

# 先端無機固体化学研究領域の研究紹介

## 先端無機固体化学

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。無機遷移金属酸化物は、半導体にはない多彩な物性（誘電性、磁性、光学特性、電気化学特性、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。最近の研究成果を 2 件紹介します。

### 垂直磁気異方性を有するハーフメタル NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の開発

遷移金属酸化物は磁性と電気伝導性が密接に関連した多彩な物性を示します。我々は、Co と Ni を含んだスピネル酸化物 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が垂直磁気異方性とハーフメタル特性とを同時に示すフェリ磁性体であることを見出しました。ハーフメタルとは、完全スピン偏極した伝導電子を有する金属のことであり、磁気メモリ応用などスピントロニクス材料として注目されてきました。ハーフメタル特性は酸化物に限らず様々な無機物質において見出されていますが、それらのほとんどでは面内磁気異方性を有しており、磁気記録の高密度を可能にする垂直磁気異方性を有するハーフメタルは知られていませんでした。我々は、NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> エピタキシャル薄膜を磁性電極とした磁気トンネル接合 [NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] を作製し、その磁気特性や輸送特性を調べました。その結果、作製した磁気トンネル接合が垂直磁気異方性を有し、さらに 230% にも及ぶ大きなトンネル磁気抵抗を示すことを見出しました[1]。これらの実験結果は、NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が垂直磁気異方性を兼ね備えた高スピン分極材料であることを意味し、NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の酸化物スピントロニクス材料としてのポテンシャルを示すものです。

### 異常高原子価 Rh<sup>4+</sup> イオンを含む層状ペロブスカイトにおける重い電子系的挙動

遷移金属イオンの多くは複数の価数状態をとることが可能で、このため遷移金属酸化物は多種多様な組成・構造・機能をもちます。我々は Fe<sup>4+</sup>、Co<sup>4+</sup> のような高い価数を持った異常高原子価イオンを含む遷移金属酸化物に着目し、それらの遷移金属イオンの価数不安定性に起因した新規物性の開拓に取り組んでいます。その中で最近、合成圧力を制御しながら高温高压条件での固相反応法を用いることにより、合成報告のある 4 層ペロブスカイト BaRhO<sub>3</sub> に加えて、異常高原子価 Rh<sup>4+</sup> を含む 6 層ペロブスカイト BaRhO<sub>3</sub> の合成に成功しました。[2] これらの物質はいずれも Re<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ダイマーを有しており、このダイマー間の Rh の 4d 軌道の強い混成により金属的挙動を示すことが分かりました。さらに特筆すべきことに、帯磁率と電子比熱係数の比に対応する Wilson 比が 2 に近い値となることから、これらの物質は遷移金属系の中では珍しい重い電子系的挙動を示す酸化物であることが判明しました。

[1] Y. Shen, *et al.*, Physical Review B 101, 094412 (2020). Applied Physics Letters 117, 0422408 (2020).

[2] S. Injac *et al.*, Dalton Trans., **50**, 4673, (2021).