

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600091

研究課題名(和文)還元性固相エピタキシーの開発による異常原子価層状Bi酸化物単結晶薄膜の作製

研究課題名(英文) Fabrication of layered Bi oxide single crystalline thin film with anomalous valence by developing reductive solid phase epitaxy

研究代表者

福村 知昭 (FUKUMURA, Tomoteru)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90333880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Y2O2BiはBiが-2価の異常原子価をもち正方格子を形成する層状物質である。これまで粉末多結晶の合成のみであったが、我々は粉末前駆体ベースの還元性固相エピタキシー法を開発し、初めてエピタキシャル薄膜を得ることに成功した。さらに改良を進め、多層膜を前駆体とする還元性固相エピタキシー法を開発し、結晶性を大幅に改善した。その結果、Bi正方格子に由来する強いスピン軌道相互作用を伴った二次元電子伝導を示すことがわかった。そして、この手法でY以外の希土類元素RでもR2O2Biエピタキシャル薄膜が作製できるようになり、f電子磁性とBi正方格子の相互作用を反映する特異な磁気伝導特性を発見した。

研究成果の概要(英文)：Y2O2Bi is a layered compound possessing anomalous valence Bi²⁻ square net. Only powder polycrystal has been synthesized in previous studies, so that intrinsic physical properties were not sufficiently investigated. In this study, we developed reductive solid phase epitaxy with powder precursor for thin film epitaxy of this compound. Subsequently, we developed multilayer solid phase epitaxy, resulting in large improvement of thin film crystallinity. Consequently, we successfully observed two dimensional electronic transport with large spin orbit interaction owing to the Bi square net. By using the solid phase epitaxy, various R2O2Bi (R = rare earth) epitaxial thin films were grown. These R2O2Bi showed peculiar magnetotransport properties reflecting interaction between f electron magnetism and Bi square net.

研究分野：固体化学

キーワード：エピタキシャル 超格子 酸化物 スピン軌道相互作用 磁気抵抗

1. 研究開始当初の背景

2011年に、層状Bi酸化物 R_2O_2Bi ($R =$ 希土類, Y)の多結晶粉末体の合成が報告された [引用文献] R_2O_2Bi 中のBiは二次元正方格子の単原子層を形成している。したがって、Biの大きなスピン軌道相互作用によるトポロジカル絶縁体の性質が期待されるが、それを明らかにするために単結晶やエピタキシャル薄膜の合成が望まれる。一般に、酸化物中でBiは+3価のイオンを形成するが、この物質中ではBiは-2価という異常な還元状態にある。このような価数は酸化物薄膜作製プロセスでは超高真空下でも合成できないため、合成法を開発する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、-2価という異常価数のBi正方格子層を含む自然超格子 R_2O_2Bi (R はYおよび希土類)のエピタキシャル薄膜を、還元性固相エピタキシー法を開発して作製し、二次元性の強いこの物質固有の物性を明らかにする。そして、さかんに研究されているトポロジカル絶縁体としての性質をもつか吟味し、新しいクラスのトポロジカル絶縁体として、量子異常ホール効果のようなエキゾチックな物性を発掘する。

3. 研究の方法

通常のパルスレーザー堆積法を用いた場合、いかなる条件でも、+3価のBiがドーパされた Y_2O_3 しか合成できなかった。そこで、YとBiの粉末と Y_2O_3 薄膜を二段階加熱で固相反応させるといった還元性固相エピタキシー法を開発した結果、 Y_2O_2Bi のエピタキシャル薄膜の作製が可能になった。しかしながら、過剰の粉末前駆体を用いた固相エピタキシーのため表面残渣があり、表面平坦性が悪く、電気測定が困難であった。また、薄膜の結晶性も十分ではなかった。そこで、スパッタ法により目的組成に近い組成をもつ多層膜前駆体を作製して、in-situで一段階加熱により固相反応を進める還元性固相エピタキシー法を開発し、結晶性および表面平坦性の高い Y_2O_2Bi エピタキシャル薄膜を作製し、電気伝導、磁気伝導、および磁気特性といった基礎物性を調べた。また、Yを別の希土類元素Rで置換した R_2O_2Bi 薄膜の作製と基礎物性の評価も行った。

