

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K20898

研究課題名(和文)層状パラジウム酸化物の高温強磁性の理解と制御

研究課題名(英文) Understanding and control of the high-temperature ferromagnetism in the layered palladate

研究代表者

寺崎 一郎 (Terasaki, Ichiro)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：30227508

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究代表者が発見した新しい層状強磁性半導体PbPdO₂はあらゆる意味で従来の強磁性半導体と異なる特徴を持つ。この強磁性発現機構を明らかにするため、この系の磁気相図の確立と、単結晶を用いた精密測定を行った。磁気相図は複雑でFeとLiを同時に置換することで強磁性が発現するがFeとLiに最適値が存在することがわかった。単結晶の成長に成功し、層方向の輸送測定に成功しその結果、置換されたFeイオンはアクセプタとして振る舞い、系にホールを供給していることがわかった。また研究の途上で、同じPd系半金属Ta₂PdSe₆が巨大なペルチェ伝導度を示すことを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で見出された強磁性半導体PbPdO₂は、磁性イオンのFe置換では強磁性を示さず、非磁性イオンであるLiを同時に置換して始めて高温強磁性を示す。これは従来の強磁性半導体と全く異なる特徴であり、強磁性半導体設計の未知の指針があることを示唆している。単結晶の成長と精密測定の結果も、我々の直感に反する異常なものであり、置換されたFeがドーパントとして働くことはこれまでの遷移金属酸化物の化学から、極めて特異である。周辺物質として見出したTa₂PdSe₆は10 Kで巨大なペルチェ伝導度を示し、Pd系半金属の豊かな物性を示すとともに、低温における新しい熱電変換の可能性を提示している。

研究成果の概要(英文)：The new layered ferromagnetic semiconductor PbPdO₂ discovered by the Principal Investigator of this research differs from conventional ferromagnetic semiconductors in every sense. In order to clarify the mechanism of ferromagnetism, we established the magnetic phase diagram of this system and performed precise measurements using single crystals. The magnetic phase diagram is complicated, and ferromagnetism is induced by simultaneous substitution of Fe and Li, but we find that there are optimal values for Fe and Li. The single crystals were successfully grown, and in-layer transport measurements were successfully performed, indicating that the substituted Fe ions act as acceptors and provide holes to the system. In the course of their research, we also discovered that Ta₂PdSe₆, another Pd-based semimetal, exhibits giant Peltier conductivity.

研究分野：物性物理学(実験)

キーワード：強磁性半導体 スピントロニクス 共置換 パラジウム化合物

1. 研究開始当初の背景

半導体の中の伝導キャリアの電荷自由度を制御することで、現在の半導体技術が構築されたことは広く知られている。さらなる高機能化・微細化に向けて、伝導キャリアのスピン自由度を制御するスピントロニクスと呼ばれる試みが、最近20年間で精力的に行われてきた。GaAsのGaサイトをMnで部分置換した強磁性半導体が大野らによって発見されて以来、強磁性半導体は精力的に研究されている。これまで強磁性転移温度が室温を超える物質がいくつも報じられたが真偽をめぐり議論が続いている。これらが薄膜材料でしか得られないため、100ppm程度の強磁性不純物の混入による偽の強磁性の可能性を排除できないからである。本研究代表者はバルク材料でPbPdO₂で強磁性半導体の探索を行い、2015-2016年の挑戦的萌芽研究(15K13519)において物質探索を行なったが、候補物質を特定するにとどまった。

2. 研究の目的

本研究代表者はその後も研究を継続し、LiとFeの共置換によってPbPdO₂が室温以上で強磁性を示すことを2019年に見出した。しかしこの物質の強磁性はあらゆる意味で謎に満ちており、その発現機構については全くわかっていない。本研究の目的は、層状パラジウム酸化物の高温強磁性発現機構を明らかにし、強磁性半導体についての新しい設計指針を提唱することである。

3. 研究の方法

本研究代表者は、すべての研究の総括を行ない、多結晶および単結晶試料の合成と物性測定は、研究室の大学院生・卒研生である、西原、荻山、内田らが研究協力者として行った。物性測定として具体的にはX線回折、電子顕微鏡観察、磁化、電気抵抗率、ゼーベック係数、ホール効果、磁気抵抗を必要に応じて行った。その結果(1)磁気相図の確立、(2)単結晶の成長と物性の精密測定を行った。残念ながら強磁性体となる単結晶試料の作成に至らなかったが、(3)周辺物質として並行して研究していたPdを含む半金属Ta₂PdSe₆が巨大なペルチェ伝導度を示すことを発見し、Pd系半金属の全く異なる新奇物性を見出した。

