

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01810

研究課題名（和文）マグネトロニクスを基軸とした酸化物スピントロニクス物性開発

研究課題名（英文）Exploration of spintronic properties of oxides based on magneto-protonics

研究代表者

菅 大介（Kan, Daisuke）

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：40378881

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：電気化学的なプロトン脱挿入といった固体プロトニクスを基軸として、遷移金属酸化物の電気伝導性や磁性などの物性の制御の開発やその背景物理の解明に取り組んだ。プロトン注入が、酸化物薄膜の磁気異方性や電気伝導性の不揮発かつ可逆的な電界制御に有用であることを見出した。また、電気化学的なプロトン注入によって固体中への水素蓄積を促進するには、酸素欠損の規則配列化の安定化によって副反応の抑制することや、電解質と酸化物との界面におけるプロトン蓄積の制御が重要となることも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題は、電気化学的なプロトン注入は、酸化物を中心として無機固体材料における電気伝導性や磁性などの物性制御法としての有用性を示すものである。一方で、固体材料に対して効率的にプロトン蓄積を実現するには、酸化物の場合には酸素欠損の規則配列の形成による副反応を抑制など、固体中の構造特性の制御が重要となることも明らかになった。本課題で得られた知見は、水素インサージョン材料やイオニクスデバイスの設計や開発において重要な指針をもたらす。

研究成果の概要（英文）：Based on solid-state protonics, such as electrochemical proton insertion and insertion, we have developed ways to control the physical properties of transition metal oxides, such as electrical conductivity and magnetism, and elucidate the physics behind them. We have shown that proton injection is useful for nonvolatile and reversible control of the magnetic anisotropy and electrical conductivity of oxide films. In addition, to promote hydrogen accumulation in solid-state materials by electrochemical proton injection, it is important to suppress side reactions by stabilizing the ordered arrangement of oxygen vacancies in oxides and to control proton accumulation at the interface between electrolytes and oxides.

研究分野：薄膜材料科学

キーワード：プロトン 磁性 酸化物 薄膜 電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

将来の高度情報化社会を実現するために、シリコン半導体をベースとした集積回路の動作原理とは全く異なる、新原理に基づく低消費電力かつ不揮発記憶機能を備えた革新的情報デバイスが希求されている。このような革新的デバイスとして、電子の有するスピン自由度を活用したスピントロニクスデバイスが注目されている。これまでに、磁気メモリ(MRAM)やスピントランジスタなど新デバイスが提案され、動作実証されてきた。これらデバイスの基本動作原理は、磁化の大きさや方向に依存して抵抗値が変化するということである。そのため、スピントロニクスデバイスのさらなる特性向上や高機能化には、磁性体の磁化やその向き(磁気異方性)の電気的な制御技術の開発が重要である。

これまでも、静電キャリア注入による電界効果など、電気的な磁化制御技術が開発されてきた。しかし、クーロン遮蔽のためこれらの電子的な効果は微小であり、高電圧の印加なくして磁化の変調はできなかった。この状況を打破するには、新原理に基づいた磁化制御技術の開発が必要である。新技術として注目されているのが、固体中へのイオン注入やその動き(固体イオニクス)に基づいた物性制御技術である。特に、イオンを利用した磁性の制御やそのデバイス応用に関する研究は、近年マグネトイオニクスとして研究領域を形成しつつある。

特にプロトンは“小さく”そして“軽い”ため、固体中での移動度がほかのイオン種よりも高い。そのためプロトンを活用したマグネトイオニクス(マグネトプロトニクス)は、静電キャリア注入による電界効果を代替する磁化制御技術として期待される。一方で、プロトンの散乱因子が極めて小さく、固体中のプロトンの検出やそれが電子状態に与える影響を評価するのが容易ではないこともあり、どのような特性を持つ固体中にプロトン蓄積可能であるのか、また、注入されたプロトンが磁気特性にどのような影響を与えるかなど、基礎的な知見が欠落しているのが現状である。またプロトンが注入された固体中では、電子とイオンが共存する。その結果、磁性体中の化学組成(プロトン濃度)、格子変形や電子濃度など、電気特性や磁気特性と相関する多くの物理量が同時に変調される。そのため、プロトンがどのような相互作用を通じて磁気特性などの物性を変調するののかの早急な学術的解明が望まれている。

## 2. 研究の目的

静電キャリア注入とは異なる新原理に基づいた物性制御技術として、固体中へのイオン注入、特にプロトン注入とその動き(固体プロトニクス)を基軸とした制御技術を確立する。酸素欠損を有する酸化物などに着目し、固体電解質を介してプロトンを注入し、その電気伝導性や磁気特性がどう変調するのかを解明する。本研究課題の実施により、固体プロトニクスを活用した物性制御技術の開発を通して、磁場を使用せず電界のみの印加で磁性制御を可能にする「マグネトプロトニクス」といった新学理の構築に貢献する。

