

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14595

研究課題名（和文）強スピン軌道相互作用酸化物薄膜を基盤とするグラデーションスピントロニクスの新創

研究課題名（英文）Creation of gradient spintronics based on oxide thin films with strong spin-orbit interaction

研究代表者

神永 健一（Kaminaga, Kenichi）

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：50831301

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、強スピン軌道相互作用酸化物薄膜を利用し、強磁性絶縁体とのヘテロ構造におけるスピン流/電流変換効率を評価することを目的とする。重元素ドーピングしたペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)に着目し、LSMOとRu:LSMOを用いて傾斜組成ヘテロ界面を持つグラデーション構造と均一組成のヘテロ構造を比較することで研究を進めた。本研究の過程で、本来の研究目的からは大きく逸脱するが、Ir:LSMO薄膜ではIr置換濃度を変化させることでIr 10%で最大 $T_c = 125$ Kに達する超伝導的挙動を発現することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LSMO薄膜は強磁性ハーフメタルで、Ptなどの電極層と組み合わせてスピントロニクスデバイスに使われている。Ru:LSMO薄膜にも同様の応用が期待されるが、傾斜組成構造とスピントロニクスの融合研究は新規である。ガルバノミラー走査型PLD装置を使えば、連続的な組成傾斜を作り出し、磁気モーメントのスピントランスポールが増大し、均一組成薄膜よりもスピン特性が向上する可能性が高い。本研究は、この相関を明らかにし、LSMOなどをベースにした新たな分野「グラデーションスピントロニクス」の開拓するうえでの基礎学理の構築に貢献できたことが本研究の学術的意義と考えられる。

研究成果の概要（英文）：The primary objective of this study is to assess the efficiency of spin current/current conversion in heterostructures featuring ferromagnetic insulators, utilizing thin films of oxides characterized by strong spin-orbit interaction. This investigation focuses on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO), a heavy-element-doped perovskite manganese oxide. The study compares gradient structures incorporating graded-composition hetero-interfaces with uniform-composition heterostructures, employing both LSMO and LSM10. Unexpectedly, during the course of the study, it was observed that the LSM10 thin film demonstrates superconducting properties, with a maximum transition temperature (T_c) of 125 K achieved at approximately 10% Ir substitution concentration. Despite deviating from the original research objective, this discovery warrants further investigation and may contribute valuable insights to the field.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：スピントロニクス パルスレーザー堆積法 PLD 酸化物 超伝導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

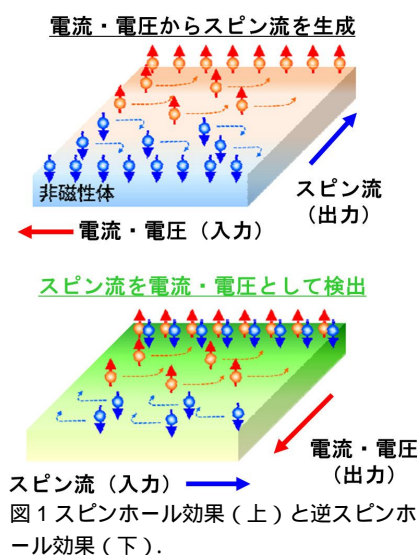
近年、次世代のポストムーア技術として、電荷の流れである電流に代わり、磁気の流れ「スピン流」を省電力デバイスの新原理とするスピントロニクスが注目されている。スピントロニクスでは、電子の持っている上向き(アップ)と下向き(ダウン)2種類のスピンという磁石としての性質を利用する。たとえば Pt や IrO_2 などの非磁性体ではアップとダウンのスピンの割合は等しいのに対し、Fe や EuO などの強磁性体ではスピンの割合に偏り(スピン偏極)が生じており、この2種のヘテロ接合では通電することで界面を介してスピン流の生成・注入ができる。これを利用した現象である巨大磁気抵抗効果は HDD や MRAM として実用化され、エレクトロニクス産業のさらなる発展に貢献している。

