

第 39 回先端技術大賞応募論文

未踏物質群：重希土類単酸化物の合成と
その物性

東北大学 理学研究科 化学専攻
博士課程 3 年
佐々木 智視

1. 緒言

無機固体物質では、元素組成と結晶構造が電子状態を規定し、これに応じて電気伝導特性、磁性、光学特性などの機能が大きく変化する。組成と結晶構造の組み合わせは膨大である一方、熱力学的に不安定な相は、通常の固相反応による合成が困難である。したがって、既存の枠を超える機能を得るには、熱力学的には不利でも一定条件下で存在できる準安定相の物質を合成し、その物性を検証する必要がある。この点において、薄膜エピタキシーは新物質の合成に有利である。薄膜エピタキシーは、下地となる単結晶基板上に結晶方位を揃えて薄膜を成長させる手法であり、基板との界面を利用して結晶構造を安定化・制御することが可能である。さらに、活性な化学種を用いた結晶成長や成長雰囲気の高精密制御が可能で、固相反応では到達しにくい条件を実現できる。また、異種化合物間を接合して界面を作製することで、バルクでは得られない電子状態が現れることがある。こうした未踏領域の一つとして、本研究が対象とする、通常より低い価数をとる希土類イオンを含む、希土類単酸化物 REO (RE = 希土類元素) が挙げられる。

希土類は Sc、Y、およびランタノイド元素 La–Lu の総称である。ランタノイドのうち、La–Eu は軽希土類、Gd–Lu は重希土類と呼称される。ランタノイドの 4f 軌道は原子核近傍に強く局在するため結合や電気伝導への寄与は一般に小さいが、局在スピンとして磁性を担う。このため、希土類元素を含む化合物は磁性材料として広く研究、利用されてきた。希土類イオンは一般に 3 価が最安定な状態であるため、希土類の安定な二元酸化物は RE_2O_3 の組成となる。 RE_2O_3 は極低温で 4f 電子に由来する反強磁性を示す例もあるが、いずれも広いバンドギャップを持つ絶縁体で、電気伝導性と磁性が強く結び付いた強磁性金属状態は得られない [1]。

他方で、希土類イオンの 2 価状態が気相の REO 分子 [2–4] や RE 錯体 [5–9] で観測されている。しかし、2 価希土類イオンを含む固相化合物は極めてまれである。その例が、岩塩構造を持つ準安定相の二元酸化物 REO である(図 1)。2 価希土類イオンは極めて容易に 3 価状態へと酸化されてしまうため、 REO を固相として安定化すること

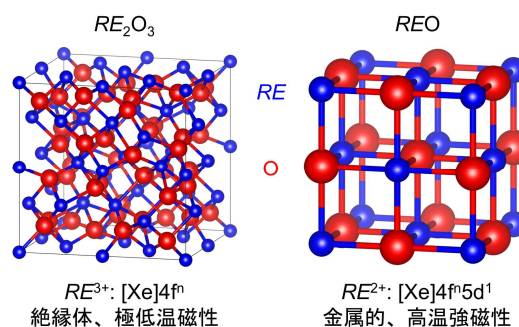


図 1. 安定酸化物 RE_2O_3 と準安定相酸化物 REO の結晶構造。

とは困難である。そのため、 REO の合成報告例は限られ、物性の体系的な理解はなされていない。例外的に、EuO と YbO は比較的安定で、それぞれ強磁性半導体 [10]、非磁性半導体 [11] として知られている。その他の 2 価 RE イオンは $[Xe]4f^n5d^1$ (n は RE 種で変化) の電子配置が予想され、5d 電子が遍歴的に振る舞うことで、 REO には高い電気伝導性が期待される。すなわち、遍歴 5d 電子と局在 4f 電子の相関が電気輸送や磁性にどう表れるかを検証できる物質基盤となりうる。

ところが、準安定相である *REO* の合成や相純度の確保は、長年の課題であった。1980 年代に Leger らは、*RE* 金属と RE_2O_3 を高温・高圧で反応させ、軽希土類 *REO* のバルク多結晶を得たと報告したが、重希土類 *REO* では同様の反応は進行しなかったことも記述している [12]。得られた軽希土類 *REO* では金属的な抵抗率の温度依存性が報告され [13]、PrO と NdO では反強磁性的な相互作用、SmO では混合原子価に由来すると解釈される複数成分が磁化曲線に現れることが報告されている [14]。しかし、これらの試料には希土類金属が析出して試料純度が不十分である可能性が指摘されていた [15]。そのため、単相の試料に基づく *REO* の真性の物性解明には至っていなかった。最近では Ushakov らが YO や NdO の高圧合成を報告したものの、物性評価には至っていない [16,17]。こうした状況に対して近年、薄膜エピタキシーにより不純物を含まない単相の軽希土類 *REO* のエピタキシャル薄膜が合成可能であることが示された [18]。LaO は超伝導体 [19]、CeO は p 型金属 [20]、PrO と NdO は強磁性金属 [21,22]、SmO は重い電子系 [23] など、*RE* 種によって様々な物性を示すことが明らかになった。したがって、重希土類 *REO* についても、エピタキシャル薄膜の合成と物性解明が次の焦点となる。しかし、重希土類 *REO* のエピタキシャル薄膜では安定相酸化物の RE_2O_3 が不純物として多量に混入し、重希土類 *REO* の真性の物性解明を阻んでいた [24–27]。

