

スピネル型ハーフメタル NiCo_2O_4 の エピタキシャル薄膜の作製と磁性制御

菅 大 介*

1. はじめに

遷移金属のサイト占有や価数状態を制御することは、機能性材料の開発に有用なアプローチである。「機能の宝庫」と称されるように多様な物性を示す遷移金属酸化物においては、その結晶中に異なる価数状態をもつ様々なカチオンを収容することができ、その組み合わせに応じて機能特性が発現する。また近年の研究からは、エピタキシャル薄膜成長技術といったナノレベルでの材料技術を活用することで、酸化物を構成する遷移金属の配置(サイト占有)や価数状態を制御できることが明らかにされつつある。準安定相の酸化物成長やヘテロ界面の形成など、バルク材料では見られないようなカチオン配置や価数状態を実現することで、興味深い物性や機能特性が見出されている⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。

本稿では、近年我々が取り組んできた、ハーフメタル電子状態を有するスピネル酸化物 NiCo_2O_4 のエピタキシャル薄膜作製や磁性制御について紹介する。ハーフメタル⁽⁸⁾⁽⁹⁾とは、伝導電子が完全スピン偏極し、+100%または-100%のスピン分極率を有する磁性体のことである。スピン分極率は、磁気抵抗メモリ(MRAM)の中核素子であるトンネル磁気抵抗素子⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁶⁾など、電子スピンの方向に依存した抵抗変化を利用したスピントロニクスデバイスの特性に直結する重要なパラメータとなる。ハーフメタルといった高スピン偏極材料を、磁気トンネル接合素子などのスピントロニクスデバイスに組み込むことで、その抵抗変化量を増大させることができる。そのためハーフメタル電子状態(高スピン分極率)を有する材料の開発やその磁性制御は重要な研究課題である。しかしながら、実際に高スピン偏極を実現する電子状態を持

つ材料は希少であり、またその特異な電子状態は、格子欠陥やカチオン分布など結晶の構造特性にも強く影響されるため、ハーフメタル電子状態を実現する材料の開発はいまだチャレンジングな課題といえる。これまでも、第一原理計算による電子状態予測から、酸化物に限らず様々な物質がハーフメタルとして提案されているが、実際に作製可能でかつ高スピン分極率が実験的に観測できる物質は非常に少ない。これらのこともハーフメタルという電子状態の特異性を示唆しており、ハーフメタル材料開発の難しさを物語っている。

図1(a)に示すのは、本稿で着目した NiCo_2O_4 (NCO)⁽¹⁷⁾⁻⁽²¹⁾の結晶構造である。NCOはスピネル型の結晶構造を持ち、カチオン配置は逆スピネル型である。つまり、Coは四面体サイトと八面体サイトを均等に占有し、Niは八面体サイトを占有する。四面体サイトを占有するCoのスピンと八面体サイトを占有するNiのスピン(後述するように、八面体サイトを占有するCoは+3の価数状態を持ち低スピン状態にあるため、磁化には寄与しない)とが反強磁性的に結合するために、NCOはフェリ磁性を示し、その転移温度はバルク試料では約400 Kであることが知られている。また第一原理計算から得られるフェルミレベル近傍の電子状態⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾を模式的に示したのが図1(b)である。多数スピンと少数スピンのサブバンドはそれぞれCoとNiに由来しており、フェルミレベルにおける状態密度は少数スピンバンドのみで形成されており、多数スピンバンドはバンドギャップを有している。つまり、NCOは-100%のスピン分極率を持つハーフメタルであることが分かる。本稿では、NCOエピタキシャル薄膜の作製とその磁気・輸送特性について述べた後に、NCOを磁性電極層とした磁気トンネル接合における巨大トンネル磁気抵抗効果について紹介する。ま

* 京都大学化学研究所; 准教授(〒611-0011 宇治市五ヶ庄)

Epitaxial Growth and Magnetic Property Engineering of Half-metallic Spinel Oxide NiCo_2O_4 ; Daisuke Kan*(*Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

Keywords: *spinel oxides, NiCo_2O_4 , half-metals, epitaxial films, perpendicular magnetic anisotropy, magnetic tunnel junctions, optical magnetization switching*

2023年4月6日受理[doi:10.2320/materia.62.513]

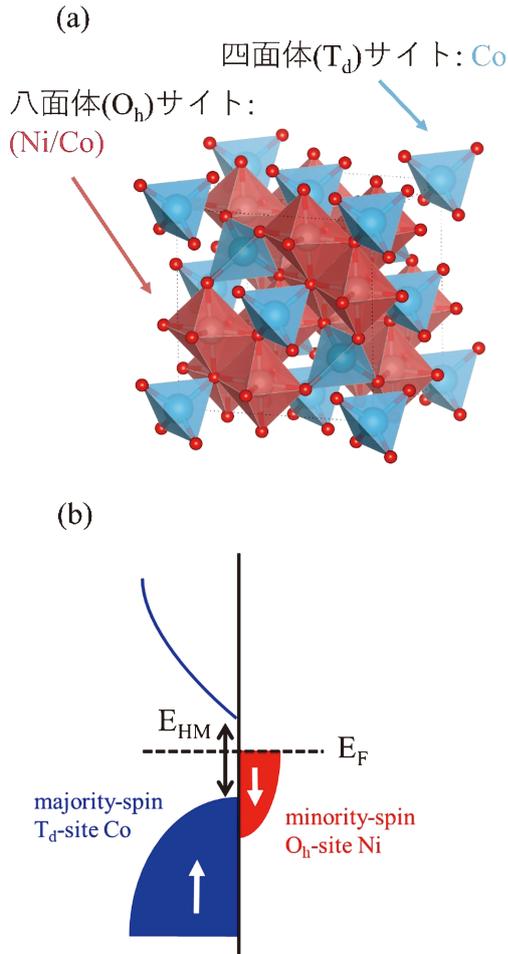


図1 (a) NiCo_2O_4 の結晶構造. (b) フェルミレベル近傍のバンド構造の模式図. (オンラインカラー)

た, NCO の全光型磁化スイッチングについても研究成果を紹介する.