昨今スピントロニクス分野で広く利用されている、スピン流を電氣的に効率良く検出する手法がスピンホール効果である。この現象は非磁性体内のスピン軌道相互作用に起因して発現し、非磁性体に電流を印加することで通電方向に対して垂直方向にスピン流の生成ができる(スピンホール効果(SHE)、図1上)。また、逆にスピン流から電流の生成もできる(逆スピンホール効果(ISHE)、図1下)。ゆえにこれらのスピン流/電流変換を用いれば、外部磁場なしにスピン流の電氣的検出ができ、既存の半導体デバイスとの技術的融合が可能となる。

なかでも Pt や Pd などの非磁性重金属は強いスピン軌道相互作用をもつことから、ISHE によるスピン流検出電極として広く利用されてきた。これらの重金属は空間対称性の高い電子軌道(s軌道)を持つため電気抵抗率は非常に低く、ジュール損失を抑えつつ大電流を流せるという点で省電力デバイスに適している。しかし、オームの法則(電圧は電流と電気抵抗率に比例)から明らかのように、外部から注入されたスピン流を検出する場合、ISHE で変換された電流を大きな電圧で取り出すには高い電気抵抗率をもつ方が望ましい。

こうした重金属が抱えるジレンマを克服する代替材料として最近注目されたのが、5d 遷移金属からなる導電性酸化物の酸化イリジウム IrO_2 である[Nat. Commun. 4, 2893 (2013)]。 IrO_2 は軌道角運動量の大きい 5d 軌道をもつため、スピン軌道相互作用がきわめて強い。また、空間的な対称性が低く軌道同士の重なり合いが小さい d 軌道が電気伝導を担うため、 IrO_2 の電気抵抗率は重金属と比較して 1-2 桁大きい値をとる。ゆえにスピン流/電流変換効率率は Pt 比で数十倍優れている。

このように導電性酸化物材料の導入により既存の金属系磁気デバイスの限界を打ち破ることができれば、省電力スピントロニクスデバイスの開発を飛躍的に発展させることができる。だが、 IrO_2 を含め先行文献で用いられてきたスピン流検出電極はいずれも希少な白金族元素を用いており、生産量が少なく高価というコスト面の問題がある。今後のデバイス応用に向けて白金族化合物と同程度以上の性能を発現しうる代替材料の開発が求められていた。



2. 研究の目的

本研究では上述のスピントロニクス電極の代替候補材料としてイットルビウム単酸化物 YbO を提案する。YbO は最外殻電子が完全閉殻([Xe]4f¹⁴)となる Yb²⁺をもつため、半閉殻となる EuO 同様に大気中でも安定な準安定物質である。酸素欠損を導入すると 5d 軌道に伝導電子が入ることで IrO₂ と同程度の強いスピントロニクス相互作用を示し、酸素欠損量に応じて抵抗率を 200-5000 μΩ.cm まで変調できる。申請者らは 2019 年にパルスレーザー堆積(PLD)法により世界に先駆けて YbO の高品質な単結晶薄膜化に成功し、未解明であったこうした電気輸送特性を初めて明らかにした [T. Yamamoto, K. Kaminaga et al., *Appl. Phys. Lett.* **114**, 162104 (2019)]。

本研究では YbO がスピントロニクス電極としてよく用いられる Pt や IrO₂ を凌ぐ、優れたスピントロニクス/電流変換効率を示すかを調べる。ルチル型の IrO₂ とは対照的に、YbO は単純な岩塩型をとり、姉妹物質である強磁性絶縁体の EuO と近い格子定数をもつ。そのため、界面でのスピントロニクス散逸を抑えるうえで不可欠な、急峻で清浄なヘテロ界面の実現が容易にできる。そこで原子レベルで平滑で急峻な界面をもつ YbO/EuO ヘテロ構造を PLD 法により実際に作製し、YbO/EuO ヘテロ構造においてスピントロニクス/電流変換効率を調べる。

さらに、本研究では従来の YbO/EuO ヘテロ構造(図 2 左)の評価と並行するのみならず、申請者が考案した「グラデーショントロニクス」という新分野の創製に挑む。従来、スピントロニクス材料の設計では、上述の YbO と EuO の議論と同様に、異種材料の組合せで理想的なヘテロ界面をいかに実現できるかに焦点が当てられてきた。界面における自然酸化層やミスフィット転位の存在はスピントロニクス散逸を引き起こすことから、スピントロニクス/電流変換率は界面状態に大きく影響