4. 研究成果

(1) 磁気相図

図1(a)にFe5%置換試料の磁化を示す[1]。

Liが0%ならば常磁性であり、Li2%置換試料

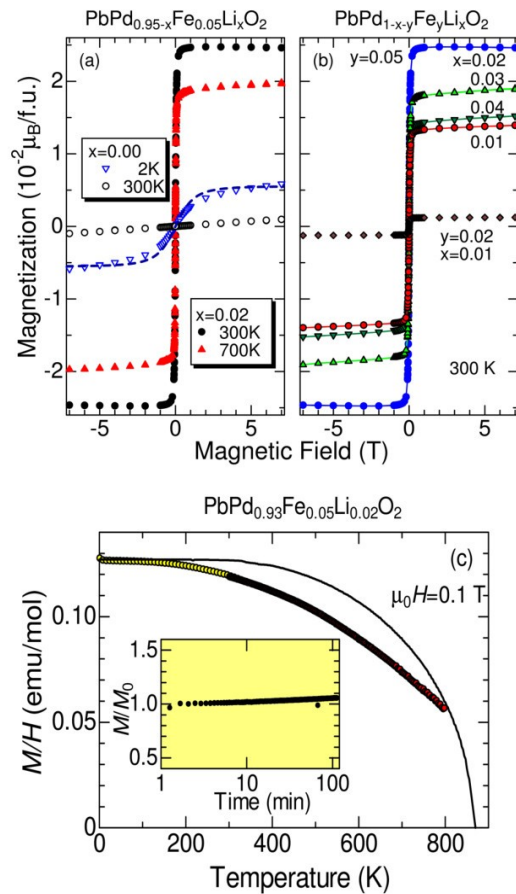


図 1

では強磁性が700 Kから生じていることがわかる。図1(c)では測定温度の上限の800 Kでも自発磁化が見られ、挿入図にあるとおり低温では磁化が外部磁場を切ったあとでも100分経っても変化していない(磁化が緩和しない)。このことはこの強磁性がスピングラス的でない(真の)強磁性であることを示している。図1(b)に室温における磁化を様々なFe、Li置換量の試料に対してプロットした。図1(b)から明らかなようにFeが2%ではほとんど強磁性を示さないし、Fe置換を5%に固定して、Li置換量を変化させるとLi2%で磁化は最大値を取る。

(2) 単結晶の電気伝導特性

FeとLiを共置換した単結晶も育成したが、Liの含有量を化学的に同定できず、たしかに共置換の証拠は得られなかった。共置換単結晶では温度変化しない大きな磁化も観測されたが、確実な強磁性の実験的証拠には至っていない。

Fe単置換の単結晶試料の成長には成功し、異なるFe濃度の試料を得ることができた。図2に(a)面内電気抵抗率 $\rho_{||}$ 、(b)面内ゼーベック係数 $S_{||}$ 、(c)ホール係数 R_H を示す。

図2から明らかなように単結晶試料の輸送係数はFe置換とともに系統的に絶対値を減少させている。詳しくは述べないが、これは置換されたFeが一種のアクセプタとして働き、系にホールを伝導キャリアとして注入していることを意味する。特にホール係数は $x=0$ の試料では低温で強い温度依存性を示し、半金属的な電子キャリアが低温で凍結することを示唆している。Fe置換とともにこの温度依存性が抑えられ、系は通常の縮退半導体のように振る舞っている。

