

高い電気伝導性をもつ希土類単純酸化物

材料科学高等研究所 神永 健一 (kenichi.kaminaga.d6@tohoku.ac.jp)

理学研究科 岡 大地 (daichi.oka.d2@tohoku.ac.jp)

材料科学高等研究所・理学研究科 福村 知昭 (tomoteru.fukumura.e4@tohoku.ac.jp)

1. はじめに

希土類元素の単純酸化物といえば、化学式 R_2O_3 (R は希土類元素) で表される 3 価の希土類イオンをもつセスキ酸化物である [1]。希土類イオンの最外殻の d 軌道には電子はないため絶縁体で、高い誘電率をもつ。一方、準安定相である 2 価の希土類イオンをもつ単酸化物 RO も存在する。もっとも知られているのは、キュリー温度が約 70 K の強磁性半導体として知られる EuO で [2]、 Eu^{2+} イオンは半閉殻の $4f$ 軌道をもつため、比較的安定である。他の単酸化物では、高压で合成された多結晶 (LaO , CeO , PrO , NdO , SmO) が 1981 年に報告されており [3]、それ以外の単酸化物は固相ではなく気相として存在することが報告されている [4][5][6]。1981 年以降は、 EuO 以外の単酸化物についてほとんど報告がない。

最近、我々はパルスレーザー堆積法を用いることで、希土類単酸化物のエピタキシャル薄膜を合成することに成功した。これまで高压合成で得られた多結晶が単結晶薄膜として得られるだけでなく、気相としてのみ存在していた単酸化物が固相としても得られることがわかった。そして、これらの希土類単酸化物は、セスキ酸化物と対照的に、高い電気伝導性をもつ。くわえて、超伝導、強磁性といった性質を示す。本稿では、これらの希土類単酸化物について紹介する。

2. 希土類単酸化物薄膜の合成と物性

希土類単酸化物は希土類が 2 価の異常原子価で、還元条件での合成が必要となる。そこで、パルスレ

ーザー堆積法による薄膜作製では、超高真空チャンバーに微量の酸素を精密に供給する条件を用いた。出発原料は希土類金属もしくは希土類セスキ酸化物である。薄膜成長用の基板として、希土類単酸化物の格子定数と近い格子定数をもつ単結晶基板を用いた。希土類単酸化物は岩塩構造をもつ。準安定相であるため、酸化されやすいが、数ナノメートルのキャップ層を薄膜表面に積層することで、物性測定に用いることが可能である。

最初に作製した希土類単酸化物は YO である [7]。よく知られた Y_2O_3 は透明なワイドギャップ絶縁体であるが、 YO は濃茶色で可視光領域に強い吸収をもち、バンドギャップは 0.1 eV 程度と考えられる (図 1)。 YO 薄膜の表面には 30 nm 厚程度の Y_2O_3 表面エピタキシャル酸化層が形成されており、 YO 薄膜の酸化を防いでいる。価数選択蛍光 X 線ホロ

