

1. 氏名	福村 知昭
2. 所属機	東北大学 材料科学高等研究所
3. 研究題	二次元ビスマス正方格子をもつ層状酸化物超伝導体の開拓
4. 研究の目的:	<p>鉄系高温超伝導体 BaFe₂As₂と同じ ThCr₂Si₂ 型構造をもつ R₂O₂Bi (R: 希土類) では、-2 価の異常原子価をもつ Bi 正方格子の電気伝導性単原子層と R₂O₂ (+2 価) 絶縁性ブロック層が繰り返す構造を形成している [H. Mizoguchi <i>et al.</i>, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 133, 2394 (2011)] (次欄 図 1(a))。我々は Y₂O₂Bi バルク多結晶に酸素インターカレーションを施すことで、これまでの定説を覆して、この物質が新超伝導体であることを見出した [R. Sei <i>et al.</i>, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 138, 11085 (2016)]。ここで特筆すべきは、酸素量過剰の試料のみ超伝導が発現することである。つまり、過剰酸素が結晶の層間に組込まれて Bi 正方格子間の層間隔が拡がり、超伝導が発現する。興味深いことに、層間隔の増加とともに T_c が急上昇する。</p> <p>Y₂O₂Bi では酸素量過剰の c 軸長が長い試料のみ超伝導が発現する。つまり、Bi 正方格子間の相互作用がより弱くなり、2次元性が強くなると超伝導が生じる。したがって、他の R₂O₂Bi も同じ処方により超伝導体になるはずである。R は希土類元素であるため、Bi 正方格子のみならず R₂O₂ ブロック層のもつ f 電子や磁性が超伝導に及ぼす影響も興味深い。そこで、本研究では以下の研究課題を遂行する。</p> <p>[1] R₂O₂Bi (R = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) 多結晶を超伝導化する。 [2] R₂O₂Bi エピタキシャル薄膜の物性を調べ、超伝導体化する。 [3] R₂O₂Bi 超伝導体の物性を明らかにし、化学ドーピングによる物性制御を行う。</p>
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>[1] R₂O₂Bi 多結晶の超伝導化(成果論文[1],[2],[3])</p> <p>R₂O₂Bi (図 1(a)) で La 以外の R は f 電子をもっているため、それらの R₂O₂Bi は磁性を持つ可能性がある。しかし、これまで磁化率測定から反強磁性体であることを示唆する報告しかなかった。そこで、共同研究により Tb₂O₂Bi 多結晶の中性子回折測定を行い、反強磁性の磁気構造をもつことを初めて実証した。一方、Y₂O₂Bi では、単に合成時の仕込み組成の酸素量を過剰にするだけで酸素インターカレーションが可能であったが、他の R₂O₂Bi では酸素インターカレーションができなかった。ところが、CaO を混合焼成すると CaO が強力な酸化剤として働くことが判明し、インターカレーションが可能になった。その結果、R = Tb, Dy, Er, Lu の R₂O₂Bi が新超伝導体であることがわかり(図 1(b))、いずれの R₂O₂Bi も酸素量が過剰になり c 軸長が増すと、超伝導転移温度が向上した(図 1(c))。つまり、Bi 正方格子の間隔が拡がるとより高い超伝導転移温度を示すことがわかった。</p>

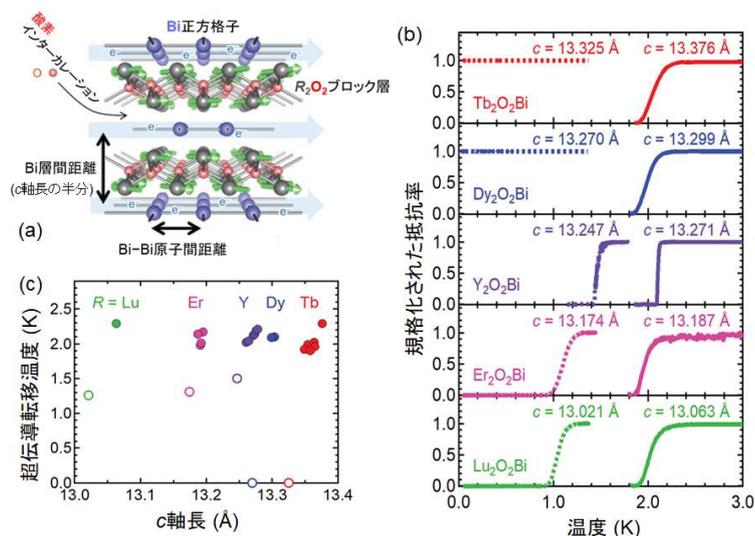


図 1 R₂O₂Bi の(a)結晶構造、(b)抵抗率の温度依存性、(c)超伝導転移温度の c 軸長依存性

[2] R_2O_2Bi エピタキシャル薄膜の合成と物性 (成果論文[6])