2. NiCo_2O_4 エピタキシャル薄膜の作製と磁気・輸送特性

NCO エピタキシャル薄膜試料はパルスレーザー堆積法で (100) MgAl_2O_4 (MAO) 単結晶基板上に作製した. MAO は NCO と同じスピネル型の結晶構造を有し, また NCO に対する格子ミスマッチは約 0.4% と非常に小さい. そのため MAO 基板には高品質な NCO 薄膜が成長できると期待できる. 実際, 作製条件を検討したところ, 350°C 程度の比較的低い基板温度で高品質な薄膜が作製可能であることがわかった⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾. 図 1(a) に示すのは, 作製した NCO 薄膜試料の放射光 X 線 (00L) 回折パターンである. 薄膜層からは (004) 反射が観測され, NCO は (001) 配向でエピタキシャル成長していることがわかる. また測定を行った逆格子空間に渡ってラウエ振動も明瞭に観測され, 作製した薄膜が平坦でかつ均一なものであることも見て取れる. 逆格子マッピング測定からは NCO 薄膜層が基板格子に対して格子整合してエ

ピタキシャル成長していることも確認した. つまり, 基板からの圧縮ストレインによって, NCO 薄膜の構造対称性はバルクの立方晶から正方晶へと変化している.

NCO 薄膜中の八面体 (O_h) サイトと四面体 (T_d) サイトにおける Co と Ni の組成に関しては, 共鳴 X 線回折測定から評価を行った⁽²⁵⁾. スピネル構造においては, (022) 反射強度は四面体サイトを占有するカチオンからの散乱のみが寄与し, (222) 反射は八面体サイトを占有するカチオンのみが寄与する. そこで, Co および Ni の K 吸収端で (022) および (222) 反射強度を測定し, これらの反射強度を再現するように構造モデルを構築することで, 薄膜中の八面体サイトと四面体サイトにおける Co と Ni 組成を決定した. 図 2(b) にその結果を示す. 薄膜中の Co と Ni のサイト占有は成膜時の酸素分圧に応じて変化することが見て取れる. 100 mTorr の酸素分圧下で作製した薄膜の組成は $(\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.88})_{\text{Td}}(\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{1.02})_{\text{Oh}}\text{O}_4$ であり, 比較的高い酸素分圧下で作製した場合には八面体サイトおよび四面体サイトともに定比に近いカチオン組成をもつ薄膜試料が得られることが分かる. 一方で, 30 mTorr といった低い酸素分圧下で作製した薄膜では, 四面体サイトにおける Ni 量がわずかに増加 (Co 量が減少) し, また八面体サイトにおける Ni 量が減少 (Co 量が増加) した. これらの結果は, 高酸素分圧下において酸素が八面体配位した Ni を安定化することが, 定比組成を有する NCO 薄膜の作製に重要であることを示している.

図 3 は, 異なる酸素分圧下で作製した八面体サイトの Ni 量 $y_{\text{Ni-Oh}}$ が異なる NCO 薄膜の, 磁気および輸送特性をまとめたものである. 薄膜中のカチオン組成, 特に $y_{\text{Ni-Oh}}$ は, 磁気および輸送特性に影響を及ぼすことが見て取れる. 図 3(a) は, 室温における面直方向に沿って測定した磁化曲線である. $y_{\text{Oh-Ni}}$ が 1.02 とほぼ定比組成の薄膜においては, 飽和磁化および残留磁化がともに約 $1 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ であり, また急峻

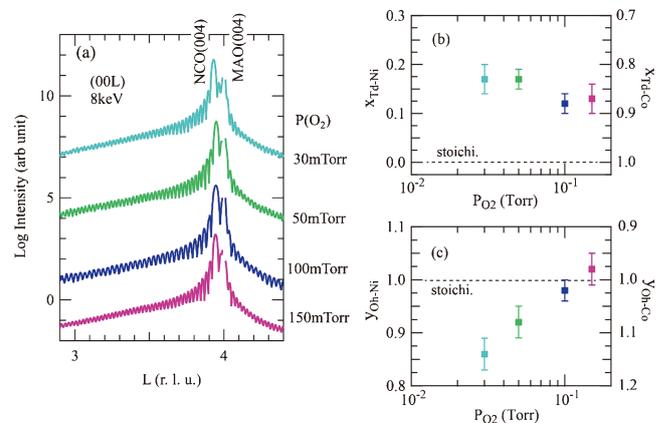


図2 (a) 異なる酸素分圧下で作製した NiCo_2O_4 薄膜の放射光 X 線 (00L) 回折パターン. 8 keV の X エックス線を入射して室温で測定した. (b), (c) NiCo_2O_4 薄膜における四面体サイトと八面体サイトにおけるカチオン組成と成膜時の酸素分圧との相関. 薄膜組成は $(\text{Ni}_{x_{\text{Td}}}\text{Co}_{1-x_{\text{Td}}})_{\text{Td}}(\text{Ni}_{y_{\text{Oh}}}\text{Co}_{1-y_{\text{Oh}}})_{\text{Oh}}\text{O}_4$ と定義した. (オンラインカラー)

