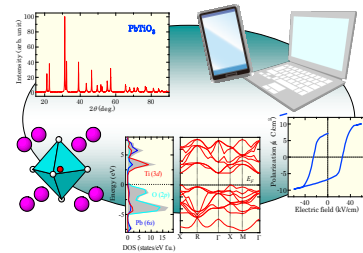


新しい機能デバイスのための酸化物材料研究

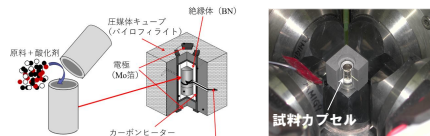
現在のIT社会は多くの電子デバイスの発展の上に成り立っています。その主役はシリコンを中心とする半導体なのですが、高速化・大容量化に伴い、半導体では実現できない様々な機能が要求されるようになってきています。そうした中で我々が注目しているのは、「機能性酸化物」です。無機酸化物は、半導体にはない多彩な物性(誘電性、磁性、光学特性、電気化学性、電気伝導性、等々)を示し、多くの新しい機能を実現する材料として期待されています。ナノスケールレベルで構造制御された物質の設計・合成・評価を通して、多彩な「物性」の起源である結晶構造や電子状態を解明し、新たな「機能材料」を探索・開発していくことを目標に研究を進めています。



高酸化条件合成

超高压下やオゾン雰囲気下などの高酸化条件下では、 Fe^{4+} や Ni^{4+} などの通常ではとり得ない高い価数状態をもつ物質の作製が可能になります。

◆ 超高压発生装置 ◆



▶ 高密度かつ常圧下では入手困難な**非平衡物質**の作製が可能。

▶ 原料粉末・ヒーター・熱電対を組み込んだセルを六方から押し込み、加圧(最大15万気圧)。

▶ 加圧下においてセル内蔵ヒーターに通電し、試料を加熱(千数百℃)。通常30分以内で反応は終了。

◆ オゾン発生装置 ◆

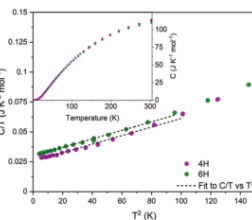
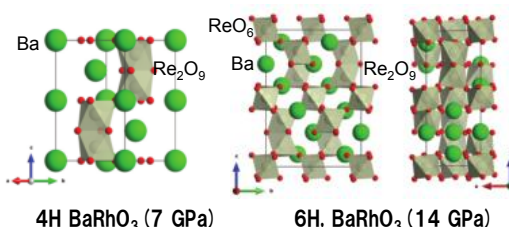


▶ 常圧・低温での合成のため、基本骨格を保持したまま酸化反応が可能。

▶ シャーレに薄く広げた粉末試料にオゾンガスを吹き付けながら250℃程度で2時間程加熱。

異常高原子価イオンを活かした機能性酸化物の探索

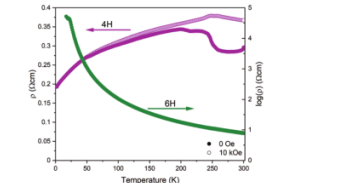
■ 超高压合成により酸素欠損のない Rh^{4+} を含む2種類の層状ペロブスカイトの合成に成功



低温領域で温度の1乗に比例する項(電子比熱)が存在⇒金属状態を支持

帯磁率と電子比熱係数の比に対応するWilson比 R_w が2に近い⇒遷移金属系の中では珍しい**重い電子系**的挙動

S. Injac et al., Dalton Trans., 50, 4673, (2021).



電気抵抗率の温度依存性。

Re_2O_9 ダイマー間のRe-4d軌道の強い混成により金属的な挙動

Composition	BaRhO ₃ -4H	BaRhO ₃ -6H
C (emu K mol ⁻¹)	$9.21(28) \times 10^{-3}$	$6.58(10) \times 10^{-3}$
Θ_w (K)	-13.5(6)	-4.3 (2)
χ_0 (emu mol ⁻¹)	$6.6(1) \times 10^{-4}$	$1.1(1) \times 10^{-2}$
A (K ⁻²)	$1.53(2) \times 10^{-6}$	$1.79(2) \times 10^{-6}$
γ (mJ K ⁻² mol ⁻¹)	25.4(2)	29.8(1)
β (mJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	0.358(6)	0.357(4)
Θ_{Debye} (K)	301(2)	301(1)
R_w	1.89(2)	2.69(9)

ナノ薄膜作製

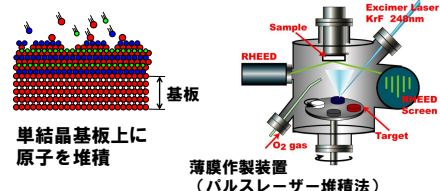
遷移金属酸化物薄膜

酸化物材料の示す多彩な物性は、シリコンを中心とする半導体では実現不可能な将来の新しいエレクトロニクスを生み出すものとして期待されています。

原子配列の制御による新物質

原子レベルで平坦にした基板の上に、望みの原子を一層ずつ積層していくことで、自然界には存在しない人工超構造を作り出し、新しい機能性材料として応用する研究を展開しています。

◆ エピタキシャル単結晶薄膜の作製 ◆

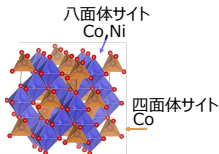


垂直磁気異方性を有するハーフメタル NiCo_2O_4 薄膜の開発

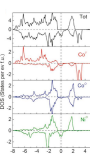
■ NiCo_2O_4 エピタキシャル薄膜

・逆スピネルのカチオン配置

$[\text{Co}^{2+}]_{\text{四面体}}[\text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}]_{\text{八面体}}\text{O}_{4-2}$



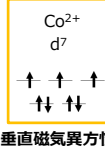
・バンド計算



ハーフメタル (スピン分極率-100%)

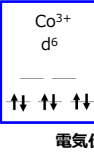
・スピン配置

四面体サイト



垂直磁気異方性

八面体サイト



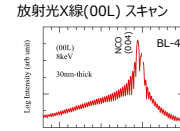
電気伝導

・ NiCo_2O_4 はハーフメタル電子状態を有する方磁性体($T_c > 400\text{K}$)。

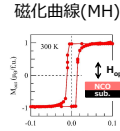
・ NiCo_2O_4 薄膜試料は、金属伝導に加えて、垂直磁化を示す。

・ NiCo_2O_4 はスピントロニクス材料としてのポテンシャルを持つ。

・ PLDで作製した NiCo_2O_4 薄膜の特性

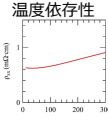


(001)配向でのエピ成長
明瞭なラウエ振動も観測



垂直磁化

電気抵抗率の温度依存性



金属伝導
1mΩcm @300K

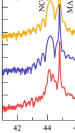
■ NiCo_2O_4 (NCO) を電極とした垂直磁化型磁気トンネル接合

・ $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 接合

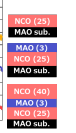
X線回折



磁化曲線(MH)



磁気抵抗



・ MgAl_2O_4 をトンネルバリアとしたトンネル接合
 $\text{NCO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{NCO}$ (MgAl_2O_4 層の厚さは3nm)からは230%にも及ぶ磁気抵抗を観測。

・ NiCo_2O_4 のスピン分極率は-73%(高スピン分極率)。

・ 酸化物磁性体では初めての垂直磁化型磁気トンネル接合を実現。

Y. Shen et al., Applied Physics Letters 117, 0422408 (2020).
D. Kan et al., Physical Review B 101, 224434 (2020).
Y. Shen et al., Physical Review B 101, 094412 (2020).