Y_2O_2Bi エピタキシャル薄膜の成長のために独自に開発した多層膜固相エピタキシー法を用いて[R. Sei *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interf.* **7**, 24998 (2015)], La_2O_2Bi 薄膜の作製を試みたが、La が非常に酸化されやすく作製は困難をきわめた。最近になって La_2O_2Bi 薄膜の作製がようやく可能になってきた。一方、同じ結晶構造で Sb 正方格子をもつ La_2O_2Sb エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功した。薄膜ではあるが初めての単結晶でもある。驚くべきことに、既報のバルク多結晶に比べ、抵抗率が1万分の1と非常に電気伝導性が高いことがわかった(図2)。バルクの La_2O_2Sb では Sb 正方格子内で Sb 原子が二量体化して電荷密度波状態を形成し、Bi 正方格子物質より電気伝導性が著しく劣っていたが、エピタキシャル薄膜化して二量体の形成が抑制されたため、このように電気伝導性が顕著に向上した可能性がある。

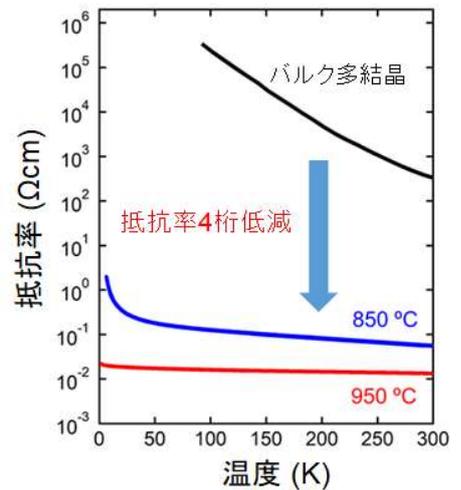


図2 異なる成長温度の La_2O_2Sb エピタキシャル薄膜の抵抗率の温度依存性。バルク多結晶のデータ [P. L. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1426 (2012)] も示す。

[3] R_2O_2Bi 超伝導体の物性と化学ドーピングによる物性制御 (成果論文[4],[5],[8],[9])

R_2O_2Bi の中で一番長い c 軸長をもつ La_2O_2Bi の酸素量を過剰にすれば、一番高い超伝導転移温度が発現することを想定していたが、実際に試した結果、キャリア濃度が他の R_2O_2Bi より桁で少ないためか超伝導は発現しなかった。しかし、酸素インターカレーションを施すことで、キャリア移動度が著しく増加し、もともと半導体的であった電気伝導性が金属的な電気伝導を示すようになった。層状酸化ニクトゲン化合物多結晶の中では、そのキャリア移動度はかなり高い部類に属し、電子材料の観点からも興味深い結果が得られた(図3)。また、La を Sr で置換することでホール