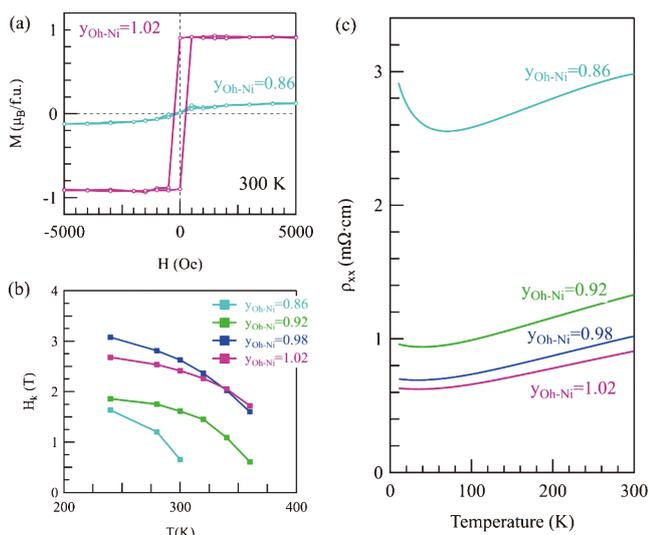


図3 (a) NiCo₂O₄ 薄膜の面直方向の磁化の磁場依存性. (b) 垂直磁気異方性磁界 H_k の温度依存性. (c) 電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性. 図中の $y_{\text{Oh-Ni}}$ は NCO 薄膜中の八面体サイトの Ni 量を示す. (オンラインカラー)

な磁化反転も観測できる. これらの磁化曲線の特徴は定比組成の NCO 薄膜が十分な垂直磁気異方性を有していることを示している. 一方で, $y_{\text{Oh-Ni}} = 0.86$ の薄膜では, 残留磁化がほぼゼロであり, 飽和磁化も $0.2 \mu_B/\text{f.u.}$ と非常に小さい. これらの結果は, $y_{\text{Oh-Ni}}$ が, NCO 薄膜のフェリ磁性や垂直磁気異方性に影響を及ぼす要因であることを示している. 図3 (b) に示すのは, 異常ホール抵抗率の面内磁場依存性から決定した, NCO 薄膜試料の磁気異方性磁界 H_k の温度依存性である. $y_{\text{Oh-Ni}}$ に依らずどの薄膜試料においても, 温度がフェリ磁性転移温度に近づくにつれて H_k は減少するが, $y_{\text{Oh-Ni}}$ が大きいほど H_k が大きくなる. また $y_{\text{Oh-Ni}}$ が 1 に近くカチオン組成がほぼ定比の薄膜試料においては, 高温領域まで 2 テスラ程度の比較的大きな H_k が維持されている. 磁化と H_k から, 定比組成の薄膜試料の垂直磁気異方性エネルギーは約 $0.2 \text{ MJ}/\text{m}^3$ と見積もられ, NCO 薄膜は室温においても十分な垂直磁気異方性を有していることがわかる. また, $y_{\text{Oh-Ni}}$ の減少とともに, 垂直磁気異方性エネルギーは減少することもわかった. 薄膜中のカチオン組成が磁気異方性に与える影響は磁気トルク測定からも確認している⁽²⁸⁾. $y_{\text{Oh-Ni}}$ が NCO 薄膜特性に影響を及ぼすことは, 図3(c)の電気抵抗率の温度依存性からも見て取れる. どの薄膜試料においても, 金属的な電気抵抗の温度変化が観測されるものの, $y_{\text{Oh-Ni}}$ の増加に応じて電気抵抗率の大きさは減少することが分かる. この結果は, フェルミレベルの電子状態が八面体サイトのカチオンに由来することと合致するものであり, 八面体サイトの Ni が NCO の電気伝導性に重要な役割を果たしていることを示している.

NCO の構成元素である Co や Ni は異なる原子価数を取りうる. そのため, 薄膜中のカチオン組成(サイト占有)に加えてそれらの価数状態も薄膜特性を決定する要因となる. そこ