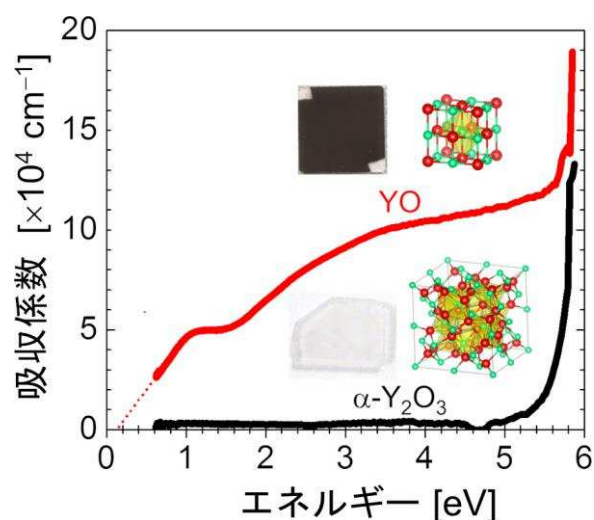


図 1. YO および Y_2O_3 薄膜の光吸収スペクトル。それぞれの薄膜試料の写真と結晶構造も示す。

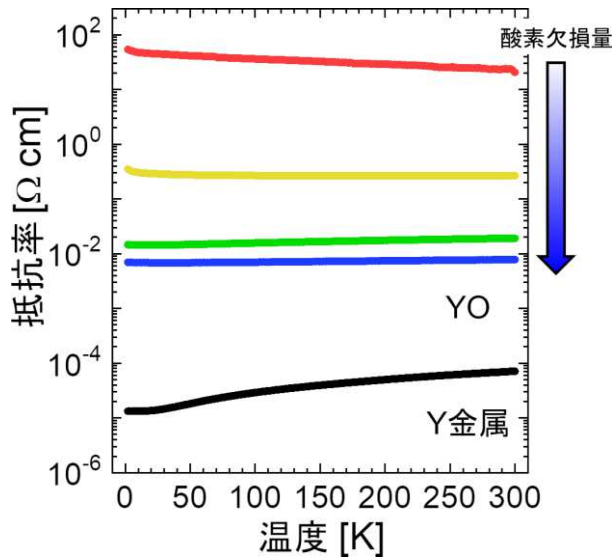


図2. 酸素欠損量の異なる YO 薄膜の抵抗率の温度依存性。参照として Y 金属薄膜の結果も示す。

グラフィーにより、YO 薄膜が岩塩構造を形成していることが明瞭に示された [8]。従来の酸化物半導体と同様に、薄膜中の酸素欠損が電子ドナーとしてはたらくため、薄膜作製時に酸素欠損量を調節することで、電気伝導性を制御することができる (図2)。このような狭ギャップ酸化物半導体としての性質は、LuO や YbO にも見出された [9][10]。YO、LuO、YbO は、強いスピン軌道相互作用を示唆する弱反局在の磁気抵抗を示した。なお、YbO は、室温で $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い電子移動度を示すことから、電極材料としての可能性もある。

一方、金属的な電気伝導を示す希土類単酸化物も見つかった。そのうち、SmO は電荷揺動を示すが、低温で近藤効果を示し、さらに低温では温度の

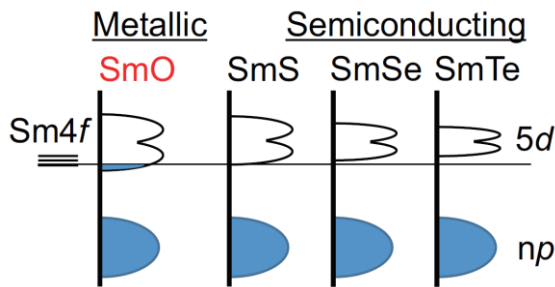


図3. Sm モノカルコゲナイドのバンド構造。

Figure 1 reprinted with permission from [11]. Copyright 2017 by the American Physical Society.

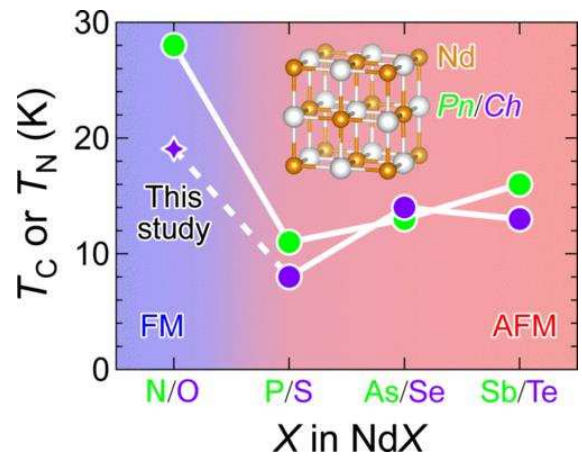


図4. Nd モノカルコゲナイドおよびニクタイトの磁性。

Figure 1 reprinted with permission from [14]. Copyright 2019 by the American Physical Society.

自乗に比例する抵抗率を示す [11]。したがって、重い電子系物質と考えられるが、それらの物質のなかではシンプルな結晶構造をもつものであろう。他の Sm モノカルコゲナイドは常圧では絶縁体で高圧印加時に金属相 (golden phase) を示すことが知られているが [12]、SmO は小さい格子定数を反映して、常圧でも金属相となる (図3)。最近、理論計算で SmO がワイル半金属であるという指摘もされており [13]、電子状態の詳細の解明が待たれる。

NdO も金属伝導を示すが、キュリー温度が約 20 K の強磁性体で、明瞭な異常ホール効果を示す [14]。他の Nd モノカルコゲナイドは反強磁性体であるが、格子定数の小さい NdO は強磁性体となる。これは、Nd の形式価数が一つ大きい絶縁性の Nd ニクタイトと同様なケミカルトレンドである (図4)。

これまで示した希土類単酸化物は縮退半導体的もしくは金属的伝導を示す。LaO バルク多結晶は金属的な伝導を示すことが知られていたが、LaO エピタキシャル薄膜は超伝導を示すことがわかった [15]。その超伝導転移温度は約 5 K であり、他の La モノカルコゲナイドの転移温度 (LaS: 0.84 K; LaSe: 1.02 K; LaTe: 1.48 K) と比べてかなり高く、しかも分子量が重くなるほど転移温度が高くなるという傾向にも反している。LaO の電子濃度を変えると、