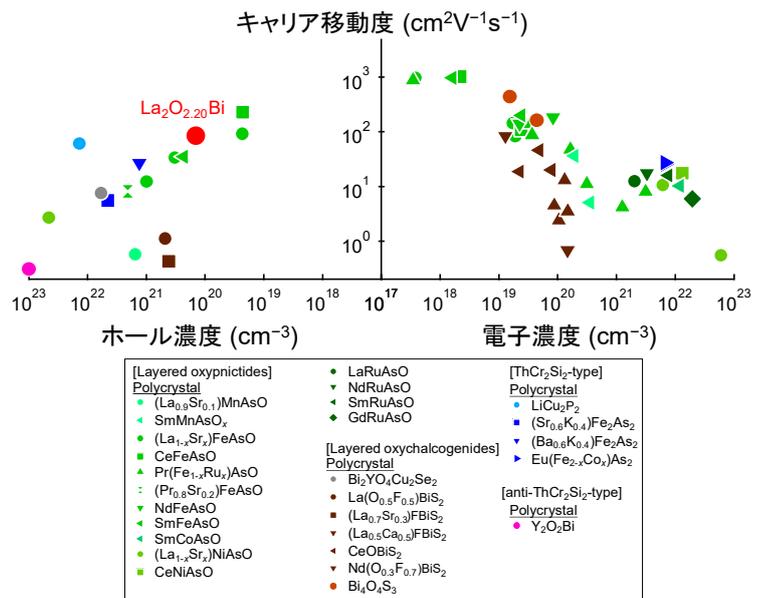


図3 層状酸化ニクトゲン化合物多結晶のキャリア移動度とキャリア濃度。

キャリアのドーピングができ、電気伝導性がさらに向上した。また、Ca をドーピングすると CaO が酸化剤として働き、酸素量をより過剰にすることができ、さらにキャリア移動度が向上した。以上の結果は、仕込み組成や CaO との混合焼成で酸素インターカレーションを行っているが、固体の酸素供給源を用いた酸素インターカレーション法を初めて開発して、より低温でも酸素量を過剰にすることができた。一方、酸素以外の元素のインターカレーションで Bi 層間距離を変えることができ、 R_2O_2Bi の超伝導転移温度を制御できることを見出した。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

様々な R_2O_2Bi の酸素量を過剰にすることで、それらが新超伝導体になることがわかった。その過程で、酸素インターカレーションの新しい手法を開発することもできた。それらの物質の R は非磁性元素もあれば磁性元素もあり、後者のストイキオメトリックな R_2O_2Bi は低温で反強磁性体になるにもかかわらず、いずれの R_2O_2Bi も同様の超伝導転移温度を示す。これは、磁性元素が超伝導を阻害するという定説と反する。むしろ、超伝導転移温度はそれぞれの物質の c 軸長を a 軸長で割ったテトラゴナリティー値にスケールする(図4)。つまり、 R の種類によらず、結晶格子のアスペクト比で超伝導転移温度が決まっているように見える。この理由はまだわかっていないが、二層グラフェンでは層間の相対角を少しねじると超伝導が発現するのに対して、 R_2O_2Bi では Bi 正方格子どうしを離すと超伝導が発現するという結果であり、興味深い。また、超伝導を示さない La_2O_2Bi でも、テトラゴナリティー値が増え、ホールキャリアの移動度が高くなるという結果が得られた。つまり、 Bi 正方格子どうしが離れると、これらの興味深い電気伝導現象が生じる。

薄膜作製では、当初計画していた Bi 正方格子の R_2O_2Bi (Y_2O_2Bi 以外)に先んじて、 Sb 正方格子の La_2O_2Sb エピタキシャル薄膜の作製に成功した。 R_2O_2Bi では多結晶と薄膜の物性に顕著な違いは見られなかったが、 La_2O_2Sb では前述のように薄膜化することで電気伝導性が顕著に増大する。したがって、 Bi 正方格子に加え、 Sb 正方格子をもつ物質も、興味深い電気伝導現象を示すことがわかった。今後は R_2O_2Sb の多結晶の研究も始めて、多結晶と薄膜の違いやインターカレーションが物性に及ぼす影響についても調べていく予定である。

以上の研究から派生した研究で、 Bi や Sb を含むニクトゲン化合物の単結晶合成や多層膜固相エピタキシーが可能であることがわかってきた。たとえば、 Cu_2Sb の単結晶を合成したところ、40年以上前に知られていたこの物質の巨大磁気抵抗がさらに4倍程度大きくなることがわかった(図5)。そして詳細な電気伝導測定から、そのメカニズムが電子ホール補償であることがわかりつつある。少数キャリアの半金属では電子ホール補償のメカニズムで巨大磁気抵抗を示す物質はいくつも知られているが、多数キャリアの補償金属ではこのような物質はほとんど知られておらず、超巨大磁気抵抗を示す金属の物質開発につながる成果である[成果論文[7]]。また、多層膜固相エピタキシーを Bi 化合物や Sb 化合物の薄膜作製に適用して、初めてのエピタキシャル薄膜の作製に成功しつつある。

研究代表者は、それまで酸化物薄膜を中心に研究を行ってきたが、 Y_2O_2Bi における超伝導の発見を契機として、本研究で酸化物バルク多結晶に本格的に携わることになった。そして、本研究の主目的である新超伝導体の発見を達成しただけでなく、固体の酸素供給源を用いた酸素インターカレーション法など、バルク合成の新しい手法の開発に携わることができ、さらに、これまで経験のない非酸化物のバルクおよび薄膜研究にも参入する機会を得ることができた。