そこで本研究では、薄膜エピタキシーにおける合成条件を精密に制御し、単相の重希土類 *REO* ($RE = \text{Gd, Tb, Dy, Er}$) の合成を世界で初めて実現した。放射光分光により希土類イオンの価数や電子状態を評価し、電気伝導特性と磁性を系統的に評価した。その結果、重希土類 *REO* が安定な 3 価希土類化合物とは異なる、金属的な高い電気伝導性と高温強磁性を示すことを明らかにした。本成果は、2 価希土類イオンをもつ準安定相酸化物を安定化する合成指針を与えるとともに、従来の安定相希土類化合物の枠組みでは捉えにくかった、5d 電子と 4f 電子の相関が電子輸送特性と磁気特性に及ぼす影響を検証可能にする、新しい物質基盤を提示するものである。

2. 希土類単酸化物の合成

REO の合成にはパルスレーザー堆積法 (PLD 法、図 2) を用いた。PLD 法は、真空中で原料となる固体ターゲットに高エネルギーの紫外線パルスレーザーを照射して瞬間的に蒸発させ、その際に生じるプラズマを下地の単結晶基板上に堆積させてナノメートルオーダーの薄膜を作製する手法である。薄膜結晶成長では、系が熱力学的に安定な状態へと移行する前に結晶化が進むため、準安定相の *REO* の合成に有利である。さらに、基板に目的物質と類似の結晶構造、格子定数を持つ物質を用いることで、結晶方位が揃ったエピタキシャル成長が進行し、界面を介した構造安定化が得られる。以上の理由から、本研究では PLD 法を基盤として重希土類 *REO* の合成、単相化を目指した。

次に、*REO* が酸化されやすい点を踏まえて成長雰囲気を徹底的に制御した。紫外レーザーには波長 248 nm の KrF エキシマレーザーを用いた。チャンバー内は 5×10^{-10} Torr 程

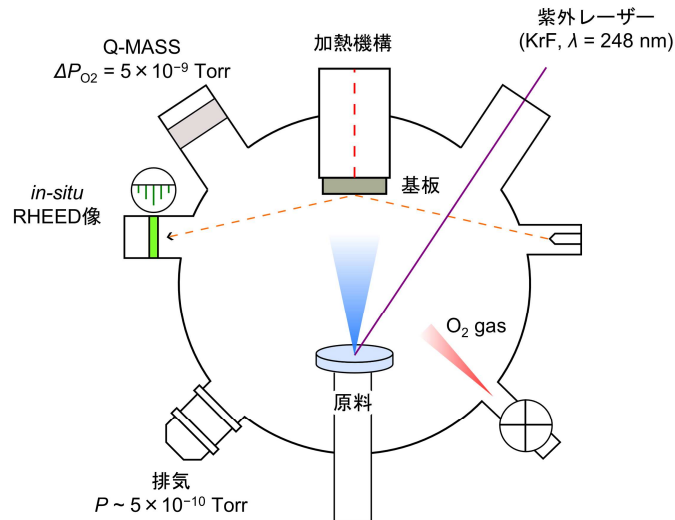


図 2. 本研究で用いたパルスレーザー堆積法の概念図。

度の極めて高い真空度に保ち、残留酸素を最小化した。すなわち、酸化源となる酸素ガスがほとんど存在しない強力な還元的環境を実現した。さらに、反射高速電子線回折 (RHEED) により、電子回折像をその場観察して薄膜成長の状態を見ながら合成条件を最適化した。加えて、四重極質量分析計 (Q-MASS) を用いてチャンバー内の酸素量を微細にモニタリングし、合成時に導入する酸素分圧を 5×10^{-9} Torr 程度のステップで超精密制御することで、REO 薄膜の合成条件を最適化した (図 2)。

まず、原料として安定相酸化物の RE_2O_3 を用い、 $CaF_2(100)$ 基板上で REO エピタキシャル薄膜の合成を試みた。 CaF_2 基板は酸素を含まないため、基板からの酸素拡散による薄膜の酸化を抑制できると期待した。合成結果を図 3(a) に示す。001 配向した REO に由来するピークが観測されたものの、得られた薄膜はいずれも不純物相として RE_2O_3 を含んでいた。この不純物は、酸素ガスを全く導入せず可能な限り還元的な環境で合成しても除去できなかった。希土類元素は極めて酸化されやすく、安定相である RE_2O_3 を完全に還元して排除すること自体が極めて困難であると示唆される。また、 RE_2O_3 が蒸発した際に非等量の RE と O が同時に供給されて薄膜組成の制御が困難である。加えて、基板との格子整合も不純物形成を助長したと考えられる。 CaF_2 基板の立方晶格子定数 $a_{CaF_2} = 5.47 \text{ \AA}$ は、目的物質 REO の格子定数 $a_{REO} \sim 5.0 \text{ \AA}$ に対して約 10% の格子ミスマッチがある。一方、不純物相 RE_2O_3 では格子定数の半分 $a_{RE_2O_3}/2 \sim 5.4 \text{ \AA}$ に対する格子ミスマッチは約 1% と小さい。すなわち、 CaF_2 基板上では RE_2O_3 の方が構造安定化を受けやすく、REO の単相化が妨げられた可能性が高い。以上から、原料、酸素供給の手法、格子整合の設計を根本から見直す必要があると判断し、これらの課題を解決するべく合成手法の大幅な改善に取り組んだ。