## 3. 研究の方法

申請者らがこれまでに開発してきた垂直磁気異方性を有するハーフメタルや、酸素欠損をもつペロブスカイト酸化物などのエピタキシャル薄膜を対象として、電気化学的にプロトン注入を室温で行い、それに伴う結晶構造や電気伝導特性、磁気特性の変化を調査した。酸化物薄膜へのプロトン注入には、酸化物薄膜をチャンネルとし、プロトン伝導性を有するナフィオンをゲート層とした電界効果トランジスタ構造における電気化学反応を活用した。つまり、ゲート電圧を印加することで、ナフィオン層から酸化物層へ電気化学的にプロトンを注入し、酸化物薄膜へプロトンを蓄積した。また、この手法では、このプロトン注入に用いたナフィオン膜は機械的に剥離することが可能であり、酸化物薄膜チャンネル表面をその清浄な状態を保ったまま暴露することができ、プロトン注入に対する物性変化を調査することが容易になる。薄膜中におけるプロトン蓄積量の定量評価には、弾性反跳粒子検出法を用いた。酸化物薄膜層におけるプロトン蓄積量とプロトン注入に伴う物性変化とを合わせて検討することで、プロトン注入や蓄積に関する背景物理を明らかにした。

## 4. 研究成果

ここでは、本研究課題を通して得られた研究成果を列挙する。

### (1) 水素挿入による酸化物ハーフメタルの磁化制御

ハーフメタル電子状態を有するスピネル酸化物  $\text{NiCo}_2\text{O}_4(\text{NCO})$  のエピタキシャル薄膜に対して、プロトン注入を行い、磁性制御を試みた(参考文献)。NCO 薄膜はパルスレーザー堆積法によって  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上に作製した。作製した NCO エピタキシャル薄膜は、転移温度が 400K 程度のフェリ磁性を有しており、また垂直磁気異方性も有していることを確認した。ハーフメタ

ル特性から期待されるように、電気伝導性を有しており、作製した薄膜の電気抵抗率は、室温において  $1\text{ m}\Omega/\text{cm}$  であった。NCO 薄膜をチャネル層として、ナフィオンをゲート層としたトランジスタ構造を作製し、電気化学的なプロトン注入が NCO の持つ磁化に対して与える影響を調べた。磁化の大きさやその方向に関しては、磁化の面直成分を反映する異常ホール抵抗率の測定から知見を得た。

図 1 に示すのは、プロトン注入に対する磁気異方性エネルギー分布の変化を示したものである。測定は、室温で行った。プロトンの脱挿入に応じて 50% 程度の電気抵抗の変化に伴って、垂直磁気異方性エネルギーが変化することを見出した。しかしながら、垂直方向に向けた磁化方向を変化させるほどの磁気異方性の変調には至らなかった。この原因の一つとして、プロトン注入量が少ないことが考えられる。現在、極薄表面層の導入による表面改質など、NCO の磁気特性を損なわずに、プロトン蓄積量を増加させるための材料技術の検討・開発に取り組んでいる。

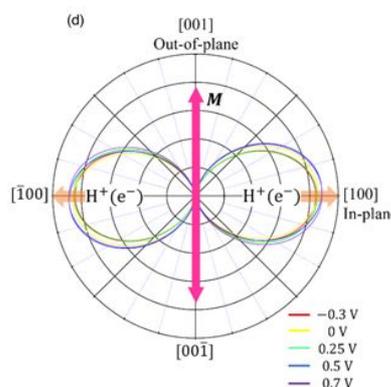


図 1 : プロトン脱挿入に伴う NCO 薄膜の磁気異方性の変化 .

## (2) 水素脱挿入による遷移金属酸化物の物性制御

酸化物に対する電気化学的なプロトン脱挿入を決定する要因を検討するために、酸素欠損を持つペロブスカイト型鉄酸化物  $\text{SrFeO}_y$  ( $y \sim 2.8$ , SF0) に着目して、プロトンの脱挿入を活用した物性制御を試みた。パルスレーザー堆積法によってエピタキシャル成長させた SF0 薄膜をチャネル層とし、ナフィオン膜をゲート層としたトランジスタ構造を作製し、プロトン注入に伴う物性変化を調べた。図 2 に示すように、電界印加によるプロトン挿入によって薄膜抵抗値が増加し、またプロトンの脱離によって抵抗が減少することを見出した。また、この抵抗変化は不揮発かつ可逆的であり、プロトン脱挿入が起源となった物性変化であることも確認した。また図 3 には、プロトン脱挿入前後の X 線回折パターンを示す。水素脱挿入に応じて、プロトン含有層の出現に対応する余分の回折ピーク (矢印を示したピーク) が現れることを見出した。また弾性反跳粒子検出法によって、薄膜中に蓄積されたプロトン量を定量評価したところ、SF0 単位胞に対して 0.1 程度の水素が蓄積されていることが分かった。これまで SF0 に水素が導入されることは知られていなかったが、これらの結果は、電気化学的な水素注入によって、SF0 の水素含有層が安定化できることを意味している。また電気化学的な水素注入が、固体における水素含有層の探索に有用な手段であることもわかる。また、成長方位を制御した SF0 薄膜に対して電気化学的にプロトン注入を行い、そのプロトン蓄積量の定量評価を行った。その結果、(100) 配向の薄膜試料において、プロトン蓄積量が最大 (SF0 単位胞に対して 0.1 程度) となることが分かった。つまり、SF0 中のプロトン拡散および蓄積は、結晶方位に強く依存し、{100} 方向に優先的に起きることがわかる。この研究成果は、プロトニクスを基軸としたデバイス設計や開発に、重要な知見を与えるものである。

