

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15440

研究課題名(和文)新希土類単酸化物を用いたオールエピタキシャル酸化物超伝導スピバルブの創製

研究課題名(英文)Creation of all-epitaxial oxide superconducting spin valve using new rare earth monoxide

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導体を上下2層の強磁性絶縁体で挟んだ超伝導スピバルブ(SSV)素子は、強磁性層のスピン平行・反平行状態の制御でゼロ抵抗スイッチングを行なうポストムーア技術である。本研究では、代表者が2018年に発見した新超伝導体LaOと同じ岩塩構造の希土類単酸化物である強磁性絶縁体EuOをエピタキシー技術で組合せることで結晶方位が揃ったコヒーレントでかつ急峻な接合界面をもつEuO/LaO/EuOのSSV素子作製を目指した。研究期間中の異動やコロナ禍での長期間の実験中断の影響でSSV素子の完成には至らなかったが、その過程でEuO薄膜の半導体特性を電気化学的にinsitu評価する手法を発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の学術的意義として、これまで作製自体の困難さゆえに単層での作製・評価に限られてきた希土類単酸化物(REO)研究を大きく領域拡大できたことが挙げられる。三層のSSV素子の完成には至らなかったもののLaO/EuO、Ag/EuO二層ヘテロ構造における特異なスピン特性や電気化学特性の発現を確認できたので、本研究を取っ掛かりに今後様々なREOヘテロの組合せを試みることでトポロジカル物性などの新奇物性開拓につながる可能性が高い。また、Agを用いたEuO薄膜のその場電気化学評価手法は他の大気不安定な準安定物質薄膜の評価に展開できることが期待される。

研究成果の概要(英文)：A superconducting spin valve (SSV) device, in which a superconductor is sandwiched between two ferromagnetic insulators in the upper and lower layers, is a post-Moore technology that performs zero-resistance switching by controlling the parallel and antiparallel spin states of the ferromagnetic layers. In this study, we aimed to fabricate EuO/LaO/EuO SSV devices with coherent and steep junction interfaces with aligned crystallographic orientation by epitaxy technique to combine the ferromagnetic insulator EuO, a rare earth single oxide with the same rock salt structure as the new superconductor LaO, which was discovered by the principal investigator in 2018. Although the SSV devices could not be completed due to the transfer during the research period and the long interruption of experiments due to the Corona disaster, we discovered an electrochemical insitu characterization method for the semiconductor properties of EuO thin films in the course of the research.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：スピントロニクス 超伝導 パルスレーザー堆積法 PLD 酸化物 希土類単酸化物 電気化学

1. 研究開始当初の背景

半導体集積回路の微細化の経験則である「ムーアの法則」が2020年に限界を迎えると予測されており、従来の微細加工技術とは一線を画すポストムーア技術が社会的に求められている。特にスパコンのさらなる高性能化に向けて、消費電力の抑制は今後の課題のひとつである。そのポストムーア技術として近年注目されているのが、ゼロ抵抗特性をもつ超伝導体をスイッチング素子に活用した超伝導スピバルブ(SSV)素子である。

SSV素子はスピン-重項の超伝導(S)層を膜厚の異なる上下二層の強磁性絶縁(FI)層で挟んだサンドイッチ構造をもつ。膜厚の異なるFI層の導入により上下二層で異なる保磁力を持たせると、面内印加磁場の大きさに応じてスピンの平行(P)/反平行(AP)のスイッチングが可能となる。S層のクーパー対はFI層との相互作用である超伝導交換結合(SEC)によって、上下二層のFI層のspin状態を安定化する働きがある。磁場下のP状態では、クーパー対がS層/FI層界面で散逸して伝導電子spinが偏極し、P状態がさらに安定化する。しかし、クーパー対の数密度が減少して、ゼロ磁場(ZF)中の超伝導転移温度(T_c^{ZF})よりも転移温度が低下する($T_c^P < T_c^{ZF}$)。逆にAP状態ではクーパー対は界面散逸の影響を受けない。AP状態ではスピン-重項の超伝導状態がエネルギー的により安定になり、ZF中よりも転移温度が上昇する($T_c^{ZF} < T_c^{AP}$) (図1(a))。SSV素子ではP/AP状態間の T_c の変化(ΔT)を利用して $T_c^P < T < T_c^{AP}$ の温度領域で印加磁場を制御することで、常抵抗(P状態)とゼロ抵抗(AP状態)のスイッチングが実現できる(図1(b))。したがって、SSV素子の実用化にはスイッチング性能として、P/AP状態間の T_c の変化量(ΔT)が大きくかつ T_c^{AP} が高いこと、つまりゼロ抵抗スイッチングがより高温かつ広い温度範囲で起こること、磁場印加による常抵抗(P状態)とゼロ抵抗(AP状態)のスイッチング応答変化がより大きいこと、の2点を満たす必要がある。