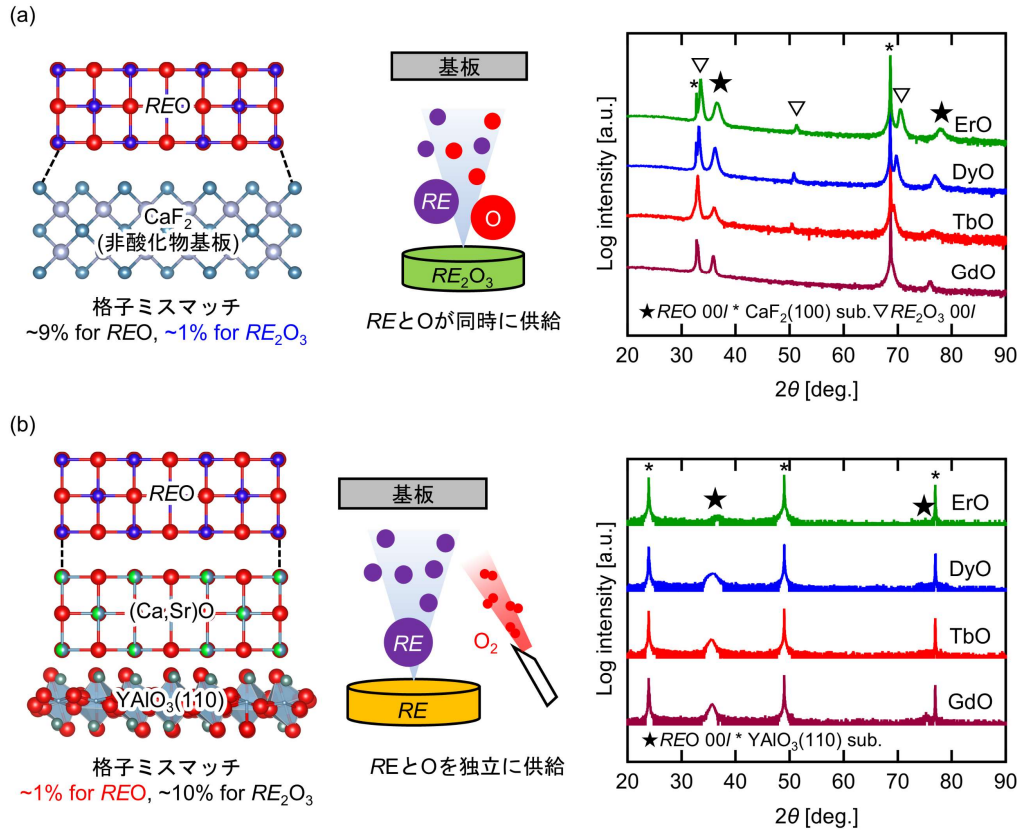


図 3. (a) RE_2O_3 を原料とした、重希土類 REO の合成手法と得られた薄膜の X 線回折 θ - 2θ スペクトル。(b) 改善後の合成手法と得られた薄膜の X 線回折 θ - 2θ スペクトル。

そこで、薄膜組成の制御性を改善するために、原料を RE 金属に切り替えた。この変更により、原料からは RE のみが供給される。つまり、 RE_2O_3 を還元して REO に近づけるという方針から、 RE 金属を必要最小限だけ酸化して REO を合成するという方針へと転換した。酸素は外部から酸素ガスとして導入し、 RE と O を独立に供給できるようにした。2 価の RE イオンは容易に 3 価イオンへと酸化されてしまうため、酸素ガスの導入は微量とし、その分圧を極めて精密に制御した。格子整合性の観点では、 REO と同じ岩塩構造や格子整合性の良い単結晶基板は得られず、 REO に対する構造安定化を得ることが難しい。そこで、 REO と同じ岩塩構造をもつ CaO と SrO の固溶体である $(\text{Ca,Sr})\text{O}$ をバッファー層として新規に開発・導入した。 CaO と SrO の格子定数はそれぞれ $a_{\text{CaO}} = 4.81 \text{ \AA}$ 、 $a_{\text{SrO}} = 5.16 \text{ \AA}$ で、固溶体の組成により格子定数を連続的に変調できる。すなわち、 $(\text{Ca,Sr})\text{O}$ の組成を設計することで、 REO に対して選択的に格子ミスマッチを低減し、構造安定化を得ることができる。この合成方針に基づく合成結果を図 3(b) に示す。001 配向した REO のピークが観測された一方、不純物相である RE_2O_3 のピークは観測されなかった。すなわち、 REO の単相エピタキシャル薄膜の合成が達成された。これは、重希土類 REO を単相として固相で安定化した世界で初めての例である [28]。

