

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H03872

研究課題名(和文)強い磁化をもつ室温強磁性酸化物半導体を用いた希土類酸化物スピントロニクスの開拓

研究課題名(英文) Exploration of rare earth oxide spintronics using room temperature ferromagnetic oxide semiconductor with large magnetization

研究代表者

福村 知昭 (FUKUMURA, Tomoteru)

東北大学・材料科学高等研究所・教授

研究者番号：90333880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 28,900,000円

研究成果の概要(和文)：スピントロニクスにおいて電子の持つ電荷とスピン両方の自由度を制御できる強磁性半導体の重要度は認識されているものの、高温強磁性かつ強い磁化をもつ強磁性半導体は存在しない。本研究により、研究代表者らは希薄ドーブ系でなく、室温に迫るキュリー温度と強い磁化をもつ強磁性希土類酸化物を発見し、あわせて、強磁性金属、高電気伝導性半導体、超伝導体となる新しい希土類単酸化物を発見した。これらの物質は単純な岩塩構造をもつため、ヘテロ構造の作製も可能である。これらの物質を活用することで、電気伝導性希土類酸化物を用いたスピントロニクスが構築可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで希土類酸化物は、3価の希土類イオンをもつ酸化物がほとんどで、顕著な磁性もなく、電気もほとんど流さない物質と見なされてきた。本研究で、薄膜技術を活用した希土類酸化物の準安定相の合成を活用することにより、2価の希土類イオンをもつ希土類単酸化物が得られるようになった。その結果、希土類単酸化物が高い電気伝導性、超伝導性、低温強磁性や高温強磁性といった、多様な物性を示すことが明らかになった。特に、ガドリニウム単酸化物の示す室温に迫る高温強磁性は、磁性材料としても有望で、他に見つかった希土類単酸化物もスピントロニクスデバイスにも活用できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In fields of spintronics, ferromagnetic semiconductors are required to fulfill both high Curie temperature and large magnetization. However, such requirement has not been satisfied yet. In this study, we discovered high temperature ferromagnetic semiconductor with large magnetization, which is not diluted ferromagnetic semiconductor. In addition, we discovered various rare earth monoxides such as ferromagnetic metal, highly conducting semiconductors, and superconductor. Their simple rocksalt structure enables to fabricate their heteroepitaxial structures. This achievement paves the way to spintronics using electrically conducting rare earth oxides.

研究分野：固体化学

キーワード：スピントロニクス 酸化物エレクトロニクス 薄膜新材料 エピタキシャル成長 ヘテロ構造

1. 研究開始当初の背景

EuO は古くから知られている強磁性半導体であるが、重元素である Eu の特徴を反映して、トポロジカルホール効果の発見など現在でも研究がさかんである。EuO は、強磁性転移温度が 70–140 K と低いにもかかわらず大きな磁化をもつことから、デバイス応用を目指した研究も進められている [A. Schmehl et al., Nat. Mater. **6**, 882 (2007); T. Mairoser et al., Nat. Commun. **6**, 7716(2015)] 一方、希薄ドープ系強磁性半導体では Co ドープ TiO₂ のように強磁性転移温度が室温を超える物質もあるが、希薄ドープに起因する小さな磁化が強磁性体としてのメリットを弱めてしまっている。このように強い磁化をもつ強磁性半導体で EuO の競合物質がない現在、大きな磁化をもち、強磁性転移温度が高い物質を見つけることができれば、極めて大きなインパクトをもたらすことは間違いない。1981 年のバルク多結晶の高圧合成以降、希土類単酸化物の合成はされておらず、関連する報告はほとんどなかったが、研究代表者らが YO や SmO といった希土類単酸化物の準安定相をエピタキシャル薄膜として合成できることを見出した。ここで希土類は異常原子価である 2 価イオンで、3 価の希土類イオンをもつセスキ酸化物より、きわめて高い電気伝導性をもつのが特長である。しかし、それ以外の希土類単酸化物は合成されておらず、それらの基礎物性すら世に知られていない。希土類単酸化物はスピン軌道相互作用が大きい希土類元素を含むため、SmO や YbO で提唱されているようにトポロジカル絶縁体に類する新物性を示す可能性も高い [D. Kasinathan et al., Phys. Rev. B **91**, 195127 (2015); Z. Li et al., J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 54706 (2015)] したがって、周期表で Eu の右隣にある Gd をもつ GdO やそのヘテロ構造といった様々な新物質・構造を合成することで、巨大物性の発現も期待できる。希土類単酸化物ベーススピントロニクスをあらたに構築することは、これまでスピントロニクスに大きく貢献してきた日本から再び新物質を発信することになるきわめて重要な研究テーマである。