また、SF0 格子中における水素含有量をさらに増加させるために、酸素欠損の配列に着目した。SF0 格子における酸素欠損はランダムに配列しているために、電気化学的な水素注入によって水素蓄積は可能なものの、その副反応として酸素欠損も形成してしまい、水素蓄積量が 0.1 程度にとどまってしまうのではないかと考えた。そこで、酸素欠損の規則配列を有するブラウンミレライト酸化物と SF0 との固溶体を作製し、プロトン蓄積量の定量評価を行った。実験結果からは、SF0 に対してブラウンミレライト酸化物の固溶量を増加させていくと、もともとランダムに配置していた酸素欠損の規則配列を安定化できることが分かった。また、酸素欠損の規則配列の安定化とともに、水素蓄積量も増加することが分かった。これらの結果は、酸素欠損の規則配列の導入によって、プロトン注入に伴う酸素欠損の形成が抑制されるために、プロトン蓄積が促進

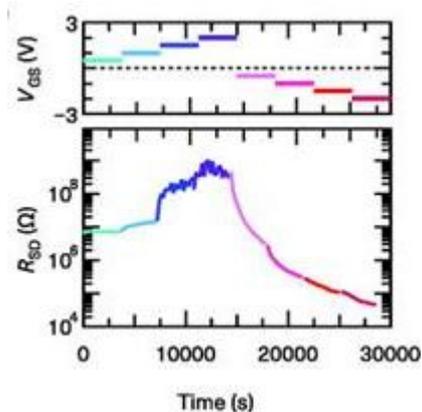


図 2 : プロトン脱挿入に伴う SF0 薄膜の電気抵抗の変化 .

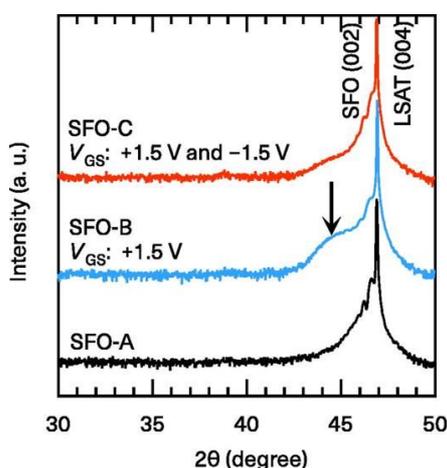


図 3 : プロトン脱挿入に伴う SF0 薄膜の X 線回折パターン .

され、蓄積量が増加したと理解することができる。また、プロトン蓄積を促進することで、数桁にもわたる大きな抵抗変化を僅かな量のプロトン脱挿入で実現できることも分かった。これらの研究成果に関しては現在論文投稿中である。そのほかにも、一連の研究を通して、電気化学的にプロトン脱挿入には、ナフィオンと酸化物との界面におけるプロトン蓄積が重要な役割を果たしており、効率的なプロトン挿入には界面におけるプロトン蓄積を制御する必要があることも見出した。本課題で得られた知見は、電気化学的な水素注入を利用した水素インサージョン材料の開発において重要な知見であると考えている。