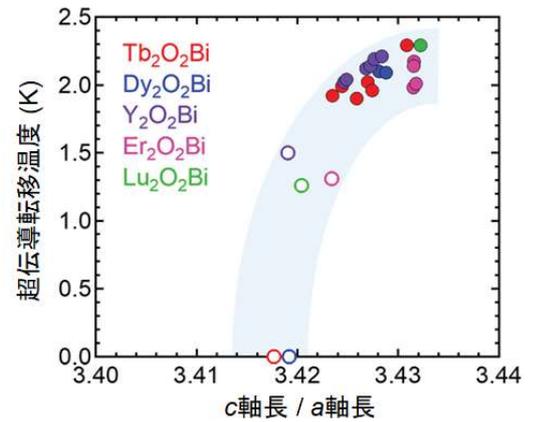


図4 R_2O_2Bi 多結晶の超伝導転移温度とテトラゴナリティー (c/a) の関係。

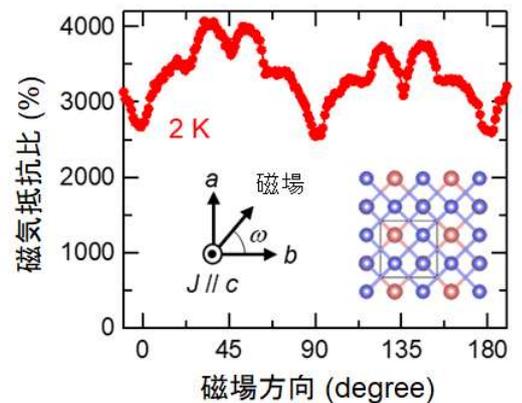


図5 Cu_2Sb 単結晶の磁気抵抗の印加磁場の角度依存性。2 K において、最大4000%の磁気抵抗比を示す。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

金属的な電気伝導を示す R_2O_2Bi では Bi 原子層の間隔を酸素インターカレーションにより広げると超伝導が発現し、超伝導転移温度 (T_c) が上昇することを見出したが、希土類元素の種類や酸素以外の元素のインターカレーションでも、 T_c は結晶の単位格子の c/a 比にスケールすることがわかった。このように、結晶格子の構造の変化のみで超伝導が発現する例はなく、初めての Bi 正方格子超伝導体でもある。また、開発した固体を酸素供給源とする酸素インターカレーション法は簡便で安全でもあり、他物質にも適用可能な画期的な手法である。一方、Bi 正方格子をもつ物質は今回の超伝導のみならず量子伝導を示す物質として注目されていたが、絶縁体と考えられていた Sb 正方格子物質も高い電気伝導性をもつことがわかった。したがって、Sb 正方格子でも超伝導や量子伝導が見つかる可能性がある。

7.2_社会的価値:

今日までの超伝導体の研究を俯瞰すると、既知の超伝導体の類似物質を研究しても新しい発見はあまりない。一方で、従来とまったく異なる種類の超伝導体が見つかる、想定外の物性が発見されるだけでなく、物性理論も大きく発展することが多い。本研究では、化学的手法を使って Bi 原子層の間隔を広げると超伝導が発現する、もしくはキャリアの移動度が高くなるという現象が見つかった。 R_2O_2Bi の超伝導転移温度は約 2 K ときわめて低温である。しかし、Bi はもっとも重い安定元素であり、大きなスピン軌道相互作用をもつことから、トポロジカル超伝導という特異な超伝導を示す可能性がある。したがって、量子コンピューター用超伝導材料としてのポテンシャルがある。また、新たに開発した固体を酸素供給源とする酸素インターカレーション法は、ガスセンサー材料のような酸素量の変化が重要な酸化物における酸素量制御に役立つ可能性がある。

7.3_研究成果:

「研究論文(原著)」

- [1] K. Terakado, R. Sei, H. Kawasoko, T. Koretsune, D. Oka, T. Hasegawa, T. Fukumura, "Superconductivity in anti-ThCr₂Si₂ type Er₂O₂Bi induced by incorporation of excess oxygen with CaO oxidant", *Inorganic Chemistry*, **57**, 10587–10590 (2018).
- [2] H. Kawasoko, K. Ohoyama, R. Sei, K. Matsumoto, D. Oka, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Fukumura, "Investigation of magnetism and magnetic structure of anti-ThCr₂Si₂-type Tb₂O₂Bi by neutron scattering and magnetization measurements", *AIP Advances*, **9**, 115301–1–4 (2019).
- [3] R. Sei, H. Kawasoko, K. Matsumoto, M. Arimitsu, K. Terakado, D. Oka, S. Fukuda, N. Kimura, H. Kasai, E. Nishibori, K. Ohoyama, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Hasegawa, T. Fukumura, "Tetragonality induced superconductivity in anti-ThCr₂Si₂-type RE₂O₂Bi (RE = rare earth) with Bi square net", *Dalton Transactions*, **49**, 3321–3325 (2020).
- [4] K. Matsumoto, H. Kawasoko, H. Kasai, E. Nishibori, T. Fukumura, "Increased electrical conduction with high hole mobility in anti-ThCr₂Si₂-type La₂O₂Bi via oxygen intercalation adjacent to Bi square net", *Applied Physics Letters*, **116**, 191901–1–5 (2020). [Editor's Picks] (エディター選出論文)
- [5] K. Matsumoto, H. Kawasoko, N. Kimura, T. Fukumura, "Increased hole mobility in anti-ThCr₂Si₂-type La₂O₂Bi co-sintered with alkaline earth metal oxides for oxygen intercalation and hole carrier doping", *Dalton Transactions*, **50**, 6637–6641 (2021).

- [6] Y. Yamamoto, H. Kawasoko, T. Fukumura, “High electrical conduction of Sb square net in anti-ThCr₂Si₂ type La₂O₂Sb thin film grown by multilayer solid-phase epitaxy”, **Journal of Materials Chemistry C**, **8**, 6880–6884 (2021).
- [7] M. Endo, H. Kawasoko, S. Soma, N. Kimura, T. Sato, T. Fukumura, “Large magnetoresistance of a compensated metal Cu₂Sb”, 論文投稿中.
- [8] M. Abe, H. Kawasoko, T. Fukumura, “Topotactic oxidation of superconducting Y₂O₂Bi with a solid-state oxygen source(仮題)”, 論文準備中.
- [9] K. Terakado, H. Kawasoko, T. Fukumura, “Control of superconducting transition temperature in anti-ThCr₂Si₂-type Y₂O₂Bi with Bi square net by doping(仮題)”, 論文準備中.
- [10] Y. Yamamoto, H. Kawasoko, T. Fukumura, “Solid phase epitaxy of La₂O₂Bi thin film with Bi square net(仮題)”, 論文準備中.

「国際会議発表」

- [1] T. Fukumura, “Tetragonality induced superconductivity in RE₂O₂Bi (RE = rare earth) with Bi square net”, 4th International Caparica Christmas Conference on Translational Chemistry 2021, 12/5-9, Caparica, Portugal (2021). **【招待】**
- [2] T. Fukumura, “Materials discovery for oxide electronics”, Seminar at UCL Institute for Materials Discovery (online), 2/23 (2021). **【招待】**
- [3] K. Matsumoto, H. Kawasoko, T. Fukumura, “Metal-insulator transition in anti-ThCr₂Si₂-type La₂O₂Bi via excess oxygen incorporation”, Materials Research Meeting 2019, Abstract H3-12-P05, Yokohama, 12/10-14 (2019).
- [4] Y. Yamamoto, H. Kawasoko, T. Fukumura, “Thin film growth of La₂O₂Sb by multilayer solid-phase epitaxy”, 2019 Joint Symposium on MSE for the 21st Century, Abstract p. 115, Sendai, 6/26-29 (2019).
- [5] Y. Yamamoto, H. Kawasoko, T. Fukumura, “Transport properties of La₂O₂Sb epitaxial thin films grown by multilayered solid-phase epitaxy”, The 3rd Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, Abstract p.32, Sendai, 2/10-11 (2020).
- [6] Y. Yamamoto, H. Kawasoko, T. Fukumura, “Synthesis of anti-ThCr₂Si₂-type La₂O₂Bi epitaxial thin film by multilayer solid-phase epitaxy method”, The 4th Symposium for The Core Research Cluster for Materials Science and the 3rd Symposium on International Joint Graduate Program in Materials Science, p.152 (2020).

「受賞等」

- [1] 学生が応用物理学会春季学術講演会ポスター賞を受賞
山本 裕貴(学部 4 年), 河底 秀幸, 福村 知昭, “多層固相エピタキシー法による La₂O₂Sb エピタキシャル薄膜の合成”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 3/9-12 (2019).
- [2] 学生が東北大学国際協同大学院 GP-MS 生に選出(修士-博士一貫プログラム)
山本 裕貴(修士 1 年)