2. 研究の目的

スピントロニクスにおいて電子の持つ電荷とスピン両方の自由度を制御できる強磁性半導体の重要度は認識されているものの、高温強磁性かつ強い磁化をもつ強磁性半導体は存在しない。ところが最近、研究代表者らは様々な希土類単酸化物のエピタキシャル薄膜合成に成功し、希薄ドープ系でない高温強磁性酸化物半導体の候補物質を探し当てた。くわえて、希土類単酸化物全般の高い電気伝導性や新超伝導性を示す可能性のある物質を見つけた。これらの希土類単酸化物のもつ大きなスピン軌道相互作用を活用して、新たなスピントロニクスが開拓できるはずである。本研究では新規室温強磁性酸化物半導体を中心とした磁性材料探索とヘテロ構造作製により、電気伝導性希土類酸化物スピントロニクスを構築する。

3. 研究の方法

(1)GdO 等の希土類単酸化物の合成と物性評価

GdO を筆頭に希土類単酸化物の高品質薄膜を合成し、電気・磁気特性を解明するとともに、電子状態評価による高温強磁性発現機構を明らかにする。GdO について酸素欠損の導入によりキュリー温度の向上を図る。また、酸素欠損よりも制御性が高く効果的にキャリア導入が可能なドーパントの探索を行う。そして、金属的な電気伝導を示すと考えられる前期希土類単酸化物 LaO や NdO、くわえて半導体的な電気伝導を示すと考えられる後期希土類単酸化物 YbO や LuO の合成と電気伝導性の評価を行う。後者については、キャリアドープによる電気伝導性の制御を行う。今のところ、希土類単酸化物と格子整合する基板材料は YAlO₃ と CaF₂ に限られているが、希土類の種類によって薄膜の結晶性に違いが見られる。そこで、結晶性の向上のために、格子整合性バッファ層の開発を行う。

(2)希土類単酸化物ヘテロ構造の作製と機能性評価

希土類単酸化物の高品質薄膜を用いてヘテロエピタキシャル構造を作製し、スピントロニクスデバイスとしてのポテンシャルを明らかにする。希土類単酸化物のヘテロ構造を作成し、スピントロニクスデバイスとしての機能と界面における物性を評価する。そして、オール希土類単酸化物ヘテロエピタキシャル構造を作製し、機能発現をねらう。まず、良質な薄膜が得られる EuO と他の希土類単酸化物とのヘテロエピタキシャル構造を作製する。

4. 研究成果

(1) 希土類単酸化物の薄膜合成と物性

希土類単酸化物超伝導体 LaO

LaO 多結晶は約 40 年前に合成されており、金属的な電気伝導を示すことはわかっていたが、それ以降研究されていない。今回、LaO エピタキシャル薄膜を初めて作製したが、超伝導転移温度が約 5 ケルビンの新超伝導体であることがわかった。酸素以外のカルコゲンを含む LaS、LaSe、LaTe は 0.8 - 1.5 ケルビンの転移温度を持ち、かつ重いカルコゲンをもつほど転移温度が高くなるが、LaO のかなり高い転移温度はその傾向と反している。また、LaO 薄膜に格子歪を印加すると、単位格子の体積が大きくなるほど転移温度が高くなった。

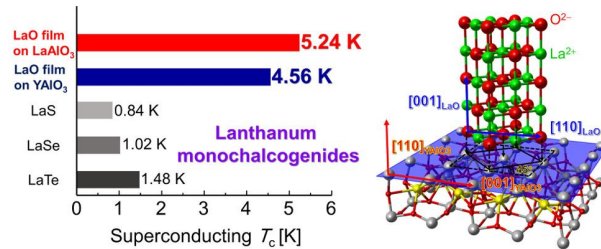


図 1 LaO エピタキシャル薄膜の超伝導

電気伝導性を示す希土類単酸化物 LuO、YbO

電気伝導性を示す希土類単酸化物 LuO、YbO

初めての固相である LuO のエピタキシャル薄膜を作製し、LuO が良好な電気伝導を示す半導体であることがわかった。また、YbO のエピタキシャル薄膜を作製したところ、YbO が高い電子移動度をもつ半導体であることがわかった。YbO の Yb イオンは 4f 閉殻であることから、化学的安定性も高い。これらの物質は顕著な磁気抵抗を示し、スピン軌道相互作用の大きな系であることが推測でき、ヘテロ構造における電極としても活用可能である。