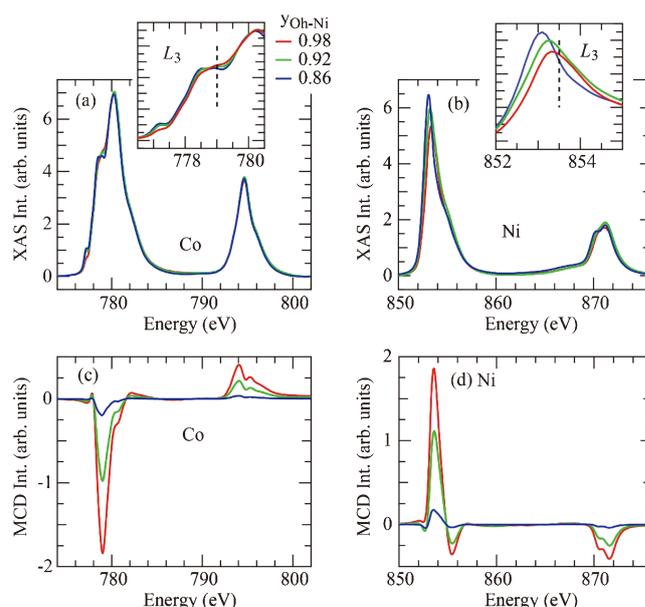


図4 NiCo₂O₄ 薄膜の (a), (b) XAS および (c), (d) XMCD スペクトル. データは (a), (c) Co および (b), (d) Ni の $L_{2,3}$ 吸収端のエネルギー領域で測定した. XMCD スペクトルは 1.9 T の磁場を面直方向に印加した状態で取得した. (a) および (b) の挿入図は Co および Ni の L_3 吸収端ピークを拡大したものであり, 点線は XMCD ピーク位置を示す. (オンラインカラー)

で, 我々は X 線吸収分光 (XAS) と X 線磁気円二色性分光 (MCD) によってカチオンの価数状態と軌道磁気モーメントの評価を行った⁽²⁹⁾. 蒸着時の酸素分圧によって, $y_{\text{Oh-Ni}}$ を変調した薄膜試料から得られた XAS および MCD 曲線を図4に示す. 得られたスペクトルと標準試料スペクトルとの比較を含めた詳細な解析から, 次のことを見出した.

- (1) 四面体サイトおよび八面体サイトを占有する Co はそれぞれ +2 および +3 に近い価数状態である.
- (2) 八面体サイトを占有する Ni は, +2 価と +3 価との混合原子価状態となるが, その価数は作製時の酸素分圧に依存し, 薄膜作製時の酸素分圧が低くなるほど +2 に近い価数状態となる. 100 mTorr の酸素分圧で作製した $y_{\text{Ni-Oh}} = 0.98$ の薄膜における Ni 価数はおよそ +2.5 と見積もられる.
- (3) Co の MCD 信号は四面体サイトを占有する Co^{2+} ($S = 3/2$) に由来する. また八面体サイトを占有する Co^{3+} は低スピン状態 ($S = 0$) であり, MCD 信号には寄与しない.
- (4) Ni の MCD 信号は, 八面体サイトを占有する混合原子価状態の $\text{Ni}^{(2+\delta)}$ ($\delta \sim 0.5$) に由来する.

これらの結果からは, 八面体サイトの Ni と四面体サイトの Co とが NCO 薄膜の磁気・輸送特性を決定する重要な役割を果たしていることが分かる. 混合原子価状態の $\text{Ni}^{(2+\delta)}$ においては, e_g 軌道の一部は非占有となっており, このことは e_g 電子の非局在化さらには, そのスピン磁気モーメントの整列を促進する. 一方で, Ni^{2+} (d^8) が多くなると伝導電子が局在化してしまうために, 電気抵抗率が増加してしまい,

また磁気相互作用も弱くなり磁気転移温度も低下したと理解できる。

また MCD 信号の符号に着目すると、磁場と平行なのは四面体サイトの Co のスピン磁気モーメントであり、八面体サイトの Ni のスピン磁気モーメントは四面体サイトの Co のモーメントに対して反平行に整理していることが分かる。総和則⁽³⁰⁾⁽³¹⁾を利用して軌道磁気モーメントを評価したところ、定比組成をもつ NCO 薄膜においては、四面体サイトの Co に由来する軌道磁気モーメントが $+0.14 \mu_B/\text{Co}_{\text{Td}}$ であったのに対して、八面体サイトの Ni に由来するモーメントは $-0.07 \mu_B/\text{Ni}_{\text{Oh}}$ と小さかった。XMCD スペクトルの角度依存性からは、面直方向の軌道モーメントの方が大きいこともわかった。これらの結果は、NCO 薄膜の垂直磁気異方性は主に四面体サイトの Co によって決定されており、八面体サイトの Ni の寄与は小さいことを示している。また低い酸素分圧下で作製した薄膜において、垂直磁気異方性が弱くなるのは、四面体サイトへの Ni の混入も影響していると考えられる⁽²⁸⁾。

図 2(b) および 2(c) に示した薄膜中のカチオン組成と成膜中の酸素分圧との相関は、出発原料を変えることなく、成膜時の酸素分圧を変調するだけで、薄膜中のカチオン組成を変調できることを意味する。つまり、図 5(a) の挿入図に示す