ところが、これまで報告されているSSV素子は数少なく、いずれもスイッチング性能としては実用化に不十分である。これまで報告のあったSSV素子は、FI層に硫化物のEuSもしくは窒化物のGdNを用いた、EuS/Al/EuS [Phys. Rev. Lett. **110**, 097001 (2013)], GdN/Nb/GdN [Nat. Mater. **16**, 195 (2017)], GdN/Nb/GdN [MMM conf., Pittsburgh, USA, GF-02 (2017)] の3つのみであるが、ゼロ抵抗スイッチングの最高動作温度はGdN/Nb/GdNの高々1.74 Kである。磁気抵抗でのP/AP状態間遷移はいずれも既に劇的であるが、よりシャープな挙動が望ましい。

こうした不十分なスイッチング性能は、これまでのSSV素子がコヒーレント成長ではない多結晶薄膜からなり、急峻でない不均質なS層/FI層界面をもつことに由来すると考えられる(図2)。S層とFI層の界面荒れと多結晶粒界の影響により、SECの効果が減衰することで、SSV素子の ΔT と T_c^{AP} が低下する。また、多結晶のFI層ではspinが単結晶に比べ揃いにくく、ゼロ抵抗スイッチング時の磁化反転のダンピング定数(磁氣的摩擦)が大きくなり、P/AP間のスイッチング応答が悪くなる。したがって、界面粗さと結晶性の問題を解決したSSV素子を作製すれば、高品質化による高性能化が期待できる。

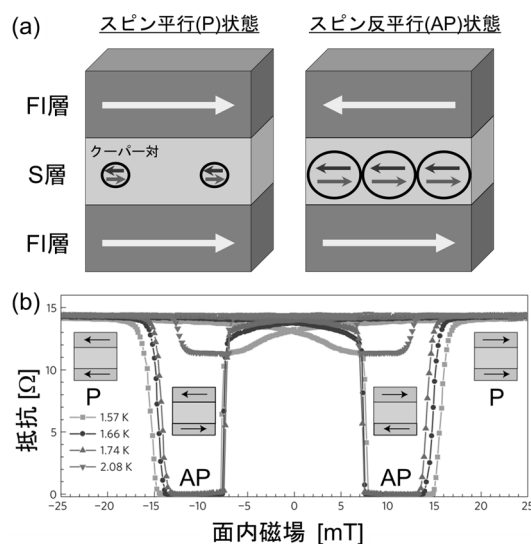


図1(a) SSV素子のスピン平行(P)/反平行(AP)時のクーパー対の状態。P状態はAP状態よりも超伝導状態がエネルギー的に不安定になる。(b) GdN/Nb/GdNのSSV素子でのゼロ抵抗スイッチング[Nat. Mater. **16**, 195 (2017)]。

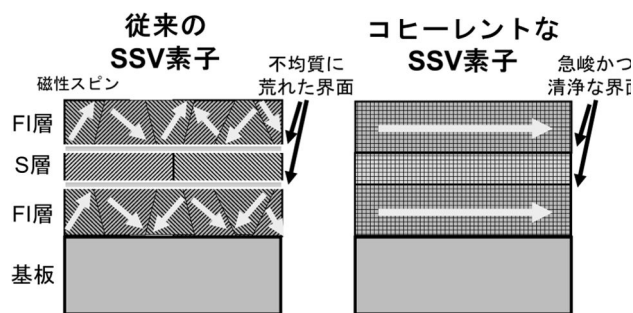


図2 従来のSSV素子(左)とコヒーレントなSSV素子(右)の比較。

2. 研究の目的

本研究の目的は、希土類単酸化物である LaO と EuO を組合せた、清浄なヘテロ界面をもつコヒーレントな EuO/LaO/EuO の高性能 SSV 素子の作製と評価である。LaO は申請者が 2018 年に発見した最大 $T_c = 5.2$ K の新超伝導体であり、EuO は GdN と同じくキュリー温度 70 K の強磁性絶縁体である。新超伝導体である LaO を S 層に、LaO と同じ岩塩構造で格子不整合が小さい EuO を FI 層に用いて、世界初のオール岩塩構造酸化物 SSV 素子の作製・評価を試みる。