希土類単酸化物強磁性金属 NdO

NdO エピタキシャル薄膜を初めて作製したところ、キュリー温度が 19 ケルビンの強磁性金属であることがわかった。Nd モノニクタイトでは、NdN が NdP、NdAs、NdSb のネール温度に比してかなり高いキュリー温度を示すことが知られている。Nd モノカルコゲナイドでも、NdS、NdSe、NdTe のネール温度に比して、NdO がかなり高いキュリー温度を示すという同様の傾向を示すことが明らかになった。

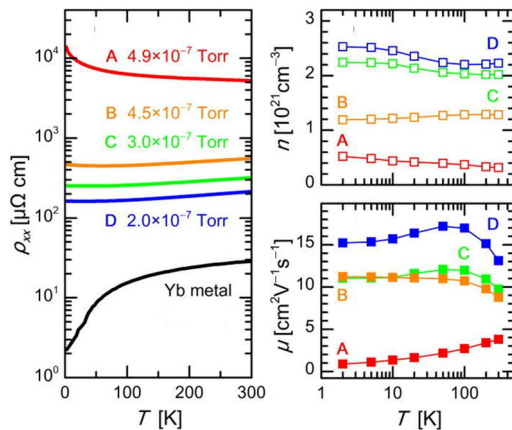


図 2 YbO エピタキシャル薄膜の電気特性

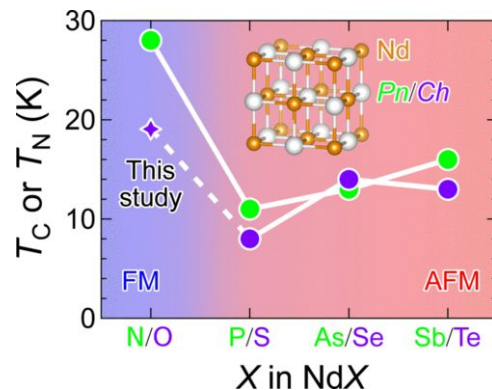


図 3 Nd モノカルコゲナイドとモノニクタイトの磁気転移温度

高温強磁性を示す希土類単酸化物 GdO

これまで GdO の合成はなされておらず、基礎物性が知られていなかったが、GdO エピタキシャル薄膜を初めて作製したところ、キュリー温度が約 270 ケルビンの強磁性半導体であることがわかった。EuO のキュリー温度 (69 ケルビン) をはるかに上回るキュリー温度である。その一方で、EuO のようなキャリアのヘビードープによる大幅なキュリー温度の上昇はまだ実現しておらず、他の希土類単酸化物と同様に酸素欠損導入による少量のキャリアドープのみ可能で、キュリー温度もわずかしか上昇しないのが今後の課題である。薄膜の品質向上も課題であるが、バッファ層の導入による結晶性向上が可能であることがわかってきている。

(2) 希土類単酸化物ヘテロ構造の作製

岩塩構造超伝導体 LaO を岩塩構造強磁性体 EuO のヘテロエピタキシャル構造 LaO/EuO の作製に成功した。これは初めての岩塩構造超伝導強磁性ヘテロエピタキシャル構造である。わずか数ナノメートル厚の EuO 上に LaO を積層すると、LaO の超伝導がほとんど抑制されることがわかった。EuO の大きな磁化と、ヘテロエピタキシャル構造の形成による良質な界面が、このような顕著な磁気近接効果による超伝導抑制を実現したと考えられる。

