

## **高校生の研究が出发点！** **室温で磁石になる材料「強磁性半導体」を発見！** ～より高速&省電力な電子機器開発の可能性～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院理学研究科の寺崎 一郎 教授らの研究グループは、パラジウム酸鉛に鉄とリチウムを少量、共置換することによって 400°C以上の高温から磁石になる材料「強磁性半導体セラミックス<sup>注1)</sup>」を発見しました。

磁石の性質と半導体の性質をあわせ持つ「強磁性半導体セラミックス」は、次世代半導体技術であるスピントロニクス<sup>注2)</sup>の基盤材料として注目されています。これまでも室温で動作する「強磁性半導体セラミックス」の報告はありましたが、そのほとんどは極薄膜試料での報告であり、磁石としての反応が小さく、それが析出した不純物によるものではないかという疑問が報じられ、未だに議論が続いています。

今回発見したこの材料は、グラム単位のセラミックス試料であり、室温で永久磁石に吸い付きます。少量の鉄だけを置換した試料は、ほとんど非磁性であり、少量のリチウムをさらに置換したとたん強磁性<sup>注3)</sup>が発現します。これは従来知られている理論では説明できない、全く新しいタイプの「強磁性半導体セラミックス」の可能性を示しています。

この強磁性のメカニズムを明らかにすることによって、より省電力でより高速な電子機器が開発され、持続可能な開発目標の達成への貢献が期待されます。

本研究成果は、2021年5月26日付米国応用物理系の国際学術雑誌「Journal of Applied Physics」に掲載されました。

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業の支援のもとで行われたものであり、名古屋大学が展開していたプログラム「名大 MIRAI GSC」の一環で、寺崎研究室（機能性物質物性研究室）で研究を行った2人の高校生<sup>注4)</sup>の成果が出发点になりました。

## 【ポイント】

- ・ 400°C以上の高温から強磁性を示す「強磁性半導体セラミックス」を発見した。
- ・  $\text{PbPd}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$  はほぼ磁性を示さず、非磁性イオンであるLiを2%置換すると高温から強磁性が発現する。この物質は、従来の理論では説明できないほど高い強磁性転移温度を持ち、強磁性メカニズムは未知である。
- ・ 今回開発された「強磁性半導体セラミックス」は、グラム単位のセラミックスでの作成が可能で、永久磁石にくっつくという巨視的で明白な応答を示す。
- ・ 本研究は、より省電力でより高速な電子機器が開発され、持続可能な開発目標の達成への貢献が期待される。

## 【研究背景と内容】

これまで、永久磁石の基盤となる強磁性体は、鉄やコバルトのような遷移金属、あるいはサマリウムやネオジウムといった希土類の合金でした。一方、シリコンやガリウム・ヒ素のような半導体は強磁性を示しませんでした。

1990年代に、東北大学の野野村グループは、ガリウム・ヒ素のガリウムの一部を磁性元素であるマンガンに置換することで、半導体と強磁性の性質をあわせ持つ物質、強磁性半導体の開発に成功しました。強磁性半導体は、その電子のスピンの電場などで制御できるので、次世代の半導体工学であるスピントロニクスを実現する材料として、世界中で精力的に研究されてきました。

ガリウム／マンガン・ヒ素の欠点は、強磁性を示す温度（キュリー温度）が低く、低温でしか強磁性を利用できません。室温で動作する素子を作るためには、キュリー温度を室温より上に増加させる必要があります。多くの研究者が室温以上で強磁性を示す半導体を報告してきましたが、それらは薄膜試料で得られる磁化の絶対値がとても小さいものでした。そのために、ほんのわずかに混入した強磁性不純物による偽の強磁性の可能性を排除できず、室温強磁性半導体の真偽をめぐる議論が続いています。