本研究で確立した超高真空 PLD を基盤とする合成手法は、希土類以外の異常低価数金属イオンをもつ酸化物の合成にも展開可能であり、新たな準安定相化合物の探索へ応用できる可能性がある。また、岩塩構造のバッファー層は、構成元素とその組成によって MgO の $a_{\text{MgO}} = 4.21 \text{ \AA}$ から BaO の $a_{\text{BaO}} = 5.53 \text{ \AA}$ までの非常に幅広い格子定数をカバーできる。したがって、本バッファー層は REO に限らず様々な新規岩塩構造酸化物の合成基盤となり、薄膜技術を用いた新奇材料探索や物性開拓を加速すると期待される。

3. 希土類単酸化物の物性

得られた重希土類 REO 薄膜について、放射光を用いた分光測定を行い、電子状態を評価した。図 4(a)に示す X 線吸収スペクトルでは、実線で示す実験スペクトルが、破線で示す 4f 電子数ごとに対応した計算スペクトルと良く一致した [29]。この一致は、REO 中の RE イオンのもつ 4f 電子数がそれぞれ $\text{Gd}^{2+}: 4f^7$ から $\text{Er}^{2+}: 4f^{11}$ であることを示す。また、図 4(b)の価電子帯スペクトルでは、フェルミエネルギー近傍に RE の 5d 電子に由来する状態密度が観測された。すなわち、REO 中の RE イオンが $[\text{Xe}]4f^n5d^1$ の電子状態にあることが確認された。これらの結果から、単相の重希土類 REO は 5d 電子が電気伝導を担う金属的な電子状態にあり、高い電気伝導性を示すことが期待される。

次に、磁性を評価するため、合成した重希土類 REO の磁化を測定した。図 5(a)に示す磁化の温度依存性から、308 K(GdO)、233 K(TbO)、142 K(DyO)、88 K(ErO)のキュリー温度 T_c 以下で磁化が立ち上がった。磁場依存性では T_c 以下で強磁性に特有の磁気ヒステリシスが観測された。これらの結果は、重希土類 REO が室温近傍を含む、比較的高温で強磁性を示すことを示している。この高い T_c の起源を明確にするため、同じ岩

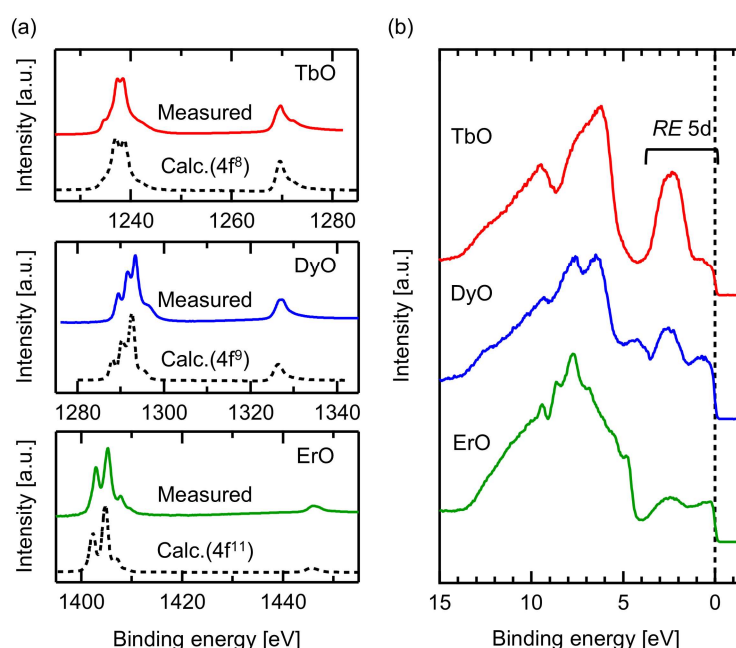


図 4. 重希土類 REO の(a)X 線吸収スペクトル。実線は測定データ、破線はそれぞれの 4f 電子数に対する計算スペクトル[29]。(b)価電子帯スペクトル。

