 5)。以上から、 ZrSiCuAs 型鉄系超伝導体エピタキシャル薄膜において初めて高濃度水素添加によるキャリアドーピングで高 T_c 超伝導転移の誘起に成功した。

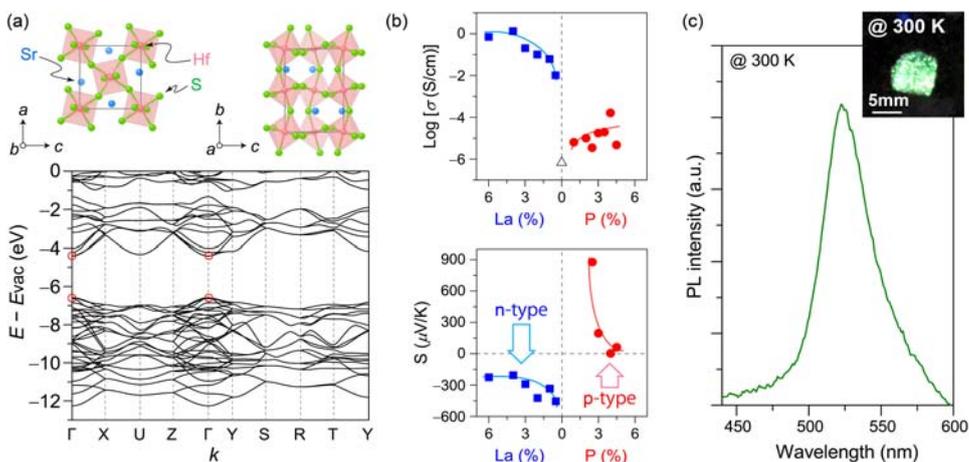


図 3 斜方晶 SrHfS_3 の結晶構造、バンド構造、光電子物性

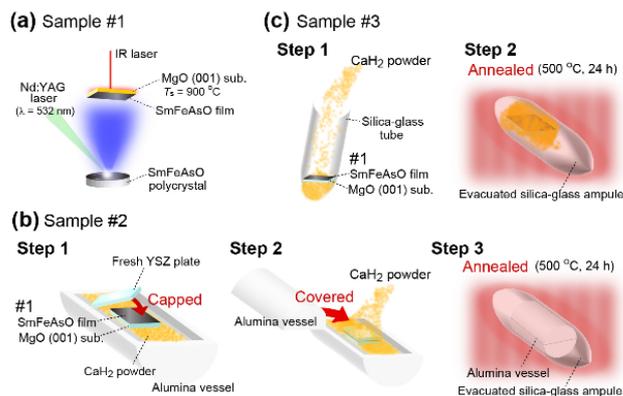


図 4 ZrCuSiAs 型 SmFeAsO エピタキシャル薄膜への水素によるキャリアドーピング手法

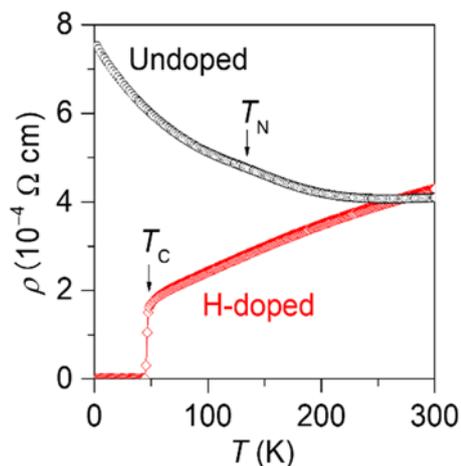


図 5 SmFeAsO エピタキシャル薄膜の抵抗率の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Hanzawa, M. Sasase, H. Hiramatsu, and H. Hosono	4. 巻 32
2. 論文標題 Stabilization and heteroepitaxial growth of metastable tetragonal FeS thin films by pulsed laser deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Supercond. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 054002-1 - 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6668/ab097e	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 S. Haindl, E. Kampert, M. Sasase, H. Hiramatsu, and H. Hosono	4. 巻 32
2. 論文標題 Low anisotropic upper critical fields in SmO _{1-x} FeAs thin films with a layered hybrid structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Supercond. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 044003-1 - 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6668/aafe3d	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 該当する
1. 著者名 K. Hanzawa, S. Iimura, H. Hiramatsu, and H. Hosono	4. 巻 141
2. 論文標題 Material Design of Green-Light-Emitting Semiconductors: Perovskite-Type Sulfide SrHfS ₃	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 5343-5349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b13622	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 K. Hanzawa, Y. Yamaguchi, Y. Obata, S. Matsuishi, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono	4. 巻 99
2. 論文標題 Insulator-like behavior coexisting with metallic electronic structure in strained FeSe thin films grown by molecular beam epitaxy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 035148-1 - 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.035148	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 Z. Xiao, F. -Y. Ran, M. Liao, H. Hiramatsu, K. Ide, H. Hosono, and T. Kamiya	4. 巻 20
2. 論文標題 Multiple states and roles of hydrogen in p-type SnS semiconductors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 20952-20956
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp02261e	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 該当する

1. 著者名 H. Hiramatsu, K. Hanzawa, T. Kamiya, and H. Hosono	4. 巻 32
2. 論文標題 Particulate Generation on Surface of Iron Selenide Films by Air Exposure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Supercond. Nov. Magn.	6. 最初と最後の頁 3047-3055
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10948-019-5020-9	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 M. Tsuji, K. Hanzawa, H. Kinjo, H. Hiramatsu, and H. Hosono	4. 巻 1