4. 研究成果

(1) +3価のBiと Y_2O_3 はきわめて安定であり、超高真空中でのパルスレーザー堆積法を用いても、Biドーパ Y_2O_3 エピタキシャル薄膜ができる。そこで、 Y_2O_3 アモルファス薄膜上にBiとY粉末をのせて低温で焼成することで、BiとYの合金相を形成させ、引き続き高温で焼成して、その合金相と Y_2O_3 薄膜を反応させ、格子整合基板による固相エピタキシーで Y_2O_2Bi を形成するという手法を開発した。粉末前駆体を用いた還元性固相エピタキ

シー法を開発することにより、これまで粉末多結晶の合成しか行われていなかった Y_2O_2Bi のエピタキシャル薄膜の作製に初めて成功した。この結果をCrystal Growth & Design誌のCommunication論文として発表した(図1)。

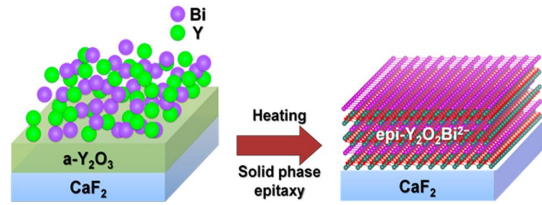


図1 粉末前駆体の還元性固相エピタキシー

(2) (1)の手法では、過剰の粉末を用いたため、試料表面に残渣が生じ、基礎物性の測定ができなかった。そこで、目的組成に近い多層膜前駆体を用いた還元性固相エピタキシー法を開発した結果、大幅に改善された結晶性をもつ表面残渣のないエピタキシャル薄膜の作製に成功した(図2)。

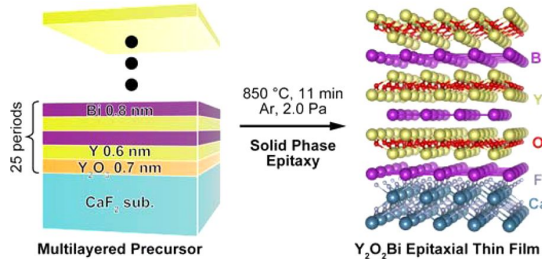


図2 多層膜前駆体を用いた薄膜

(3) (2)の手法で得られた Y_2O_2Bi 薄膜の電気伝導測定を行い、この物質がBi正方格子単原子層に由来する強いスピン軌道相互作用を伴った二次元電子伝導を示すことが初めてわかった。(2)と(3)の結果をまとめて、ACS Applied Materials & Interfaces誌のLetter論文として発表した(図3)。

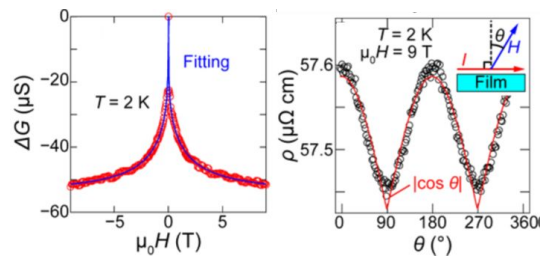


図3 Y_2O_2Bi 薄膜の磁気伝導と磁気抵抗の回転磁場依存性

(4) (2)の手法を他の R_2O_2Bi に適用し、いろいろな R_2O_2Bi エピタキシャル薄膜の作製に成功した。粉末多結晶で化学的に不安定とされる物質もエピタキシャル薄膜で安定化することで、基礎物性の測定を行うことができた。その結果、f電子を有する系では、f電子磁性とBi正方格子の相互作用を反映した特異な磁気伝導を示すことが明らかになった。

(5) 固相エピタキシー法を開発していく過程で、通常は透明で高い絶縁性をもつイットリウム酸化物薄膜が電気伝導性をもつことを発見した。その物質は、岩塩構造をもつイットリウム単酸化物という新物質であることが判明し、新たな研究分野へと派生することになった [引用文献]

(6) 薄膜試料で異常な磁気伝導が観測されたため、バルク多結晶試料を作製して基礎物性を再評価したところ、これまで報告されていなかった超伝導が見つかり、研究を進行中である。当初の研究内容は薄膜作製法の開発と基礎物性の解明であったが、予期せぬ新物性が見つかり、バルク結晶の研究も進めることとなった。

<引用文献>

H. Mizoguchi, H. Hosono, A Metal-Insulator Transition in R_2O_2Bi with an unusual Bi^{2-} square net (R = rare earth or Y), *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2394–2397 (2011).