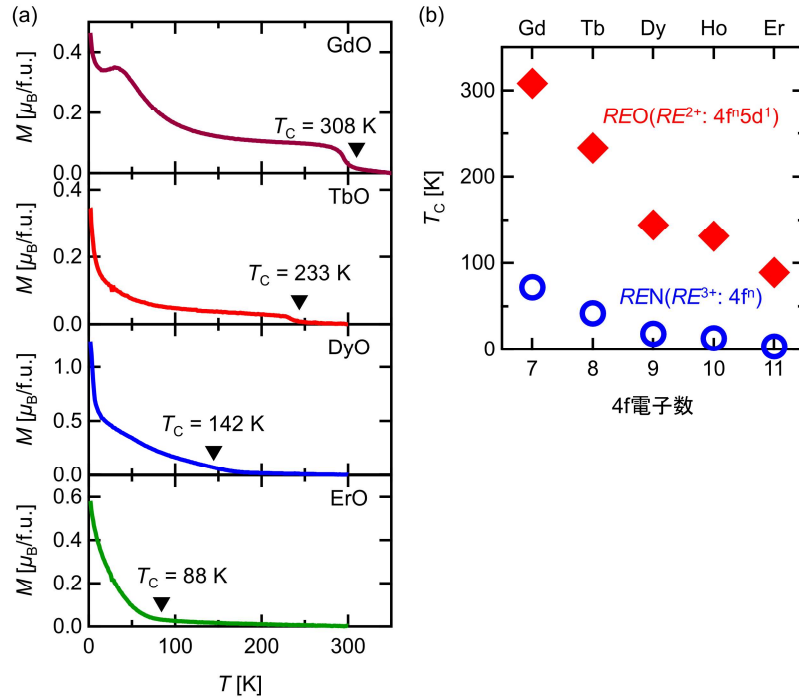


図 5. (a)重希土類 REO の磁化の温度依存性。(b) REO と REN のキュリー温度の比較。

塩構造をもつ重希土類窒化物 REN との比較を行った。図 5(b)に示すように、重希土類 REO の T_c は、同じ岩塩構造で、格子定数も同等の重希土類 REN と比較して著しく高い [30]。これは、希土類イオンの価数に伴う電子配置の違いに起因すると考えられる。すなわち、 REO の 2 価 RE イオンは $[Xe]4f^05d^1$ の電子配置で遍歴性の 5d 電子をもつ。一方、 REN の 3 価 RE イオンは $[Xe]4f^n$ の電子配置で、遍歴電子となる 5d 電子をもたない。 REO では遍歴 5d 電子が 4f 電子スピン間の磁気的な相互作用を媒介する Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 相互作用が強く働き、高い T_c が得られたと理解できる。

さらに、 REO の磁気異方性は類似化合物の EuO や REN とは異なることもわかった。図 6 は GdO について、薄膜面に対して平行および垂直に磁場を印加した際の磁化を比較したものであり、面内磁化と面直磁化がほぼ同等の磁気ヒステリシスを示した。この傾向は他の REO についても同様であった。 GdO と同じ 4f 電子数をもつが、遍歴 5d 電子をもたない強磁性半導体の EuO や GdN が強い面内磁気異方性を示すことをふまえると [31–34]、強磁性金属である REO に特有の 5d 電子がこの垂直磁気異方性に寄与している可能性が高い。すなわち、5d 電子の強いスピン軌道相互作用によって生じた垂直磁気異方性が、薄膜形状に起因する面内磁気異方性と競合した結果、等方的に近いヒステリシスが得られたと考えられる。垂直磁

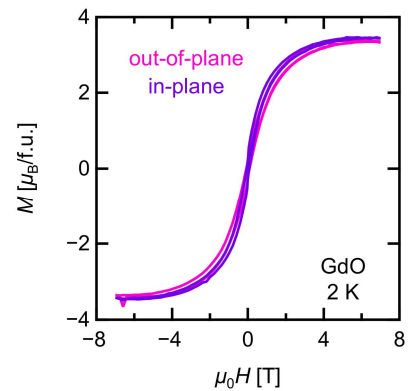


図 6. GdO 薄膜面内および面直に磁場を印加した際の磁化の磁場依存性。

気異方性は、高密度な磁気メモリや省電力スピントロニクス素子の基盤となる重要な性質である。したがって、以上の結果は、遍歴 5d 電子の導入によって希土類化合物の磁気異方性を変調できる可能性を示し、希土類を含む磁性材料の高機能化へつながる発見である。

電気輸送特性についても、単相化の効果が明確に表れた。図 7(a)に示すように、単相の重希土類 *REO* の電気抵抗率は、*RE₂O₃* 不純物を含む薄膜と比較して 1 桁低く [25]、単相化によって *REO* の真性の物性を評価できたことがわかる。図 7(b)からわかるように、単相として得られていた軽希土類 *REO* 薄膜と比較しても抵抗率は同程度で [18]、重希土類 *REO* でも 5d 電子に由来した高い電気伝導性の実現している。この結果は、価電子帯スペクトルで確認された金属的な電子状態とも整合する。さらに、図 7(c)に示す Hall 抵抗率から、輸送キャリアの極性が希土類元素により系統的に変化することが明らかになった。GdO では Hall 抵抗率は磁場に対して負の傾きを持ち、電子が輸送キャリアとなる。一方で、ErO では Hall 抵抗率の傾きが正で、正孔が輸送キャリアとなる。DyO では温度によって電子と正孔が逆転する様子が観測された。このキャリア極性の系統的变化は、4f バンドのエネルギー準位の変化に由来すると考えられる。原子番号が増加すると有効核電荷が増大し、各エネルギーバンドの準位は低エネルギー側へシフトする。