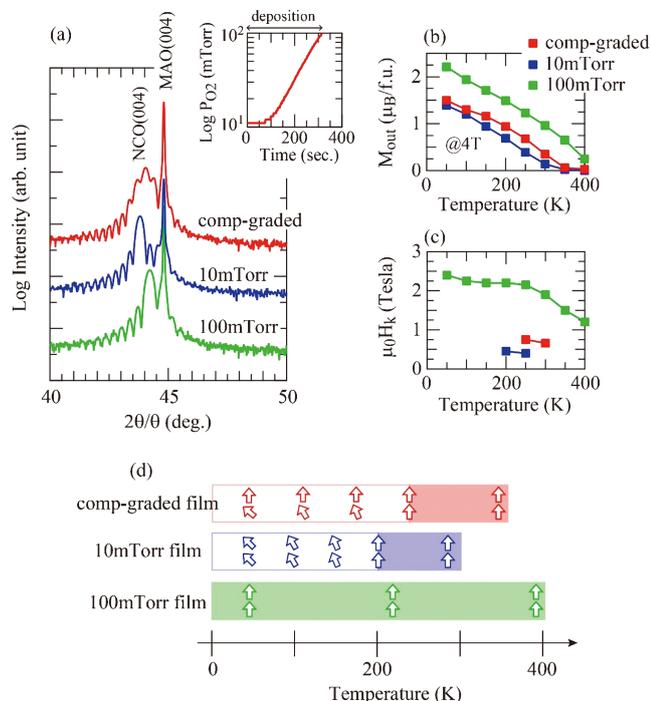


図 5 (a) 組成傾斜を導入した NCO 薄膜の X 線 $2\theta/\theta$ 回折パターン。比較のため一定の酸素分圧下(100 mTorr と 10 mTorr)で作製した均一組成を持つ薄膜の回折パターンも示した。挿入図に示すのは、組成傾斜膜の作製時における酸素分圧の変化である。(b), (c) 組成傾斜膜の (b) 面直方向の飽和磁化と (c) 異方性磁界の温度依存性。(d) 組成傾斜膜中における磁化配置の温度変化。(オンラインカラー)

ように、酸素分圧を 10 mTorr から 100 mTorr へと増加させながら成膜することで、膜厚方向に対して組成傾斜を導入することができる⁽³²⁾。実際、酸素分圧を変化させながら作製した薄膜の(004)回折ピークは、均一組成を持つ薄膜のそれよりもブロードになっており、組成傾斜が導入されていることが確認できる(図 5(a))。また、図 5(b) および 5(c) に示す磁化測定の結果などから、組成傾斜の導入によって NCO 薄膜の磁化の大きさや磁気異方性が制御でき、組成傾斜膜は均一組成膜とは異なる物性を示すことが分かった。詳細は割愛するが、均一組成膜とは対照的に、組成傾斜膜の磁気異方性は膜厚方向に対して不均一になる。その結果、図 5(d) に示すように、組成傾斜膜中の磁化配置は、均一組成膜中のそれとは異なるものとなり、特異な磁気輸送現象が誘起されることも見出している⁽³²⁾。

3. NiCo₂O₄ を磁性電極層とした垂直磁化型磁気トンネル接合

これまでの結果から、MAO 基板上に作製した NCO エピタキシャル薄膜は、金属伝導そして垂直磁化を持つフェリ磁性体(フェリ磁性転移温度は 400 K 程度)であることが分かった。このような NCO 薄膜の物理特性と、バンド計算から予想されるハーフメタル電子状態は、磁気トンネル接合デバイスなどのスピントロニクスデバイスへの応用が期待されるものである。そこで NCO 薄膜を磁性電極とし、MAO をトンネルバリアとした磁気トンネル接合 NCO/MAO/NCO を作製しその特性を調べた⁽³³⁾。また磁気トンネル接合の磁気抵抗比から NCO 薄膜のスピン分極率も評価した。

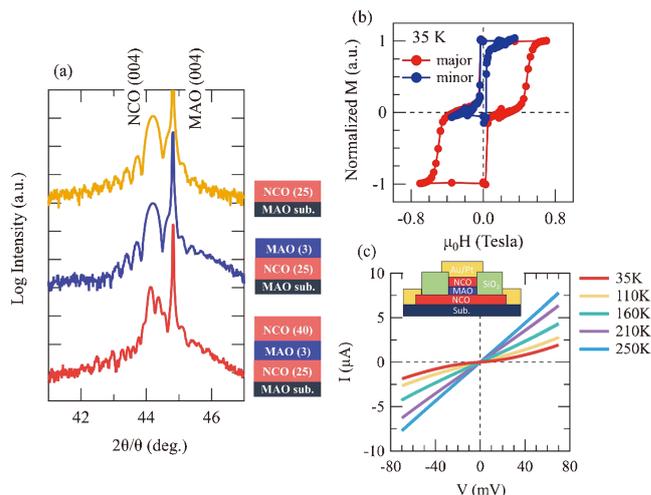


図 6 (a) NiCo₂O₄/MgAl₂O₄/NiCo₂O₄ 積層構造(NCO/MAO/NCO)の X 線 $2\theta/\theta$ 回折パターン。比較のために NiCo₂O₄ 単層薄膜と MgAl₂O₄/NiCo₂O₄ 積層構造の回折パターンも示した。図中の積層構造中の () 内の数値は各層の膜厚を示す。(b), (c) NCO/MAO/NCO 積層構造における (b) 面直方向の磁化の磁場依存性および (c) 電流-電圧特性。(c) の挿入図には測定に用いた素子構造を示した。(オンラインカラー)