2. 論文標題 Heteroepitaxial thin-film growth of a new ternary nitride semiconductor CaZn ₂ N ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Appl. Electron. Mater.	6. 最初と最後の頁 1433-1438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00248	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 M. Tsuji, H. Hiramatsu, and H. Hosono	4. 巻 58
2. 論文標題 Tunable Light Emission through the Range 1.8-3.2 eV and p-Type Conductivity at Room Temperature for Nitride Semiconductors, Ca(Mg _{1-x} Zn _x) ₂ N ₂ (x = 0 - 1)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 12311-12316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01811	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 J. Matsumoto, K. Hanzawa, M. Sasase, S. Haindl, T. Katase, H. Hiramatsu, and H. Hosono	4. 巻 3
2. 論文標題 Superconductivity at 48 K of heavily hydrogen-doped SmFeAsO epitaxial films grown by topotactic chemical reaction using CaH ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Mater.	6. 最初と最後の頁 103401-1 -9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.3.103401	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7件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Hidenori Hiramatsu and Hideo Hosono
2. 発表標題 Heteroepitaxial Growth and Superconductivity of Iron-Based Layered Compounds
3. 学会等名 6th International Conference on Superconductors and relevant functional materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kota Hanzawa, Masato Sasase, Hidenori Hiramatsu, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono
2. 発表標題 Electrical Transport Properties of Iron-Chalcogenide Epitaxial Thin Films Grown via Non-Equilibrium Process under Electric Field
3. 学会等名 The 31st International Symposium on Superconductivity (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kota Hanzawa, Soshi Iimura, Hidenori Hiramatsu, and Hideo Hosono
2. 発表標題 A new perovskite-type sulfide semiconductor, SrHfS ₃ , exhibiting intense green emission at room temperature
3. 学会等名 2018 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hidenori Hiramatsu, Taku Hanna, Isao Sakaguchi, and Hideo Hosono
2. 発表標題 Ultra-highly hydrogen-sensitive thermal desorption spectroscopy (TDS) system: detection limit $\sim 10^{16}$ cm ⁻³
3. 学会等名 5th Solid-state Chemistry & Ionics (SCI) Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 半沢幸太, 飯村壮史, 平松秀典, 細野秀雄
2. 発表標題 ペロブスカイト硫化物SrHfS ₃ の室温緑色発光
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平松秀典, 神谷利夫, 細野秀雄
2. 発表標題 多元系物質のバルク・薄膜合成と光電子物性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平松秀典, 飯村壮史, 神谷利夫, 細野秀雄
2. 発表標題 新半導体物質の探索研究における実験現場での計算科学の活用
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 H. Hiramatsu and H. Hosono	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 29
3. 書名 Growth, Properties, and Device Fabrication of Iron-Based Superconductor Thin-Films	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----