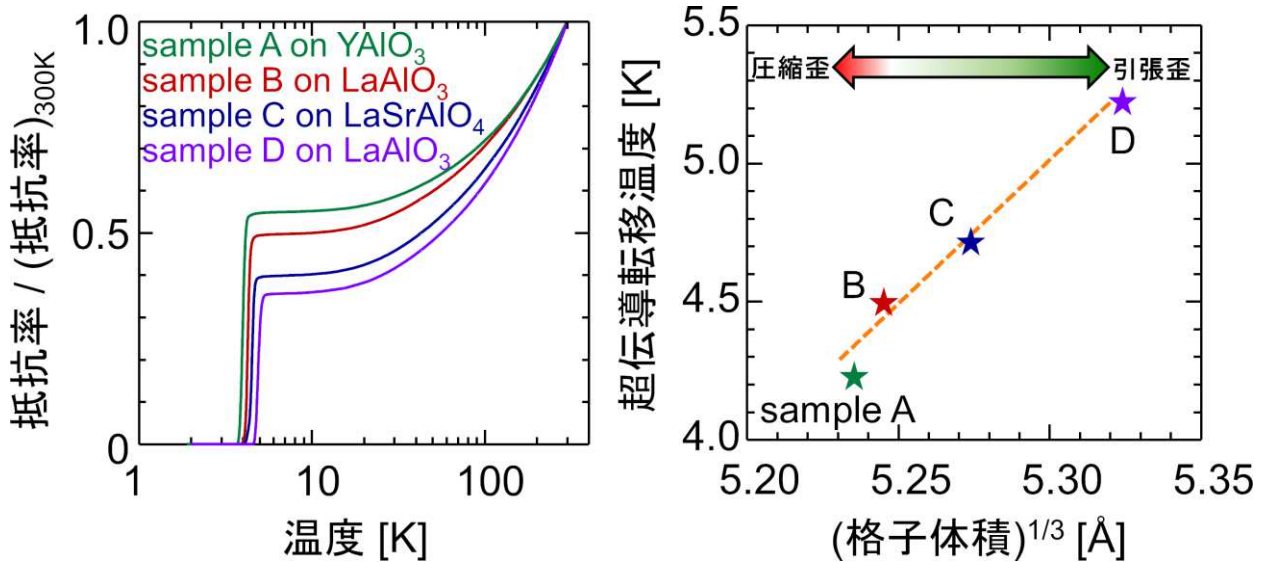


図5. 格子歪の異なる LaO 薄膜の抵抗率の温度依存性 (左) と、格子体積の 1/3 乗と超伝導転移温度の関係 (右)。

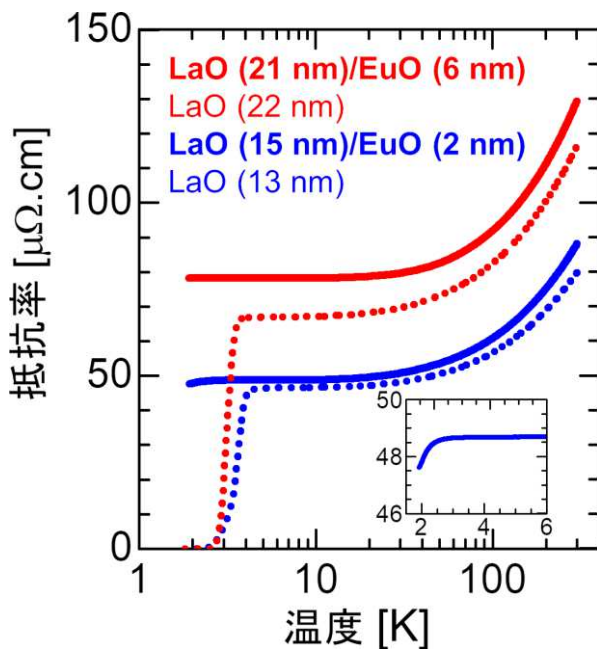


図6. 電子濃度が同程度で層厚の異なる LaO/EuO 薄膜 (実線) と LaO 薄膜 (点線) の抵抗率の温度依存性。図中は LaO (15 nm)/ EuO (2 nm) の極低温における抵抗率の拡大図。

転移温度はドーム型の依存性を示した。薄膜成長用の単結晶基板の格子定数を変えて、薄膜の格子歪の大きさを変えると、単純な岩塩構造のわりには転移温度も大きく変わる (図5)。