K. Kaminaga, R. Sei, K. Hayashi, N. Happo, H. Tajiri, D. Oka, T. Fukumura, T. Hasegawa, A divalent rare earth oxide semiconductor: yttrium monoxide, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 122102–1–4 (2016).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

R. Sei, T. Fukumura, T. Hasegawa, “2D electronic transport with strong spin-orbit coupling in Bi^{2-} square net of Y_2O_2Bi thin film grown by multilayer solid phase epitaxy”, *ACS Appl. Mater. Interfac.* **7**, 24998–24501 (2015). 査読有, DOI: 10.1021/acsami.5b07825

R. Sei, T. Fukumura, T. Hasegawa, “Reductive solid phase epitaxy of layered Y_2O_2Bi with Bi^{2-} square net from (Y, Bi) powders and Y_2O_3 amorphous thin film”, *Cryst. Growth & Design* **14**, 4227–4229 (2014). 査読有, DOI: 10.1021/cg5009297

[学会発表](計 14件)

柴田峻佑, 清良輔, 福村知昭, 長谷川哲也, Ce_2O_2Bi エピタキシャル薄膜における絶縁体金属転移, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016/3/19–22, 東京工業大学

清良輔, 気谷卓, 福村知昭, 川路均, 長谷川哲也, Bi^{2-} 正方格子を持つ新規層状酸化物超伝導体 Y_2O_2Bi , 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016/3/19–22, 東京工業大学

清良輔, 岡大地, 福村知昭, 長谷川哲也, 2D

electronic nature with strong spin-orbit coupling in unusual Bi^{2-} square net, 6 専攻合同シンポジウム - ヤングブレインズの連携による新学術領域の創起 -, 2016/2/19, 東北大学

R. Sei, D. Oka, T. Fukumura, T. Hasegawa, Solid phase epitaxial growth of layered Y_2O_2Bi thin film with Bi^{2-} square net, 第 20 回スピ工学の基礎と応用(PASPS-20), 2015/12/3–4, 東北大学

T. Fukumura, Oxide electronics, Seminar at National Chiao Tung University, 2015/11/20, Hsinchu, Taiwan [招待講演]

T. Fukumura, Oxide electronics, Seminar at National Chung Hsing University, 2015/11/18, Taichung, Taiwan [招待講演]

R. Sei, D. Oka, T. Fukumura, T. Hasegawa, Reductive solid phase epitaxy and physical properties of layered Y_2O_2Bi thin film with Bi^{2-} square net, Tohoku University Campus Asia Summer School 2015, 2015/8/27–28, Sendai, Japan

T. Fukumura, World of oxide electronics, Tohoku University Campus Asia Summer School 2015, 2015/8/27–28, Sendai, Japan [基調講演]

福村知昭, 遷移金属酸化物の非平衡合成と物性, 物性勉強会, 2015/7/4, 東北大学 [招待講演]

R. Sei, T. Fukumura, T. Hasegawa, Reductive solid phase epitaxy of layered Y_2O_2Bi thin film with Bi^{2-} square net and its electronic transport properties, 2015 MRS Spring Meeting, 2015/4/6–10, San Francisco, USA

福村知昭, 清良輔, T. Krasienapibal, J. Wei, 長谷川哲也, 異常原子価酸化物の還元性固相エピタキシー, 金研共同利用研究会「薄膜プロセスによる固相合成の新展開」, 2014/11/28–29, 東北大学

清良輔, 福村知昭, 長谷川哲也, Bi^{2-} 正方格子を持つ層状酸化物 Y_2O_2Bi 薄膜の還元性固相エピタキシーと電子輸送特性, 新学術領域研究第一回「3D 活性サイト科学」公開ワークショップ, 2014/11/21–22, 大阪

清良輔, 福村知昭, 長谷川哲也, Bi^{2-} 正方格子を持つ層状酸化物 Y_2O_2Bi エピタキシャル薄膜の物性, 2014 年秋季第 75 回応用物理学会学術講演会, 2014/9/17–20, 北海道大学

福村知昭, 非平衡酸化物薄膜の合成と物性, 科研費基盤 S 研究会「多自由度放射光 X 線二色性分光による強相関係界面新規電子相の

研究」, 2014/7/13-14, 熱海 [招待講演]

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福村 知昭 (FUKUMURA, Tomoteru)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：90333880

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

長谷川 哲也 (HASEGAWA, Tetsuya)

清 良輔 (SEI, Ryosuke)