されるためである。本研究では、YbO : EuO の組成比を膜厚方向で連続的に変化させた傾斜組成膜となる YbO/EuO グラデーション構造(図 2 右)についても作製し、スピントロニクス電極層と強磁性絶縁層を滑らかにつないだ“なまった界面”をもつヘテロ構造のスピントロニクス特性評価を行なう。後述のように強磁性層から膜厚方向にかけて意図的に磁気モーメントの化学ポテンシャル勾配を設計することで強磁性層由来のスピントロニクス生成量を増大できれば、従来型のヘテロ構造を上回る高効率なスピントロニクス注入が実現できるはずだと考えた。

このように、本研究では YbO に関してスピントロニクス電極としての代替可能性を調べることを中核に、YbO/EuO についてヘテロ構造とグラデーション構造の場合でスピントロニクス/電流変換効率を比較し、「グラデーショントロニクス」の発展可能性を調べる。

3. 研究の方法

これまで YbO や EuO の薄膜作製に用いてきた従来型 PLD 装置(図 3 左)では、グラデーション構造作製時に頻繁なターゲットの機械的交換を要し、その交換待ち中に薄膜が真空装置内の導入酸素ガスに曝されることでヘテロ界面の荒れや意図しない表面酸化が発生する可能性が高い。そこでヘテロ構造およびグラデーション構造の作製には研究協力者の丸山准教授らが開発したガルバノ走査型 PLD 装置を用いる。本装置はガルバノミラーでレーザー光路を数ミリ秒単位で走査する(図 3 右)ためターゲット交換が不要であり、2 種類のターゲットを 1 パルス単位で打ち分けることで膜厚方向に組成比を連続的に変化させたグラデーション構造を作製できる[Rev. Sci. Instrum. 90, 093901(2019)]。ガルバノ走査型 PLD 装置における YbO/EuO ヘテロ構造およびグラデーション構造作製時の成長温度などの実験パラメータを、温度コンビナトリアル法を活用してスループットを上げつつ、X 線回折や断面 TEM 像観察、磁化測定および光電子分光測定に

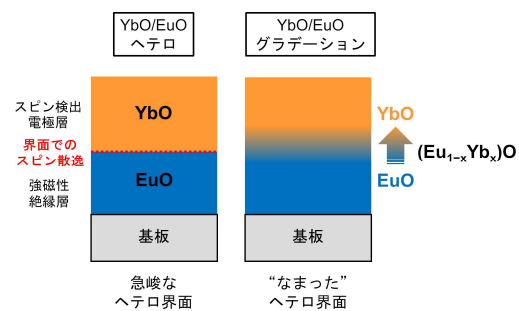
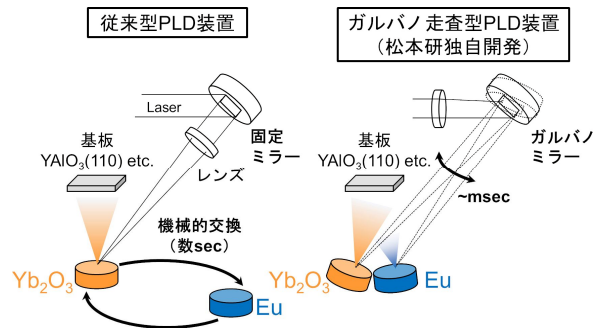


図 2 YbO/EuO ヘテロ構造(左)とグラデーション構造(右)。

より最適化する。

作製した各構造のスピンの流/電流変換効率の評価には、東北大供用装置のPPMSによるSMR測定および強磁性共鳴(FMR)測定で行なう。SMR測定は界面から注入されたスピンの流を磁気抵抗の面内磁場角度依存性として検出する手法であり、申請者は既にYbOの姉妹物質であるLaOを用いたLaO/EuOヘテロ構造において評価手法を確立している。また、FMR測定については東北大松本研でPt/(La,Sr)MnO₃(LSMO)ヘテロ構造などの測定実績がある。まずは均一組成ヘテロ構造について、一定膜厚のEuO層に対するYbO層のSMRの膜厚依存性からスピンの流/電流変換効率に当たるスピンのホール角および磁気摩擦係数を算出し、Pt/EuOやIrO₂/EuOのヘテロ構造の場合と比較する。次に膜厚方向で