3. 研究の方法

EuO/LaO/EuO の SSV 素子作製には、結晶性の高い酸化物薄膜作製に適したパルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いる。SSV 素子の前段階として PLD 法で作製した LaO/EuO ヘテロ構造について、スピンホール磁気抵抗 (SMR) 測定を用いてスピン流/電流変換効率の評価を行なう。SMR 測定は界面から注入されたスピン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 LaO 層の SMR の膜厚依存性からスピン流/電流変換効率に当たるスピン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。並行して、EuO/LaO/EuO の SSV 素子を PLD 法で作製し、成膜温度や酸素分圧などの成膜条件の最適化を行なう。条件最適化の指標として X 線反射率 (XRR) 法による界面粗さ評価を行なうとともに、透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面観察で界面状態を原子レベルで確認する。

4. 研究成果

初年度は、効率的なスピン流の生成・電流変換に不可欠な、清浄な接合界面をもつ LaO/EuO 二層ヘテロエピタキシャル薄膜の作製条件の最適化を行なった。精密な酸素分圧制御の結果、1 単位格子オーダー以下の界面・表面粗さをもつ理想的なヘテロ接合が実現した (図 3)。下部層の EuO がバッファ層としても機能することで、単層成膜時に比べ LaO の結晶性が大幅に改善した。そこで、得られた高品質なヘテロ薄膜を用いて、実際にスピン特性の評価を行なった。今回、LaO/EuO ヘテロ薄膜を用いることで、酸化物ヘテロ薄膜で初めて明瞭なスピンホール磁気抵抗の観測に成功した。スピンホール磁気抵抗の LaO 層膜厚依存性から LaO のスピンパラメータを評価したところ、既報の IrO₂ などの貴金属酸化物と同程度の値を示すことがわかった。スピン特性の評価と並行して、SSV 構造の形成を試みた。三層ヘテロエピタキシャル薄膜は実現できたものの、期待していたゼロ抵抗スイッチングの発現には至らなかった。

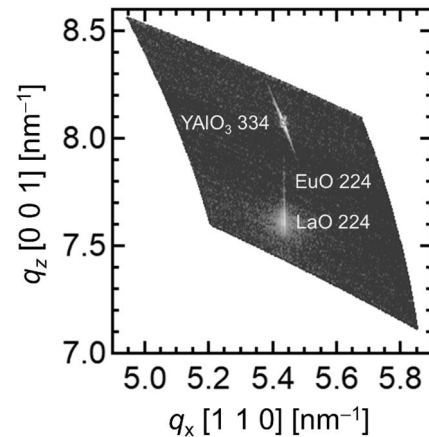


図 3 LaO/EuO (001)ヘテロエピタキシャル薄膜の逆格子マッピング。

次年度は、本来であれば、EuO/LaO/EuO の 3 層の超伝導スピンバルブ (SSV) 素子の作製条件の最適化と実際的な物性探索を行なう予定であった。しかし、同年 4 月より東北大学工学研究科へ助教として異動したことに伴い、それまでの LaO・EuO エピタキシャル薄膜作製に最適化された PLD 装置が使用不可となった。LaO・EuO 薄膜の成膜条件は装置環境にシビアに左右されるため、異動先の PLD 装置で一から条件の最適化を行なうことにした。コロナ禍の影響で長期間の実験中断を余儀なくされたものの、PLD 装置の環境整備と、そこでの EuO 薄膜および LaO 薄膜の成膜条件最適化を達成した。その過程で、絶縁バッファ層として適切な膜厚の SrO 層を導入することで SrTiO₃ (STO) 基板にも LaO・EuO 薄膜が成膜可能であることを突き止めた。SrO バッファ層は STO 基板からの酸素拡散による酸化を抑える働きがある。異動先で最適化した PLD 装置はもともと、成膜した酸化物薄膜を大気暴露することなく電気化学測定できるように設計された装置であった (図 4)。そのため、本来の研究計画からは逸れるものの、STO 基板上への SSV 素子の作製と並行して、導電性の Nb:STO 基板とイ