今回、開発した物質の模式図を図1に示します。

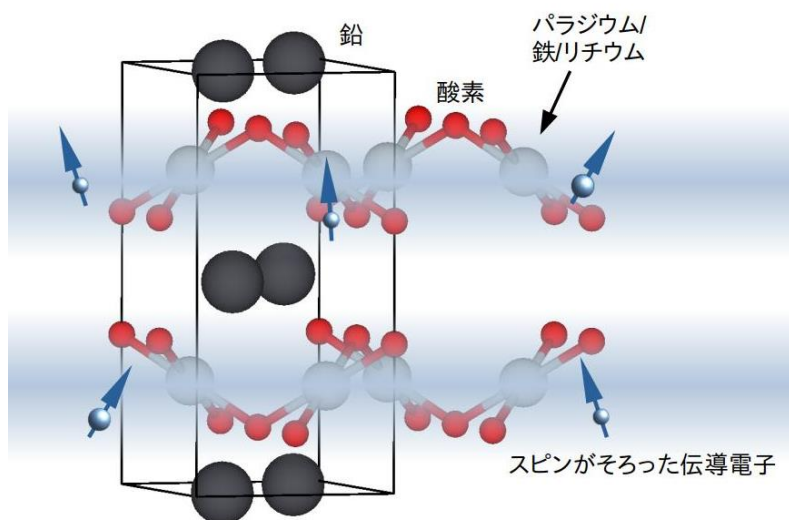


図1 今回開発した物質の模式図

折れ曲がりながら繋がっているパラジウムと酸素のネットワークが 2 次元的に広がり、その上をスピンの向きがほぼ揃った伝導電子が運動しています。鉛はパラジウムと酸素のネットワークの間に存在し結晶を安定化しています。

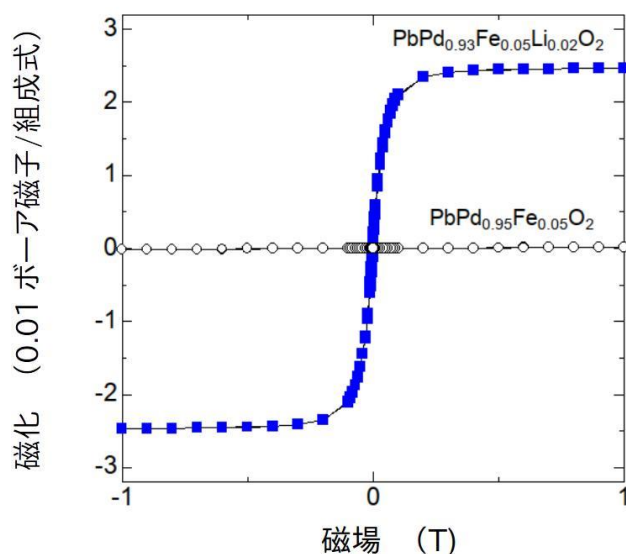


図 2 室温における磁化の磁場依存性

図 2 に鉄(Fe)5%、リチウム(Li)2%をパラジウム(Pd)サイトに置換した試料「強磁性半導体セラミックス (PbPd<sub>0.93</sub>Fe<sub>0.05</sub>Li<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>)」の室温の磁化を■で示します。低い磁場で急峻に立ち上がり、リチウムあたり 1 ボーア磁子程度の大きな磁化が得られていることがわかります。これは強磁性の特徴です。一方、リチウムが入っていない PbPd<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> においては、○で示すように磁化はほとんどゼロであることがわかります。磁性元素である鉄が入っているにもかかわらず、ほとんど磁性が表れていないこと、非磁性元素であるリチウムが共に入ることによって強磁性が表れていることは、これまでの磁性半導体では見られない特異な状態です。

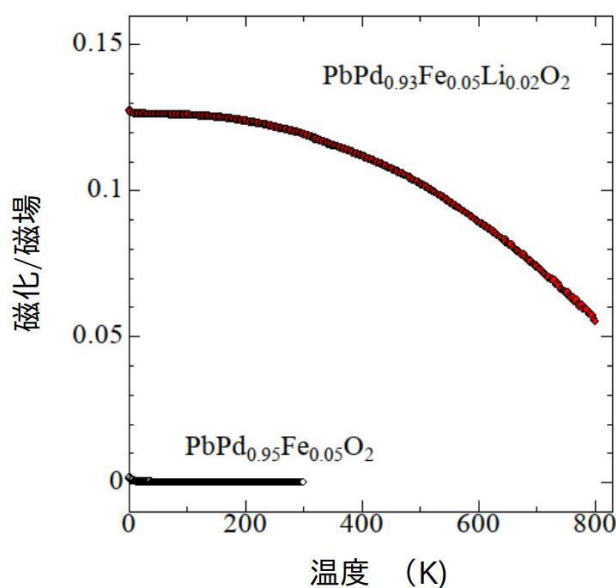


図 3 磁化の温度依存性

図3に磁化の温度依存性を示します。鉄(Fe) 5%、リチウム(Li) 2%をパラジウム(Pd)サイトに置換した試料「強磁性半導体セラミックス( $\text{PbPd}_{0.93}\text{Fe}_{0.05}\text{Li}_{0.02}\text{O}_2$ )」の磁化は大きな値を持ち、800 K (527°C)でもまだ強磁性を示しています。一方、リチウムが入っていない $\text{PbPd}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ においては、磁化は全温度でほとんどゼロです。