YbO:EuOの組成比を連続的に変えた傾斜組成界面をもつグラデーション構造について同様の評価を行い、傾斜組成界面の有効性をスピンのホール角の違いから比較する。また、傾斜組成界面の膜厚を変えて濃度勾配の緩急を制御することで、濃度勾配とスピンの物性の相関の解明を試みる。

4. 研究成果

初年度は、当初、所属先所有のガルバノ走査型PLD装置を用いて同じ希土類単酸化物であるYbO/EuOヘテロ構造の評価を予定していたが、本装置では以前同様の超高真空下での強還元条件が達成できず別物質での検討を余儀なくされた。

そこで、代表者は重元素ドーピングしたペロブスカイト型マンガン酸化物La_{1-x}Sr_xMnO₃(LSMO)に着目した。LSMOは室温強磁性ハーフメタルを示し、従来難点であった弱い保磁力を向上させる解決策として、LSMOのBサイトのMnの一部をSOIの大きなRuで置換する手法が提案されている。Ruをドーピングすることで、5Kで40Oe(Ru 0%)から300Oe(Ru 5%), 600Oe(Ru 10%)まで保磁力が向上することが報告されている[Appl. Phys. Lett. 86, 192505 (2005)].

ところが、Ruドーピングによる保磁力の向上は、キュリー温度(T_C)と飽和磁化(M_S)の減少を伴うトレードオフの関係であることが知られており、LSMOの高いT_CとM_Sを維持しながら保磁力を向上させる有効なアプローチが求められていた。一方、磁性合金薄膜の研究分野では、組成が材料の内部から表面まで連続的に変化する傾斜組成構造が広く研究され、均一組成構造にはないユニークな磁気特性が見出されてきた[Phys. Rev. Lett. 116, 047203 (2016)]. 他方、傾斜組成構造を有する遷移金属酸化物薄膜の磁気構造に関する研究は、その作製の困難さゆえにほとんど行われていない。そこで、本研究ではLSMOエピタキシャル薄膜にRuドーパントの線形な傾斜組成構造を導入し、電気輸送特性および磁化特性の物性探索を通じてその有効性を検証した。

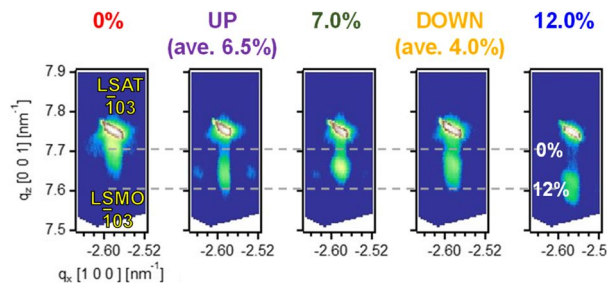


図4 Ru:LSMO 薄膜の逆格子マッピング結果。

逆空間マッピング測定 (図 4) から、作製したすべての試料は LSAT (001) 基板上で (001) 方位にコヒーレント成長していることが確認された。UP-graded および DOWN-graded 試料はともにピークが均一な Ru0% および Ru12% それぞれのピーク位置に跨って伸びており、傾斜組成構造に特徴的なピーク形状 [Nat. Commun., 8, 14961 (2017)] を示した。実際、SIMS 測定から、設計通りの線形な Ru 濃度勾配が確認された。

各試料の 100 K での面内・面外磁化測定から得られた H_C と M_S について Ru 濃度依存性をプロットした結果を図 5 に示す。Ru 0% 試料を含む均一ドープ試料では、 H_C は面内・面外に関わらず Ru 組成の増加に伴い直線的に増加し、既報の結果と一致した。さらに、Ru 傾斜試料の H_C 値も、均一ドープ試料から推定された Ru 組成と H_C の線形関係にほぼ従っていたが、DOWN-graded 試料の H_C は直線性からわずかに上方にずれていた。一方、 M_S の観点からは、Ru 0% 試料を含む均一ドープ試料の M_S は $3.6 \mu_B/\text{u.c.}$ (Ru0%) から $3.2 \mu_B/\text{u.c.}$ (Ru7.0%) を経て $2.7 \mu_B/\text{u.c.}$ (Ru12%) まで Ru 組成増大に伴い単調減少している。一方、UP-graded 試料および DOWN-graded 試料の M_S 値はそれぞれ $3.6 \mu_B/\text{u.c.}$ と $3.5 \mu_B/\text{u.c.}$ であり、Ru 組成と M_S との線形関係から予想されるよりも高く Ru0% と近い値を示すことがわかった。以上の結果を総合すると、Ru の線形な傾斜組成構造を導入することで H_C を増加させつつ M_S をノンドープの LSMO と同程度に維持可能であることがわかった。