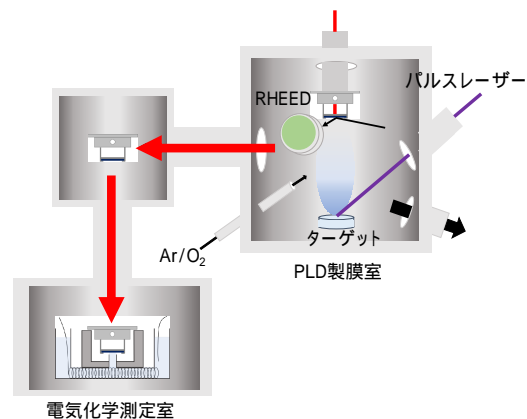


図 4 真空一貫 PLD-電気化学複合装置

オン液体を用いることで、強磁性絶縁体である EuO 薄膜の in-situ 真空電気化学測定も進めた。

最終年度はまず前年度に引き続き、所属先所有の真空一貫電気化学-PLD 複合装置にて EuO 薄膜の成膜条件最適化を行なった。その結果、異動前と同程度の品質をもつエピタキシャル薄膜が作製できることを確認した。また、EuO と格子不整合度の大きな導電性の Nb:SrTiO₃(STO) 基板にもエピタキシャル成長できることを見出した。一方、EuO 薄膜上に LaO 層を積層してヘテロ構造の作製を試みたものの、成膜環境の違いゆえに達成できなかった。そこで、より簡便な銀を上部電極として蒸着することで以降の測定を行なった。真空一貫電気化学-PLD 複合装置では PLD で製膜した薄膜を大気暴露することなくサイクリックボルタンメトリ - 測定やインピーダンス測定などの電気化学評価が可能で、化学的に不安定な EuO などの薄膜の半導体特性を解明できる。これまで EuO の半導体特性はほぼ未解明であり、Nb:STO 基板上的 EuO 薄膜についても本装置 を用いた評価を試みた。すると、Ag/EuO ヘテロ薄膜で半導体に特徴的な Mott-Schottky plot が得られ、電気化学的なキャリア濃度の評価に初めて成功した。空乏層容量から求めた EuO の比誘電率は約 3 であることも初めて明らかになった。本手法を大気下でも不安定な、EuO 以外の様々な準安定酸化物薄膜に適用することで、電気化学的にその場半導体特性評価が可能になることが期待される。本結果は第 69 回応用物理学会春季学術講演会にて口頭発表するとともに、近日中に論文投稿する予定である。