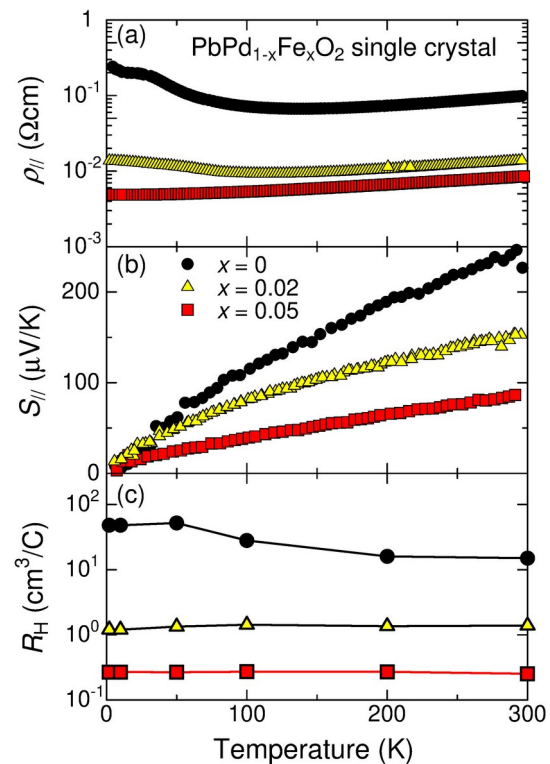


図 2

(3) 新奇周辺物質の発見

Pd系半金属の探索の途上で、 Ta_2PdSe_6 が低温で大きなゼーベック係数 S と高い電気伝導度 σ を示すことを発見した[2]。両者の積できるペルチェ伝導度 P は、温度勾配と電流密度の間の比例係数であり、この物質は従来の物質の100倍大きな値を10 Kで示す。この値は、1 Kの温度差を1ccの試料の両端に与えると、100 Aの電流を生み出せることを示しており、10 Kという低温での新しい熱電変換の可能性を示唆する物質である。

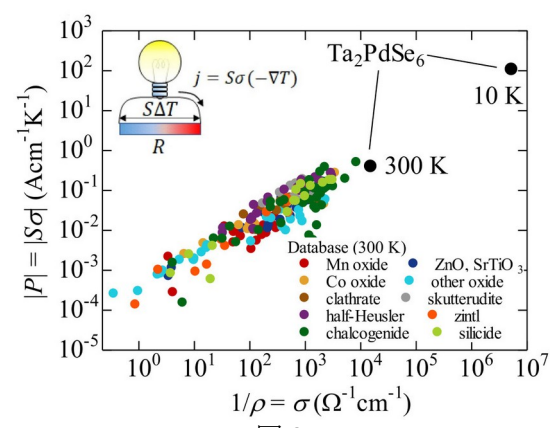


図 3

引用文献

- [1] Y. He et al. J. Appl. Phys. 129, 203903 (2021).
- [2] A. Nakano et al., J. Phys.: Energy 3, 044004 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 He Yangchen, Sato Daiki, Misawa Kazuki, Nishihara Daiki, Kimura Akinori, Nakano Akitoshi, Taniguchi Hiroki, Terasaki Ichiro	4. 巻 129
2. 論文標題 Unconventional high-temperature ferromagnetic semiconductor PbPd _{1-x} yFe _y Li _x O ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 203903 ~ 203903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0051283	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 Nakano Akitoshi, Yamakage Ai, Maruoka Urara, Taniguchi Hiroki, Yasui Yukio, Terasaki Ichiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Giant Peltier conductivity in an uncompensated semimetal Ta ₂ PdSe ₆	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Energy	6. 最初と最後の頁 044004 ~ 044004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2515-7655/ac2357	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 Nakano Akitoshi, Maruoka Urara, Kato Fumiaki, Taniguchi Hiroki, Terasaki Ichiro	4. 巻 90
2. 論文標題 Room Temperature Thermoelectric Properties of Isostructural Selenides Ta ₂ PdS ₆ and Ta ₂ PdSe ₆	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 033702-1-3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.033702	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6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 I. Terasaki and A. Nakano
2. 発表標題 New thermoelectric semimetal Ta ₂ PdSe ₆
3. 学会等名 European Thermoelectric Network (online) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西原大貴、中埜彰俊、寺崎一郎
2. 発表標題 ギャップレス半導体PbPdO ₂ 単結晶における輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中埜彰俊、丸岡うらら、山影相、寺崎一郎
2. 発表標題 新規熱電半金属Ta ₂ PdSe ₆ の放射光X線結晶構造解析
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸岡うらら、中埜彰俊、山影相、安井幸夫、寺崎一郎
2. 発表標題 遷移金属硫化物Ta ₂ PdS ₆ の熱電物性
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中埜彰俊、丸岡うらら、谷口博基、寺崎一郎
2. 発表標題 層状遷移金属カルコゲナイトTa ₂ PdSe ₆ の巨大電力因子
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸岡うらら、中埜彰俊、谷口博基、寺崎一郎
2. 発表標題 新規熱電半金属Ta ₂ PdSe ₆ のS置換効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

プレスリリース
https://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20210602_sci.pdf
https://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20210928_sci.pdf

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

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