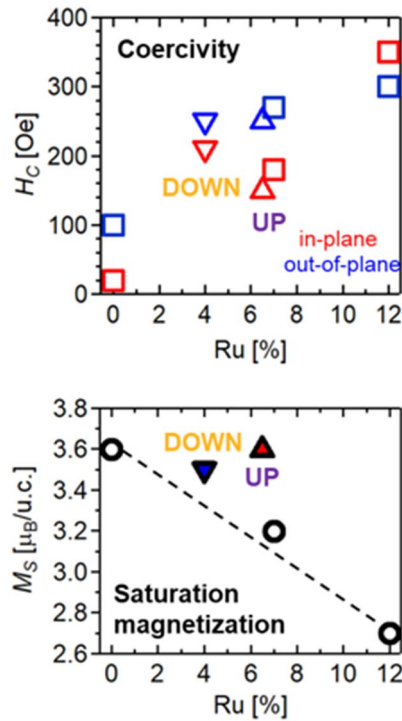


図 5 Ru:LSMO 薄膜の保磁力 (上) と飽和磁化 (下) の Ru 濃度依存性。

最終年度は Ru よりも強い SOC を有しかつ先行報告のない 5d 系の Ir で置換した Ir:LSMO (LSMIO) 薄膜の作製と物性探索を試みた。パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いることで Ir 置換濃度を 0-20% の範囲で変化させても不純物のない高品質な単結晶エピタキシャル薄膜が得られ、Ir 置換により Ru 同様に垂直磁化を発現するがノンドープ時よりも強い絶縁性を示す。詳細な物性探索の結果、特定の Ir 濃度の LSMIO 薄膜はキュリー温度とは異なる温度で金属絶縁体転移を生じ、驚くべきことに超伝導的挙動であるゼロ抵抗を発現する。[K. Kaminaga et al., <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1856661/v1>] そのうえ転移温度は Ir 濃度に応じて変化し、Ir ~10% で再現良く最大 $T_c = 125 \text{ K}$ に達する (図 6)。最近 Ir:PrSrMnO₃ (PSMIO) および Ir:NdSrMnO₃ (NSMIO) エピタキシャル薄膜でも同様に超伝導的挙動の発現を確認できた。次年度以降、本来の当初の目的と大きく反れるが、LSMIO における超伝導的挙動の解明を進めていく予定である。