この研究は、名古屋大学が展開していたプログラム「名大MIRAI GSC」の一環で、寺崎研究室(機能性物質物性研究室)が受け入れた2人の高校生の研究が出発点になりました。彼らは、「室温で強磁性を示す半導体セラミックスの開発」というテーマで、前年度の寺崎研究室の修士大学院生が研究していた物質( $\text{Pb, AgPd}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ )の結果を土台に、 $\text{Pb(Pd, Fe, Li)O}_2$ が強磁性になるかを調べたところ、Liを2%入れたときに大きな強磁性信号がでること、Liを5%入れるとその信号がなくなることを発見しました。この研究は、彼らの発見した組成を中心に、他の測定を組み合わせることで基礎物性を掘り下げていきました。

### 【成果の意義】

今回の発見は、数グラムの試料で強磁性を確認することができたという点で、これまでの報告とは一線を画するものです。図2や図3でデータを示すだけでなく、永久磁石に試料がくっつくことを見せることができ、室温以上で強磁性を示す半導体が存在することを明らかにした点で、他の「強磁性半導体」の研究にも影響を与えていると思います。また、発見された強磁性は、既存の理論では説明できそうになく、新しいメカニズムによる「高温強磁性半導体」の可能性を示しています。

今後、メカニズムの解明とともに、同様の物質が開発されていけば、それらの高温強磁性半導体は有力なスピントロニクス素子の基盤材料となり、より高速でより省電力な電子機器の開発につながるとともに、こうした技術は、持続可能な開発目標の達成への貢献が期待されます。

### 【用語説明】

注1) 強磁性半導体セラミックス( $\text{PbPd}_{0.93}\text{Fe}_{0.05}\text{Li}_{0.02}\text{O}_2$ ) :

半導体の中に鉄やコバルト、マンガンなどの磁性をもつ原子(磁性元素)を混入させた物質で、ある温度以下で強磁性が生じる半導体のこと。半導体は本来、磁石の性質を持たないが、強磁性半導体では半導体と磁性体の特性が互いに関連した特異な現象が観測されており、スピントロニクス材料として注目されている。

注2) スピントロニクス :

電子が持つ性質である「電荷」は、電子工学(エレクトロニクス)として利用されてきた。一方、電子の持つもう一つの性質「スピン」は、それが集団で揃った状態である強磁性として、磁気工学(マグネティクス)に用いられてきた。1990年代に微細加工技術(ナノテクノロジー)が大きく進展し、一つの電子の「スピン」を制御して利用する分野が構築された。

注3) 強磁性：

物質の中の電子が持つスピンの、互いに相互作用して、全部が並行に揃うことによって強い磁化が生じ、試料の外部に磁場を発生させることができる状態。日常使われる永久磁石は強磁性状態の一つ。

注4) 名古屋大学が展開していたプログラム「名大 MIRAI GSC」の一環で、寺崎研究室（機能性物質物性研究室）で研究を行った2人の高校生：

「名大 MIRAI GSC」(<http://www.iar.nagoya-u.ac.jp/miraigsc/>)は、国立研究開発法人科学技術振興機構が展開する「次世代人材育成事業グローバルサイエンスキャンパス(<https://www.jst.go.jp/cpse/gsc/>)」の一つで、大学が、将来グローバルに活躍しうる傑出した科学技術人材を育成することを目的として、地域で卓越した意欲・能力を有する高校生等を募集・選抜し、国際的な活動を含む高度で体系的な、理数教育プログラムの開発・実施等を行うことを支援するもの。

東海地方を中心にした理科が得意な高校生 200 名が名古屋大学に集まり、数回の講義とレポートによって選抜された 50 人が 2 人ずつペアになって 25 の研究室に配属される。彼らは夏休み 2 週間で最先端の研究を行う。寺崎研究室は、2018 年度の担当研究室として当該高校生 2 人を受け入れた。

#### 【論文情報】

雑誌名： Journal of Applied Physics

論文タイトル：

Unconventional high-temperature ferromagnetic semiconductor  $\text{PbPd}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Li}_x\text{O}_2$

著者：Y. He, D. Sato, K. Misawa, D. Nishihara, A. Kimura,

A. Nakano (中埜彰俊\*), H. Taniguchi (谷口博基\*),

I. Terasaki (寺崎一郎\*)

\*名古屋大学

DOI: 10.1063/5.0051283

URL: <https://doi.org/10.1063/5.0051283>