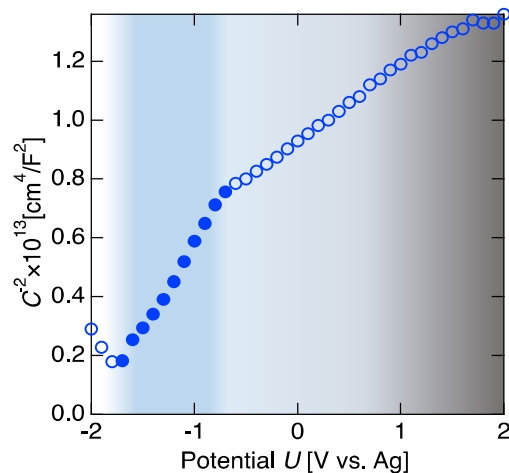


図 5 Ag/EuO エピタキシャル薄膜の Mott-Schottky プロット。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Amrillah Tahta, Oka Daichi, Shimizu Hirokazu, Sasaki Satoshi, Saito Daichi, Kaminaga Kenichi, Fukumura Tomoteru	4. 巻 120
2. 論文標題 Rock salt-type HoO epitaxial thin film as a heavy rare-earth monoxide ferromagnetic semiconductor with a Curie temperature above 130 K	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 082403 ~ 082403
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0081040	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 Shimizu Hirokazu, Oka Daichi, Kaminaga Kenichi, Saito Daichi, Yamamoto Taku, Abe Nobuto, Kimura Noriaki, Shiga Daisuke, Kumigashira Hiroshi, Fukumura Tomoteru	4. 巻 105
2. 論文標題 Rocksalt-type PrO epitaxial thin film as a weak ferromagnetic Kondo lattice	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 014442~014442
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevb.105.014442	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 Sakamoto Shoya, Kaminaga Kenichi, Oka Daichi, Yukawa Ryu, Horio Masafumi, Yokoyama Yuichi, Yamamoto Kohei, Takubo Kou, Nonaka Yosuke, Koshiishi Keisuke, Kobayashi Masaki, Tanaka Arata, Yasui Akira, Ikenaga Eiji, Wadati Hiroki, Kumigashira Hiroshi, Fukumura Tomoteru, Fujimori Atsushi	4. 巻 4
2. 論文標題 Hard and soft x-ray photoemission spectroscopy study of the new Kondo system SmO thin film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 95001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.4.095001	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 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 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 清水 宙一, 齋藤 大地, 神永 健一, 岡 大地, 福村 知昭
2. 発表標題 PrOエピタキシャル薄膜における多様な磁性相の制御
3. 学会等名 第82回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神永 健一, 鈴木 貫太, 丸山 伸伍, 松本 祐司
2. 発表標題 垂直磁気異方性をもつLSAT基板上のIrドーブルSMOエピタキシャル薄膜
3. 学会等名 第82回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村 凜太郎, 神永 健一, 丸山 伸伍, 松本 祐司
2. 発表標題 高移動度Mott絶縁体の探索: 岩塩型NbOエピタキシャル薄膜
3. 学会等名 第69回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神永 健一, 佐野 義人, 丸山 伸伍, 松本 祐司
2. 発表標題 イオン液体を用いたEuO保護膜の真空電気化学評価
3. 学会等名 第69回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深沢 崇人, 岡 大地, 神永 健一, 齋藤 大地, 清水 宙一, 福村 知昭
2. 発表標題 高温強磁性半導体GdOエピタキシャル薄膜の結晶性と物性の改善
3. 学会等名 第69回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神永 健一, 鈴木 貫太, 丸山 伸伍, 松本 祐司
2. 発表標題 25%Ir置換LSMOエピタキシャル薄膜の特異な電気・磁気特性
3. 学会等名 第69回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々木 智視, 岡 大地, 神永 健一, 齋藤 大地, 阿部 展人, 清水 宙一, 福村 知昭
2. 発表標題 新強磁性半導体: 岩塩構造希土類単酸化物TbO
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daichi Saito, Daichi Oka, Kenichi Kaminaga, Tomoteru Fukumura
2. 発表標題 Thickness Dependence of Magnetotransport Properties of Rocksalt NdO Epitaxial Thin Films
3. 学会等名 The 4th International Symposium for The Core Research Cluster for Spintronics
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Shimizu, N. Abe, D. Saito, K. Kaminaga, D. Oka, N. Kimura, T. Fukumura
2. 発表標題 Competing magnetic orders in PrO epitaxial thin films
3. 学会等名 第25回半導体におけるスピン工学の基礎と応用
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水 宙一, 阿部 展人, 山本 卓, 齋藤 大地, 神永 健一, 岡 大地, 木村 憲彰, 福村 知昭
2. 発表標題 近藤格子PrOエピタキシャル薄膜の低温物性
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神永健一, 岡 大地, 岡 博文, 福村 知昭
2. 発表標題 スピンホール磁気抵抗を用いたLaOのスピンパラメータの導出
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenichi Kaminaga, Daichi Oka, Hirofumi Oka, Tomoteru Fukumura
2. 発表標題 Rock-salt type superconductor/ferromagnet heteroepitaxial junction: LaO/EuO
3. 学会等名 APS March Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenichi Kaminaga, Daichi Oka, Hirofumi Oka, Tomoteru Fukumura
2. 発表標題 Spin Hall magnetoresistance in LaO/EuO heteroepitaxial junction
3. 学会等名 第24回半導体スピン工学の基礎と応用
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenichi Kaminaga, Daichi Oka, Hirofumi Oka, Tomoteru Fukumura
2. 発表標題 Heteroepitaxy of rock-salt superconductor/ferromagnet thin films: LaO/EuO
3. 学会等名 26th International Workshop on Oxide Electronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神永健一, 岡 大地, 岡 博文, 福村 知昭
2. 発表標題 LaO/EuOヘテロエピタキシャル薄膜のスピンホール磁気抵抗
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

高い電気伝導性をもつ希土類単酸化物
http://www.cits.tohoku.ac.jp/files/20_p2-5.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
---------	---------