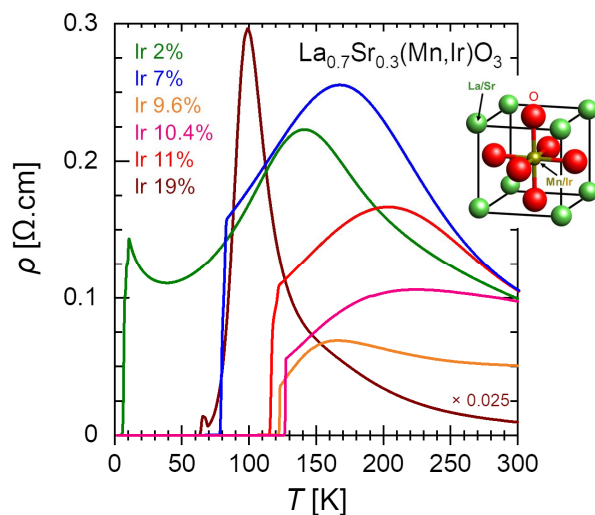


図 6 LSMIO の Ir 濃度と抵抗率の温度依存性。
Ir ~ 10% で最大 $T_c^{\text{on}} = 125 \text{ K}$ を発現。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Rintaro Kimura, Kenichi Kaminaga, Tomoki Kobayashi, Yasumichi Cho, Shingo Maruyama, Atsutaka Maeda, Yuji Matsumoto	4. 巻 -
2. 論文標題 Elevating the Superconducting Temperature in Epitaxially-Stabilized Rock-Salt NbO	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	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） 10.1021/acs.chemmater.4c00097	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 Murakami Hibiki, Kaminaga Kenichi, Kimura Rintaro, Maruyama Shingo, Matsumoto Yuji	4. 巻 63
2. 論文標題 Infrared laser deposition of high-quality CsBH4 epitaxial thin films stable under atmospheric conditions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 020905 ~ 020905
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ad2623	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 Kuroda Kouki, Kaminaga Kenichi, Tobe Takuto, Maruyama Shingo, Matsumoto Yuji	4. 巻 788
2. 論文標題 NaCl flux growth of non-polar m-plane ZnO epitaxial thin film on c-plane sapphire substrate	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 140169 ~ 140169
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tsf.2023.140169	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, Oka Daichi, Kaminaga Kenichi, Kitamura Miho, Shiga Daisuke, Kumigashira Hiroshi, Fukumura Tomoteru	4. 巻 11
2. 論文標題 Thickness-dependent magnetotransport properties of rocksalt NdO epitaxial thin films: observation of a ferromagnetic phase far above the Curie temperature	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12400 ~ 12405
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d3tc02478d	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 Abe Nobuto, Oka Daichi, Kaminaga Kenichi, Shiga Daisuke, Saito Daichi, Yamamoto Taku, Kimura Noriaki, Kumigashira Hiroshi, Fukumura Tomoteru	4. 巻 106
2. 論文標題 Rocksalt CeO epitaxial thin film as a heavy-fermion system transiting from p-type metal to partially compensated n-type metal by 4f delocalization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.106.125106	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 Sato Yuta, Kaminaga Kenichi, Takahashi Ryota, Maruyama Shingo, Matsumoto Yuji	4. 巻 12
2. 論文標題 Impact of band-gap graded structures artificially implemented in Mg-ZnO epitaxial films on photoelectrochemical properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 6458 ~ 6464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cy01178f	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 Sasaki Satoshi, Oka Daichi, Kaminaga Kenichi, Saito Daichi, Yamamoto Taku, Abe Nobuto, Shimizu Hirokazu, Fukumura Tomoteru	4. 巻 51
2. 論文標題 A high-TC heavy rare earth monoxide semiconductor TbO with a more than half-filled 4f orbital	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 16648 ~ 16652
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt02710k	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7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 佐々木 啓太, 神永 健一, 丸山 伸伍, 松本 祐司
2. 発表標題 化学ボロフェン無機液晶に向けた 高結晶性KBH4エピタキシャル薄膜の作製
3. 学会等名 第70回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長 泰亨, 木村 凜太郎, 神永 健一, 丸山 伸伍, 松本 祐司
2. 発表標題 擬岩塩型NbNエピタキシャル薄膜の超伝導
3. 学会等名 第83回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村 凜太郎, 長 泰亨, 神永 健一, 丸山 伸伍, 松本 祐司
2. 発表標題 擬岩塩型Nb3O3エピタキシャル薄膜の超伝導
3. 学会等名 第83回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 岳, 神永 健一, 永沼 博, 丸山 伸伍, 松本 祐司
2. 発表標題 傾斜組成Ru置換(La,Sr)MnO3エピタキシャル薄膜の磁性
3. 学会等名 第83回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rintaro Kimura, Kenichi Kaminaga, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto
2. 発表標題 A possible Mott insulator with high electron mobility: Rock-salt structured NbO epitaxial thin film
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenichi Kaminaga, Hiroshi Naganuma, Kanta Suzuki, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto
2. 発表標題 Magnetization singularity in the composition of substitutional Ir atoms in LSMO epitaxial films
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuji Matsumoto, Kenichi Kaminaga, Yoshihito Sano, Chika Takahashi, Mariko Kanai, Shingo Maruyama
2. 発表標題 Interfaces between Epitaxial Oxide Films and Ionic liquid Investigated by Vacuum Electrochemistry Approach
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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