<引用文献>

- T. Wada, W. Namiki, T. Tsuchiya, D. Kan, Y. Shimakawa, T. Higuchi and K. Terabe  
“ In situ manipulation of perpendicular magnetic anisotropy in half-metallic NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film by proton insertion ”  
Japanese Journal of Applied Physics 61, SM1002 (2022).
- Y. Isoda, D. Kan, Y. Ogura, T. Majima, T. Tsuchiya and Y. Shimakawa  
“ Electrochemical control and protonation of the strontium iron oxide SrFeO<sub>y</sub> by using proton-conducting electrolyte ”  
Applied Physics Letters 120 091601 (2022).
- Y. Isoda, D. Kan, T. Majima, Y. Shimakawa  
“ Orientation-dependent electrochemical reduction and protonation in the oxygen-deficient perovskite SrFeO<sub>y</sub> ”  
Applied Physics Express 16, 015506 (2023).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 6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 Kan Daisuke, Shiraki Hiroshi, Horai Shinji, Shimakawa Yuichi	4. 巻 61
2. 論文標題 Film growth mechanism of mist-chemical-vapor-deposited magnetite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 065505 ~ 065505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac6aff	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 Wada T., Namiki W., Tsuchiya T., Kan D., Shimakawa Y., Higuchi T., Terabe K.	4. 巻 61
2. 論文標題 In situ manipulation of perpendicular magnetic anisotropy in half-metallic NiCo204 thin film by proton insertion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SM1002 ~ SM1002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac594f	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 -
1. 著者名 Isoda Yosuke, Kan Daisuke, Majima Takuya, Shimakawa Yuichi	4. 巻 16
2. 論文標題 Orientation-dependent electrochemical reduction and proton evolution in the oxygen-deficient perovskite SrFeO <sub>2.5+y</sub>	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 015506 ~ 015506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/acac60	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 -
1. 著者名 Takahashi Ryunosuke, Ohkochi Takuo, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi, Wadati Hiroki	4. 巻 5
2. 論文標題 Optically Induced Magnetization Switching in NiCo204 Thin Films Using Ultrafast Lasers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 748 ~ 753
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c01233	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 -

1. 著者名 Kamada Taro, Ueda Taisei, Fukuura Shuta, Yumura Takashi, Hosokawa Saburo, Tanaka Tsunehiro, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi	4. 巻 145
2. 論文標題 Ultralong Distance Hydrogen Spillover Enabled by Valence Changes in a Metal Oxide Surface	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1631 ~ 1637
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c09729	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 -

1. 著者名 Koizumi Hiroki, Suzuki Ikumi, Kan Daisuke, Inoue Jun-ichiro, Wakabayashi Yusuke, Shimakawa Yuichi, Yanagihara Hideto	4. 巻 104
2. 論文標題 Spin reorientation in tetragonally distorted spinel oxide NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> epitaxial films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 14422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.014422	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 Takahashi Ryunosuke, Tani Yoshiki, Abe Hirofumi, Yamasaki Minato, Suzuki Ikumi, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi, Wadati Hiroki	4. 巻 119
2. 論文標題 Ultrafast demagnetization in NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> thin films probed by time-resolved microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 102404 ~ 102404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0058740	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 Kan Daisuke, Xie Lingling, Shimakawa Yuichi	4. 巻 104
2. 論文標題 Scaling of the anomalous Hall effect in perpendicularly magnetized epitaxial films of the ferrimagnet NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 134407
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.134407	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 Isoda Yosuke, Kan Daisuke, Ogura Yumie, Majima Takuya, Tsuchiya Takashi, Shimakawa Yuichi	4. 巻 120
2. 論文標題 Electrochemical control and protonation of the strontium iron oxide SrFeO <sub>y</sub> by using proton-conducting electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 091601 ~ 091601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0083209	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 Kan Daisuke, Moriyama Takahiro, Aso Ryotaro, Horai Shinji, Shimakawa Yuichi	4. 巻 120
2. 論文標題 Triaxial magnetic anisotropy and Morin transition in $\text{-Fe2O3}$ epitaxial films characterized by spin Hall magnetoresistance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 112403 ~ 112403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0087643	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9件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 菅 大介
2. 発表標題 スピネル型ハーフメタル薄膜の開発と磁性制御
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 磯田 洋介、菅 大介、間嶋 拓也、島川 祐一
2. 発表標題 結晶方位に依存した遷移金属酸化物SrFeO <sub>x</sub> への電気化学的プロトン注入
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 蓬萊 慎司、菅 大介、島川 祐一
2. 発表標題 反応性スパッタリング法によるV2O3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 )Yufan Shen、Daisuke Kan、Yuichi Shimakawa
2. 発表標題 Epitaxial Growth of Meta-stable Hf0.5Zr0.5O2
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 菅大介
2. 発表標題 水素を利用した酸化物機能開発
3. 学会等名 固体レーザーの高速探索と機能開発に向けたレーザー材料研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅大介
2. 発表標題 酸化物表面における超長距離水素スピルオーバー
3. 学会等名 学術変革領域研究B「表面水素工学」領域会議（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 磯田 洋介、菅 大介、島川 祐一
2. 発表標題 Nafionゲートを利用したSrFeOxの電界制御
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年度春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 磯田 洋介、菅 大介、島川 祐一
2. 発表標題 プロトン伝導性電解質を用いた遷移金属酸化物の電気化学的物性制御
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 磯田 洋介、菅 大介、小倉 弓枝、間嶋 拓也、土屋 敬志、島川 祐一
2. 発表標題 プロトン脱挿入による遷移金属酸化物の電気化学的制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
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
---------	---------