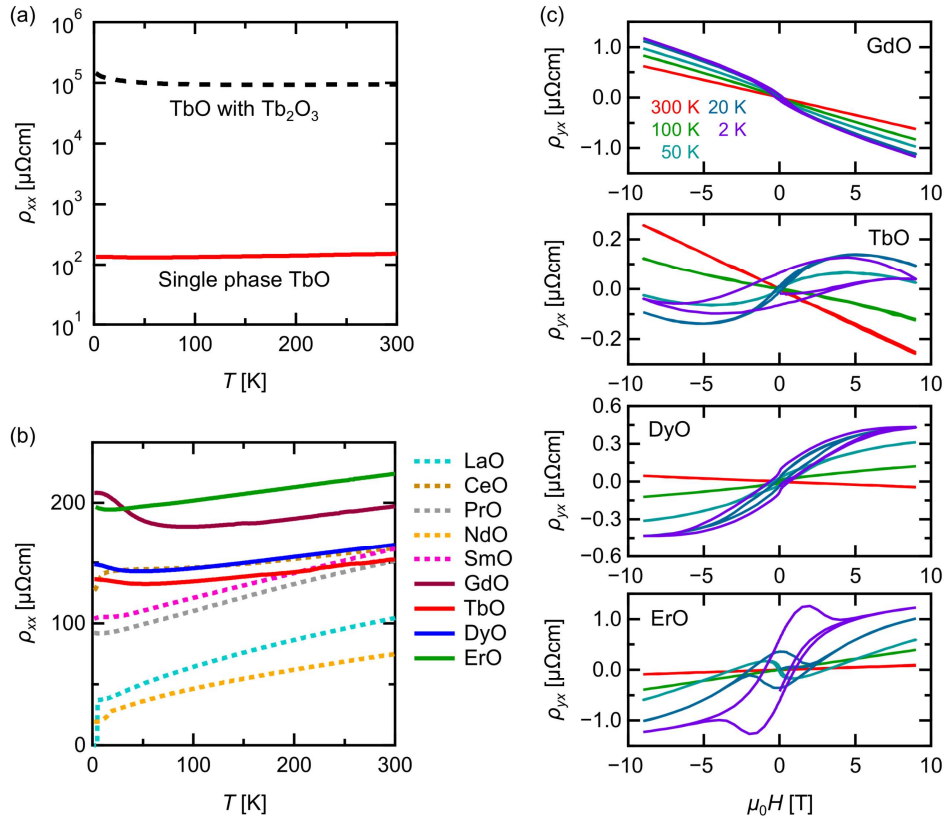


図 7.(a)単相の TbO 薄膜と不純物を含む TbO 薄膜[25]の電気抵抗率の温度依存性。(b)重希土類 *REO*(実線)と軽希土類 *REO*(破線)の電気抵抗率の温度依存性。(c)重希土類 *REO* の Hall 抵抗率の磁場依存性。

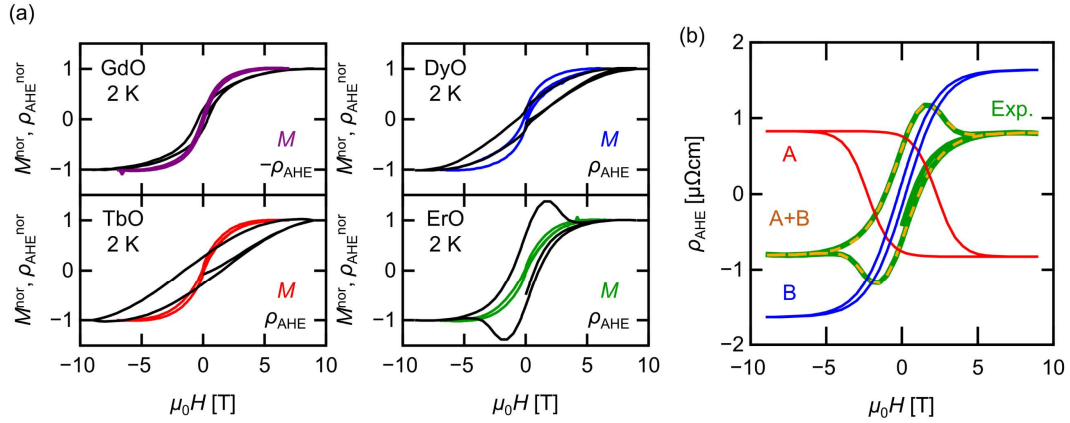


図 8.(a)重希土類 *REO* の異常 Hall 抵抗率と磁化のヒステリシス形状の比較。(b) 成分分解した ErO の異常 Hall 効果。

4f 軌道が半閉殻となる GdO ではマイノリティ 4f スピンバンドがフェルミエネルギーよりも十分高い位置を占め、輸送を支配するバンドに直接関与しにくい。しかし、原子番号の増加に伴ってこのエネルギー準位が低下し、DyO や ErO ではフェルミエネルギー近傍における 4f バンドの寄与が増大して正孔バンドが形成された可能性がある。4f 電子は局在性が高いために電気伝導に対する寄与が小さいという予想に反し、伝導性を担う遍歴 5d 電子との強い相関を通じて輸送特性に寄与することが分かった [35]。

最後に、強磁性状態での異常 Hall 効果から、*REO* が新しい物性探索の舞台となることが示された。各 *REO* は T_c 以下で Hall 抵抗率が非線形となり、磁性に由来する異常 Hall 効果が生じた。一般に強磁性体では異常 Hall 効果は磁化に比例するため、磁化と異常 Hall 効果のヒステリシス形状は一致する。しかし、図 8(a)に示すように、*REO* では両者のヒステリシス形状は一致しなかった。このような挙動は、非共線的な磁気構造が作る創発磁場に対する応答として報告されており [36–40]、重希土類 *REO* でも非共線的な磁気構造が安定化している可能性がある。さらに ErO では、約 1 T 付近にこぶ状のシグナルが認められた。図 8(b)に示す通り、ErO のこぶ状のシグナルをもつ異常 Hall 効果は、2 つの Hall 効果の重ね合わせとして記述できることが分かった。複数の Hall 効果が重畳する起源として、不均一な磁性薄膜中の異なる電子状態を持つドメイン [41,42]、複数の磁気副格子を持つ物質での副格子ごとの寄与 [43,44]、多バンド輸送におけるバンドごとの寄与 [45]などさまざまなメカニズムが提唱されている。しかし、ErO は単純な組成と構造で、磁性イオンは Er イオンだけであるため、これらの典型的な機構だけでは説明しきれない可能性があり、現在調査中である。以上のように、*REO* は極めて単純な結晶構造や化学組成にもかかわらず、電子輸送と磁性が強く結びついた新しい物性探索の有望な舞台となっている。