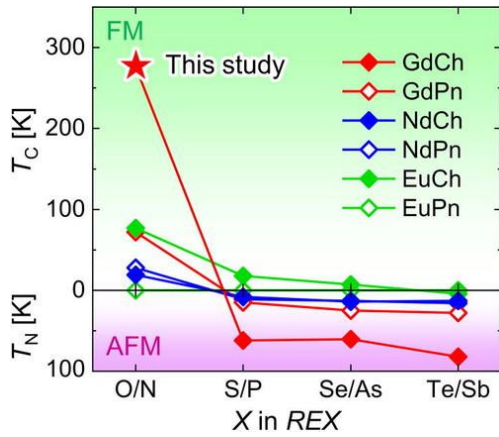


図 5 希土類モノカルコゲナイドとモノニクタイトの磁気転移温度

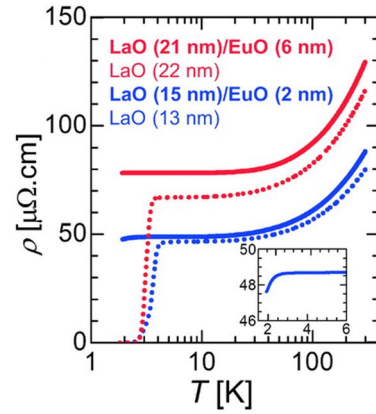


図 6 LaO/EuO ヘテロエピタキシャル構造の電気特性。点線は LaO 単膜のデータ。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 10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 Yamamoto Taku, Kaminaga Kenichi, Saito Daichi, Oka Daichi, Fukumura Tomoteru	4. 巻 117
2. 論文標題 Rock salt structure GdO epitaxial thin film with a high ferromagnetic Curie temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 052402 ~ 052402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0017954	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 Kaminaga Kenichi, Oka Daichi, Oka Hirofumi, Fukumura Tomoteru	4. 巻 48
2. 論文標題 Heteroepitaxy of Rock-salt Superconductor/Ferromagnet Thin Film: LaO/EuO	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1244 ~ 1247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190460	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 Saito Daichi, Kaminaga Kenichi, Oka Daichi, Fukumura Tomoteru	4. 巻 3
2. 論文標題 Itinerant ferromagnetism in rocksalt NdO epitaxial thin films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 064407-1 ~ 4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.3.064407	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 Taku, Kaminaga Kenichi, Saito Daichi, Oka Daichi, Fukumura Tomoteru	4. 巻 114
2. 論文標題 High electron mobility with significant spin-orbit coupling in rock-salt YbO epitaxial thin film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 162104-1 ~ 4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5085938	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 Taku, Kaminaga Kenichi, Saito Daichi, Oka Daichi, Fukumura Tomoteru	4. 巻 -
2. 論文標題 High electron mobility with significant spin-orbit coupling in rock-salt YbO epitaxial thin film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5085938	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 Kaminaga Kenichi, Oka Daichi, Hasegawa Tetsuya, Fukumura Tomoteru	4. 巻 3
2. 論文標題 New Lutetium Oxide: Electrically Conducting Rock-Salt LuO Epitaxial Thin Film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 12501 ~ 12504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b02082	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 Kaminaga Kenichi, Oka Daichi, Hasegawa Tetsuya, Fukumura Tomoteru	4. 巻 140
2. 論文標題 Superconductivity of Rock-Salt Structure LaO Epitaxial Thin Film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6754 ~ 6757
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b03009	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 神永健一、福村知昭	4. 巻 Vol.73
2. 論文標題 2価の希土類イオン化学物の新展開	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 月刊 化学	6. 最初と最後の頁 70 ~ 71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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38件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 21件）

1. 発表者名 T. Fukumura
2. 発表標題 Materials discovery for oxide electronics
3. 学会等名 Seminar at UCL Institute for Materials Discovery (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daichi Saito, Kenichi Kaminaga, Daichi Oka, Tomoteru Fukumura
2. 発表標題 Magnetization and Magnetotransport Studies of Rocksalt NdO Epitaxial Thin Films with Itinerant Ferromagnetism
3. 学会等名 26th International Workshop on Oxide Electronics (iWOE 26) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Fukumura
2. 発表標題 Rich electric and magnetic functionalities in rare earth binary oxides
3. 学会等名 The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-11) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kaminaga, D. Oka, T. Hasegawa, T. Fukumura
2. 発表標題 Carrier and epitaxial strain control of superconductivity in LaO thin film
3. 学会等名 APS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Fukumura
2. 発表標題 New functional rare earth binary oxides
3. 学会等名 Second Workshop of SG-SPIN (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Fukumura
2. 発表標題 Oxide electronics: converting insulators into electronic materials
3. 学会等名 JSPS San Fransisco's 15-Year Anniversary Event: World Premier Research in Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>ランタン酸化物の超伝導体化に成功 高温超伝導体の絶縁ナノブロック層が超伝導を発現 https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2018/06/press20180608-lanthanum.html ランタン酸化物の超伝導体化に成功 https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2018/20180608_001068.html</p>

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
研究分担者	岡 大地 (OKA Daichi) (20756514)	東北大学・理学研究科・助教 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	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	岡 博文 (OKA Hirofumi) (70374600)	東北大学・材料科学高等研究所・助教 (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