NCO/MAO/NCO 積層構造は、(100)MAO 基板上に NCO 層および MAO 層をそれぞれエピタキシャル成長させることで作製した。図 6(a)には積層構造の X 線 $2\theta/\theta$ 回折パターンを示す。(004)NCO 反射が 2 本に分裂していることが分かる。この結果は、積層構造における上部および下部 NCO 層において回折した X 線が互いに干渉した結果であると理解でき、積層構造全体がエピタキシャル成長していることを示している。図 6(b)には、積層構造の面直方向の磁化の磁場依存性を示す。磁化反転が二段階で進行していることが分かる。この磁化反転過程は、初めに下部の NCO 層の磁化のみが反転し、上部と下部 NCO 層の磁化とで反平行配置が形成された後に、上部 NCO 層の磁化が反転したと理解できる。この磁化反転過程は、マイナーループ曲線における、下部 NCO 層の磁化のみの急峻な反転の観測からも確認できる。これらの結果は、MAO バリア層を介した上部と下部 NCO 層における磁化の交換結合はそれほど強くないために、弱い磁場印加で上部 NCO 層の磁化方向を変えることなく、下部 NCO 層の磁化のみを反転することで磁化の平行および反平行配置を作り出すことができることを示している。

積層構造におけるトンネル磁気抵抗を評価するために、図 6(c)の挿入図に示すようなピラー構造 ($8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$) を作製した。面直方向に沿って測定した電流-電圧 (I-V) 曲線を図 6(c)に示す。室温近傍の高温領域では、リーク電流の寄与が大きく、直線的な I-V 曲線が観測された。一方で、35 K といった低温においては非線形な I-V 曲線が観測され、リーク電流が抑制され、MAO バリアを介したトンネル過程に由来する電流の寄与が大きくなることが分かる。図 7 には、積層方向に対して面直および面内方向に磁場を印加した場合の、接合抵抗の磁場依存性を示す。面直方向に磁場掃引した場合には、230%にもおよぶ大きな磁気抵抗が観測された。また磁化が平行配置において接合抵抗は低抵抗状態にあり、反平行配置において高抵抗状態となることが分かる。この観測された正の磁気抵抗は、上部および下部 NCO 層のどちらにおいても、少数スピンのサブバンドの伝導電子がトンネル

伝導に関与しており、NCO のスピン分極率は負であることを示唆するものである。一方で、面内磁場を掃引した場合には(図 7 下図)、接合抵抗はほぼ一定で磁気抵抗は観測されなかった。つまり、NCO 層の垂直磁気異方性に由来して、NCO/MAO/NCO 接合は垂直磁化型の磁気トンネル接合として機能することを意味している。観測された磁気抵抗に対して、上部および下部 NCO 層におけるスピン分極率が同一であると仮定して、Julliere モデル⁽¹⁶⁾を適用すると、NCO のスピン分極率は -73%と見積もられる。実際には、磁化測定の結果からは、上部と下部 NCO 層の磁気特性は同一ではなく、カチオン分布の変調や格子欠陥などのために、上部 NCO 層の磁化は定比組成薄膜のそれよりも小さいことが判明している⁽³³⁾。つまり、NCO 薄膜の実際のスピン分極率は Julliere モデルから見積もられた値よりも大きくなると思われる。これらの結果は、バンド計算から予想されるハーフメタル電子状態から期待されるように、NCO 薄膜は高いスピン分極率を持つことを示すものである。

4. NCO 薄膜の全光型磁化スイッチング

磁場を用いない磁化制御技術の開発はスピントロニクス研究において重要な研究課題である。ここでは、超短パルスレーザーを用いた NCO 薄膜の磁化スイッチングについて紹介する⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。図 8(a)に示すのは、パルス幅が 200 フェムト秒で波長が 1030 nm の超短パルスレーザーを照射した NCO 薄膜における磁気光学カー効果顕微鏡像である。顕微鏡像の白および黒のコントラストは、それぞれ磁化が面直方向上向きおよび下向きに整列した状態に対応する。300 K でレーザーパルスを照射した領域では、白と黒のコントラストが複雑に混合された顕微鏡像が観測された。詳細なコントラストの解析から、この状態は上向きおよび下向きの磁化を持つドメインがランダムに存在し、正味の磁化がゼロの状態であることが分かった。つまりレーザーパルスの照射によって、磁気ドメインが形成され消磁されたと理解できる (AODF: all-optical domain formation)。また 300 K での AODF はパルス数にも依存しないこともわかった。

一方、380 K 以上(かつフェリ磁性転移温度以下)の温度領域においてレーザーパルスを照射した場合には、AODF に加えて、もう一つの磁化スイッチング現象が誘起されることを見出した。1000 個以上のパルスを照射した場合には、照射領域の外周に沿って下向きの磁化を持つ磁区に対応する黒いリング状のコントラストが出現した。つまり、レーザー照射するだけで、磁化方向が上向きから下向きへとスイッチされたことが分かる (AOS: all-optical switching)。NCO 薄膜における AOS は磁化が小さくなる高温領域のみで観測されることから、AOS の発現には磁化の減少に伴う静磁エネルギーの低減による磁区の安定化が関係していると考えられる。しかしながら AOS の発現メカニズムについてはよくわからない点も多く、その解明には薄膜特性と AOS との相関関係の検討やさらなる高度計測が必要である。

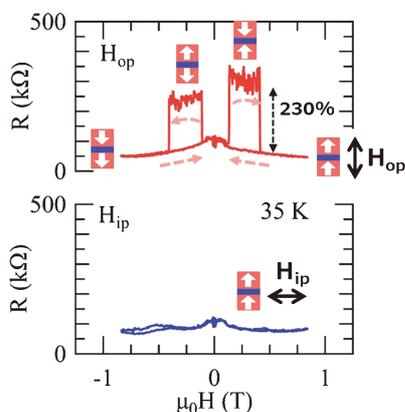


図 7 (上図)面直方向および(下図)面内方向の磁場掃引に対する $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 接合抵抗の変化。(オンラインカラー)