4. まとめと展望

本研究では、薄膜エピタキシーを活用し、これまで単相での合成報告がなかった重希

土類単酸化物 REO ($RE = \text{Gd, Tb, Dy, Er}$) の単相合成を実現し、その真の物性を系統的に明らかにした。具体的には、格子整合性のバッファー層 $(\text{Ca,Sr})\text{O}$ を新たに開発し、超高真空 PLD 法における極めて精緻な酸素量制御と組み合わせることで、不純物相 $RE_2\text{O}_3$ を含まない、単相薄膜の安定化に成功した。 REO 中の 2 価希土類イオンのもつ $[\text{Xe}]4f^n5d^1$ の電子配置に由来する遍歴 5d 電子が 4f 電子スピン間の相互作用を増強することで、高いキュリー温度をもつ強磁性金属となることを明らかにした。加えて、5d 電子と 4f 電子の相関により、磁気異方性、キャリア極性、異常 Hall 効果が既知の安定希土類化合物とは異なる振る舞いを示すことも明らかになった。以上の結果により、 REO は不安定な 2 価希土類イオンを安定化し、従来の希土類化合物では到達しにくい電子状態と物性を探索する有力な物質群であることを提示した。

次なる展望として、 REO は単純な岩塩構造をもち、 REO 種間の格子定数が近い。この特徴は、異なる REO をレゴブロックのように組み合わせた人工積層構造の作製を可能にする。積層界面では、強磁性による磁気近接効果や、希土類の種類によって変化するバンド構造を利用した 2 次元キャリアの形成など、物性をさらに拡張できる可能性がある。したがって、本研究で確立した REO 薄膜の単相合成技術は、単一薄膜の物性解明に留まらず、界面設計による新たな機能創出へと直結する基盤技術になりうる。最後に、本研究が示した、「岩塩構造単酸化物として異常原子価イオンを安定化する」という設計指針は、希土類以外の金属イオンにも展開できる可能性がある。今後、異常原子価に固有の電子状態を積極的に活用した新規物質群の開拓によって、従来の化合物では到達できない電子状態や機能の創出につながることが期待される。

謝辞

本研究は東北大学大学院理学研究科化学専攻の福村知昭教授、根岸真通助教、東京都立大学の岡大地准教授の指導のもと遂行されたものであり、総合的なご支援をいただきました。本研究における放射光分光は東北大学多元物質科学研究所の組頭広志教授、志賀大亮助教、兵庫県立大学の和達大樹教授、中田勝助教、物質材料研究機構の山崎裕一博士、量子科学技術研究開発機構の北村未歩博士、高エネルギー加速器研究機構の中尾裕則博士との共同研究です。また、原料の作製は東北大学金属材料研究所の原田晃一氏との共同研究です。本論文をまとめるにあたり、感謝の意を表します。

参考文献

- [1] G. Adachi and N. Imanaka, *Chem. Rev.* **98**, 1479–1514 (1998).
- [2] L. L. Ames, P. N. Walsh, and D. White, *J. Phys. Chem.* **71**, 2707–2718 (1967).
- [3] W. Weltner and R. L. DeKock, *J. Phys. Chem.* **75**, 514–525 (1971).
- [4] A. A. Gorbatenko, V. I. Beketov, R. D. Voronina, D. A. Zhuravlev, O. R. Lyubomirova, D. G. Filatova, and E. I. Revina, *J. Appl. Spectrosc.* **73**, 613–615 (2006).
- [5] M. C. Cassani, D. J. Duncalf, and M. F. Lappert, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12958–12959

(1998).