このように、希土類単酸化物は希土類元素が変わると、電気伝導性や磁性が大きく変わる。これらの化合物は格子定数が近い岩塩構造であるため、

超格子のようなヘテロエピタキシャル構造を作ることが可能である。そうすると、さらに新しい物性が生じる可能性がある。前述した強磁性半導体 EuO のエピタキシャル薄膜のパルスレーザー堆積法を用いた作製法は確立されている [16]。そこで、LaO/EuO エピタキシャルバイレイヤーの作製を試みた [17]。この接合では、EuO の強磁性が LaO の超伝導の発現を抑制する方向にはたらくはずである。

LaO/EuO ヘテロエピタキシャル構造は、EuO が格子整合バッファー層としての役割も果たしたことで、LaO の結晶性が単膜より改善された。図6に LaO/EuO および LaO の抵抗率の温度依存性を示す。ヘテロエピタキシャル構造では、わずか 2nm 厚の EuO で、抵抗率の減少がわずかに見えるもののゼロ抵抗の発現が抑制された。これは、EuO の大きな磁化と LaO/EuO の急峻な界面を示唆しており、他のいろいろな希土類単酸化物のヘテロエピタキシャル構造における様々な物性の発現が期待される。

3. まとめ

最近得られた、希土類単酸化物エピタキシャル薄膜の物性について述べた。これらの薄膜は、希土類単酸化物の初めての単結晶もしくは新物質であるため、低温環境での諸々の物性はまだまだ未解

明であり、先端計測のご専門の方でもしご興味があればお知らせいただきたい。還元的な異常原子価をもつため、試料は酸化されやすいものの、数ナノメートルのキャップ層で試料の劣化をかなり抑制することが可能である。また、電子状態計算もそれほど取り組まれていないようで、ましてやヘテロ構造の計算は筆者の知る限りない。よく知られた3d遷移金属単酸化物は物性に大きな変化はないが、希土類単酸化物はf電子数に応じて様々な物性を示すため、電子状態計算からのアプローチも大歓迎である。

謝辞

本研究は、大学院生(卒業生を含む)の清良輔氏、内田悠氏、齋藤大地氏、山本卓氏、そして、長谷川哲也氏、林好一氏、八方直久氏、田尻寛男氏、細川伸也氏、松下智裕氏、Jens Stellhorn 氏、岡博文氏との共同研究である。本研究は、科研費基盤研究(A)・挑戦的研究(萌芽)・若手研究・新学術領域研究、三菱財団、材料科学研究拠点、先端スピントロニクス研究開発センター、スピントロニクス学術連携研究教育センターの支援を受けた。

参考文献

- [1] G. Adachi, N. Imanaka, *Chem. Rev.* **98** (1998) 1479.
- [2] A. Mauger, C. Godart, *Phys. Rep.* **141**, (1986) 51.
- [3] J. M. Leger, N. Yacoubi, J. Lories, *J. Solid State Chem.* **36** (1981) 261.
- [4] R. J. Ackermann, E. G. Rauh, R. J. Thom, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 883.
- [5] W. J. Childs, O. Poulsen, T. C. Steimle, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 598.
- [6] J. M. Badie, B. Granier, *Chem. Phys. Lett.* **364** (2002) 550.
- [7] K. Kaminaga, R. Sei, K. Hayashi, N. Happo, H. Tajiri, D. Oka, T. Fukumura, T. Hasegawa *Appl. Phys. Lett.* **108** (2016) 122102.
- [8] J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, N. Happo, H. Tajiri, T. Matsushita, K. Kaminaga, T. Fukumura, T. Hasegawa, K. Hayashi, *J. Appl. Crystallograph.* **50**

(2017) 1583.

- [9] K. Kaminaga, D. Oka, T. Hasegawa, T. Fukumura, *ACS Omega* **3** (2018) 12501.
- [10] T. Yamamoto, K. Kaminaga, D. Saito, D. Oka, T. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.* **114** (2019) 162104.
- [11] Y. Uchida, K. Kaminaga, T. Fukumura, T. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **95** (2017) 125111.
- [12] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R. G. Maines, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 1430.
- [13] D. Kasinathan, K. Koepf, L. H. Tjeng, M. W. Haverkort, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 195127.
- [14] D. Saito, K. Kaminaga, D. Oka, T. Fukumura, *Phys. Rev. Mater.* **3** (2019) 064407.
- [15] K. Kaminaga, D. Oka, T. Hasegawa, T. Fukumura, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 6754.
- [16] T. Yamasaki, K. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura, M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 082116.
- [17] K. Kaminaga, D. Oka, H. Oka, T. Fukumura, *Chem. Lett.* published online.