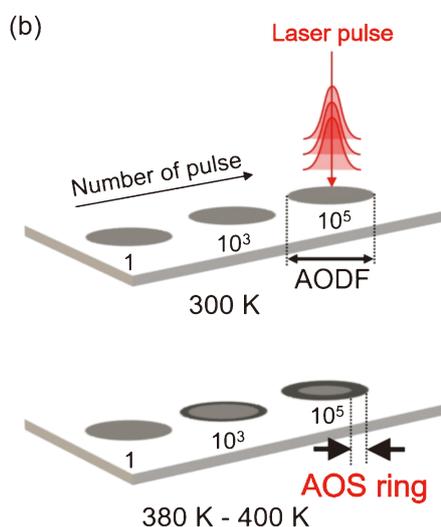
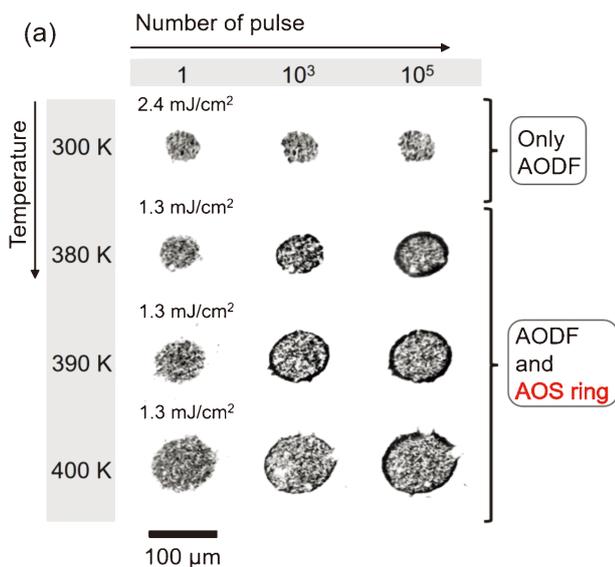


図8 (a) パルスレーザー照射した NiCo_2O_4 薄膜の磁気光学カー効果顕微鏡像。(b) パルスレーザー照射による磁気ドメイン形成(AODF)と磁化スイッチング(AOS)現象の模式図。(オンラインカラー)

5. おわりに

我々が近年取り組んできた NiCo_2O_4 エピタキシャル薄膜の作製および磁化制御について紹介した。これまでにハーフメタルとして研究されてきた面内磁気異方性を持つマグネタイトやペロブスカイトマンガン酸化物などとは対照的に、 NiCo_2O_4 薄膜は垂直磁気異方性を兼ね備えたハーフメタルとしてのポテンシャルを持っている。今後、スピン軌道相互作用といった電子的効果や水素などの軽元素の脱挿入⁽²⁴⁾⁽³⁶⁾を活用して薄膜特性の電界制御を実現し、 NiCo_2O_4 薄膜のポテンシャルをさらに引き出したいと考えている。

また、本稿で紹介した研究成果は、スピネル酸化物のような古くから研究されてきた材料群であっても、構成元素の価数や配置(サイト占有)の制御によって、いまだ新しい機能特

性を生み出せる可能性を示している。今後、非平衡条件や極限環境を利用して、通常の合成条件では安定化できないような価数状態や元素配置を実現することで、機能性材料の開発につながると期待している。

本研究を実施するにあたり、多くの共同研究者からの支援を賜りました。本稿で紹介した放射光実験は東北大学の若林裕助教授、高輝度光科学研究センター(現:熊本大学)の水牧仁一郎博士、高エネルギー加速器研究機構(現:量子科学技術研究開発機構)の北村未歩助教と共同で PF BL-4C, 6A(課題番号2018G533, 2019PF-29)および SPring-8 BL25SU(課題番号2019B1266)において実施したものです。全光型磁化スイッチングに関しては、兵庫県立大学の和達大樹教授と高橋龍之介氏との共同研究の成果となります。また本研究の一部は科学研究費助成事業に支援頂きました。ここに感謝申し上げます。