- [6] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron, and A. V. Protchenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 1488–1491 (2008).
- [7] M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, and W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9857–9868 (2013).
- [8] M. E. Fieser, M. R. MacDonald, B. T. Krull, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, and W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 369–382 (2015).
- [9] C. M. Kotyk, M. E. Fieser, C. T. Palumbo, J. W. Ziller, L. E. Darago, J. R. Long, F. Furche, and W. J. Evans, *Chem. Sci.* **6**, 7267–7273 (2015).
- [10] A. Mauger and C. Godart, *Phys. Rep.* **141**, 51–176 (1986).
- [11] A. Werner, H. D. Hochheimer, A. Jayaraman, and J. M. Leger, *Solid State Commun.* **38**, 325–327 (1981).
- [12] J. M. Leger, N. Yacoubi, and J. Lories, *J. Solid State Chem.* **36**, 261–270 (1981).
- [13] J. M. Leger, P. Aimonino, J. Lories, P. Dordor, and B. Coqblin, *Phys. Lett. A* **80**, 325–327 (1980).
- [14] G. Krill, M. F. Ravet, J. P. Kappler, L. Abadli, J. M. Leger, N. Yacoubi, and C. Lories, *Solid State Commun.* **33**, 351–353 (1980).
- [15] L. R. Morss and R. J. M. Konings, in *Binary Rare Earth Oxides* (Springer Netherlands, Dordrecht, 2004), pp. 163–188.
- [16] B. L. Brugman, Y. Han, L. J. Leinbach, K. Leinenweber, A. van de Walle, S. V. Ushakov, Q.-J. Hong, and A. Navrotsky, *Chem. Mater.* **36**, 332–339 (2024).
- [17] Y. Han, B. L. Brugman, L. J. Leinbach, X. Guo, K. Leinenweber, and A. Navrotsky, *Inorg. Chem.* **63**, 13468–13473 (2024).
- [18] T. Fukumura, **S. Sasaki**, M. Negishi, and D. Oka, *Trends Chem.* **7**, 384–396 (2025).
- [19] K. Kaminaga, D. Oka, T. Hasegawa, and T. Fukumura, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6754–6757 (2018).
- [20] N. Abe, D. Oka, K. Kaminaga, D. Shiga, D. Saito, T. Yamamoto, N. Kimura, H. Kumigashira, and T. Fukumura, *Phys. Rev. B* **106**, 125106 (2022).
- [21] H. Shimizu, D. Oka, K. Kaminaga, D. Saito, T. Yamamoto, N. Abe, N. Kimura, D. Shiga, H. Kumigashira, and T. Fukumura, *Phys. Rev. B* **105**, 014442 (2022).
- [22] D. Saito, K. Kaminaga, D. Oka, and T. Fukumura, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 064407 (2019).
- [23] Y. Uchida, K. Kaminaga, T. Fukumura, and T. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **95**, 125111 (2017).
- [24] T. Yamamoto, K. Kaminaga, D. Saito, D. Oka, and T. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 052402 (2020).

- [25] **S. Sasaki**, D. Oka, K. Kaminaga, D. Saito, T. Yamamoto, N. Abe, H. Shimizu, and T. Fukumura, *Dalton Trans.* **51**, 16648–16652 (2022).
- [26] T. Amrillah, D. Oka, H. Shimizu, **S. Sasaki**, D. Saito, K. Kaminaga, and T. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 082403 (2022).
- [27] K. Kaminaga, D. Oka, T. Hasegawa, and T. Fukumura, *ACS Omega* **3**, 12501–12504 (2018).
- [28] **S. Sasaki**, D. Oka, D. Shiga, R. Takahashi, S. Nakata, K. Harata, Y. Yamasaki, M. Kitamura, H. Nakao, H. Wadati, H. Kumigashira, and T. Fukumura, *Dalton Trans.* **54**, 1521–1527 (2025).
- [29] B. T. Thole, G. van der Laan, J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, R. C. Karnatak, and J.-M. Esteve, *Phys. Rev. B* **32**, 5107–5118 (1985).
- [30] G. Busch, *J. Appl. Phys.* **38**, 1386–1394 (1967).
- [31] E. X. M. Trewick, B. J. Ruck, W. F. Holmes-Hewett, and H. J. Trodahl, *Phys. Rev. B* **111**, 245201 (2025).
- [32] T. Yamasaki, K. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 082116 (2011).
- [33] X. Hua, Z. Zeng, F. Meng, H. Yao, Z. Huang, X. Long, Z. Li, Y. Wang, Z. Wang, T. Wu, Z. Weng, Y. Wang, Z. Liu, Z. Xiang, and X. Chen, *Nat. Phys.* **20**, 957–963 (2024).
- [34] H. Zhang, Y. Yun, X. Zhang, H. Zhang, Y. Ma, X. Yan, F. Wang, G. Li, R. Li, T. Khan, Y. Chen, W. Liu, F. Hu, B. Liu, B. Shen, W. Han, and J. Sun, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 116803 (2018).
- [35] **S. Sasaki**, D. Oka, M. Negishi, and T. Fukumura, *J. Mater. Chem. C* **13**, 20728–20734 (2025).
- [36] H. Chen, Q. Niu, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 017205 (2014).
- [37] J. Kübler and C. Felser, *EPL* **108**, 67001 (2014).
- [38] M.-T. Suzuki, T. Koretsune, M. Ochi, and R. Arita, *Phys. Rev. B* **95**, 094406 (2017).
- [39] S. Nakatsuji, N. Kiyohara, and T. Higo, *Nature* **527**, 212–215 (2015).
- [40] Y. Machida, S. Nakatsuji, S. Onoda, T. Tayama, and T. Sakakibara, *Nature* **463**, 210–213 (2010).
- [41] D. Kan, T. Moriyama, K. Kobayashi, and Y. Shimakawa, *Phys. Rev. B* **98**, 180408(R) (2018).
- [42] L. Wang, Q. Feng, H. G. Lee, E. K. Ko, Q. Lu, and T. W. Noh, *Nano Lett.* **20**, 2468–2477 (2020).
- [43] Y. Wang, C. Li, H. Zhou, J. Wang, G. Chai, and C. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 071902

(2021).

[44] M. Ghosh, P. D. Babu, and P. S. A. Kumar, APL Mater. **11**, 101109 (2023).

[45] A. Kar, M. Ghosh, S. Elizabeth, and P. S. Anil Kumar, Phys. Rev. B **110**, 115106 (2024).