文 献

- (1) M. Lorenz *et al.*: J. Phys. D: Appl. Phys., **49**(2016), 433001.
- (2) D. Oka and T. Fukumura: CrystEngComm, **19**(2017), 2144–21262.
- (3) F. M. Chiabrera, S. Yun, Y. Li, R. T. Dahm, H. Zhang, C. K. R. Kirchert, D. V. Christensen, F. Trier, T. S. Jespersen and N. Pryds: Annalen der Physik, **534**(2022), 2200084.
- (4) I. Fina and F. Sánchez: ACS Appl. Electr. Mater., **3**(2021), 1530–1549.
- (5) D. Li, K. Lee, B. Y. Wang, M. Osada, S. Crossley, H. R. Lee, Y. Cui, Y. Hikita and H. Y. Hwang: Nature, **572**(2019), 624–627.
- (6) Y. Wei, P. Nukala, M. Salverda, S. Matzen, H. J. Zhao, J. Momand, A. S. Everhardt, G. Agnus, G. R. Blake, P. Lecoeur, B. J. Kooi, J. Íñiguez, B. Dkhil and B. Noheda: Nat. Mater., **17**(2018), 1095–1100.
- (7) K. Kaminaga, D. Oka, T. Hasegawa and T. Fukumura: J. Am. Chem. Soc., **140**(2018), 6754–6757.
- (8) J. M. D. Coey and C. L. Chien: MRS Bull., **28**(2003), 720–724.
- (9) M. I. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein and R. A. de Groot: Rev. Modern Phys., **80**(2008), 315–378.
- (10) S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura and H. Ohno: Nat. Mater., **9**(2010), 721–724.
- (11) N. Nishimura, T. Hirai, A. Koganei, T. Ikeda, K. Okano, Y. Sekiguchi and Y. Osada: J. Appl. Phys., **91**(2002), 5246–5249.
- (12) H. Ohmori, T. Hatori and S. Nakagawa: J. Appl. Phys., **103**(2008), 07A911.
- (13) G. Kim, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando and T. Miyazaki: Appl. Phys. Lett., **92**(2008), 172502.
- (14) J.-G. Zhu and C. Park: Mater. Today, **9**(2006), 36–45.
- (15) A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro and B. Hillebrands: J. Magn. Magn. Mater., **509**(2020), 166711.
- (16) M. Julliere: Phys. Lett. A, **54**(1975), 225–226.
- (17) J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. Ríos and F. J. Berry: J. Solid State Chem., **153**(2000), 74–81.
- (18) J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. I. Ríos, H. M. Palmer, C. Greaves and F. J. Berry: J. Mater. Chem., **11**(2001), 3087–3093.
- (19) D. Pyke, K. K. Mallick, R. Reynolds and A. K. Bhattacharya: J. Mater. Chem., **8**(1998), 1095–1098.
- (20) O. Knop, K. I. G. Reid, Sutarno and Y. Nakagawa: Can. J. Chem., **46**(1968), 3463–3476.
- (21) P. D. Battle, A. K. Cheetham and J. B. Goodenough: Mater. Res. Bull., **14**(1979), 1013–1024.

- (22) P. F. Ndione, Y. Shi, V. Stevanovic, S. Lany, A. Zakutayev, P. A. Parilla, J. D. Perkins, J. J. Berry, D. S. Ginley and M. F. Toney: *Adv. Funct. Mater.*, **24**(2014), 610–618.
- (23) R. Zhang, M. Liu, W. Liu and H. Wang: *Mater. Lett.*, **199**(2017), 164–167.
- (24) M. Wang, X. Sui, Y. Wang, Y.-H. Juan, Y. Lyu, H. Peng, T. Huang, S. Shen, C. Guo, J. Zhang, Z. Li, H.-B. Li, N. Lu, A. T. N'Diaye, E. Arenholz, S. Zhou, Q. He, Y.-H. Chu, W. Duan and P. Yu: *Adv. Mater.*, **31**(2019), 1900458.
- (25) Y. Shen, D. Kan, Z. Tan, Y. Wakabayashi and Y. Shimakawa: *Phys. Rev. B*, **101**(2020), 094412.
- (26) I. Suzuki, D. Kan, M. Kitamura, Y. Shen, K. Horiba and Y. Shimakawa: *J. Appl. Phys.*, **127**(2020), 203903.
- (27) D. Kan, L. Xie and Y. Shimakawa: *Phys. Rev. B*, **104**(2021), 134407.
- (28) H. Koizumi, I. Suzuki, D. Kan, J.-i. Inoue, Y. Wakabayashi, Y. Shimakawa and H. Yanagihara: *Phys. Rev. B*, **104**(2021), 014422.
- (29) D. Kan, M. Mizumaki, M. Kitamura, Y. Kotani, Y. Shen, I. Suzuki, K. Horiba and Y. Shimakawa: *Phys. Rev. B*, **101**(2020), 224434.
- (30) B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan: *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1943–1946.
- (31) P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang: *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 694–697.
- (32) D. Kan, I. Suzuki and Y. Shimakawa: *J. Appl. Phys.*, **129**(2021), 183902.
- (33) Y. Shen, D. Kan, I.-C. Lin, M.-W. Chu, I. Suzuki and Y. Shimakawa: *Appl. Phys. Lett.*, **117**(2020), 042408.
- (34) R. Takahashi, T. Ohkochi, D. Kan, Y. Shimakawa and H. Wadati: *ACS Appl. Electr. Mater.*, **5**(2023), 748–753.
- (35) R. Takahashi, Y. Tani, H. Abe, M. Yamasaki, I. Suzuki, D. Kan, Y. Shimakawa and H. Wadati: *Appl. Phys. Lett.*, **119**(2021), 102404.
- (36) T. Wada, W. Namiki, T. Tsuchiya, D. Kan, Y. Shimakawa, T. Higuchi and K. Terabe: *Japan. J. Appl. Phys.*, **61**(2022), SM1002.



菅 大介

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2006年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程化学専攻 修了

2007年—2010年 日本学術振興会 海外特別研究員
および University of Maryland 博士研究員

2010年—2014年 京都大学化学研究所助教
2014年4月—現職

専門分野：無機材料科学，薄膜材料，固体化学
◎エピタキシャル成長技術を活用した薄膜材料や人工超構造の作製および機能特性の開発。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★