

量子 sine-Gordon 模型で記述される 1 次元反強磁性体の磁気励起

東京工業大学・大学院理工学研究科・田中秀数

東京工業大学・大学院理工学研究科・小野俊雄
東京工業大学・大学院理工学研究科・梅垣いづみ
東北大学・金属材料研究所・野尻浩之

1. はじめに

1 次元反強磁性体の研究は半世紀以上の歴史をもつが、Haldane ギャップのように次々と新しい問題が出現し、現在も盛んに研究がなされている。その中で最近、注目されている問題に、 $S=1/2$ の 1 次元反強磁性体に一様な外部磁場 H の他に外部磁場によって誘起される交替磁場 h が H に垂直に働く場合の励起状態の問題がある。この交替磁場の起源は、1 次元鎖方向に沿った g テンソルの主軸の傾きの交替とスピンの外積で表される Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用の \mathbf{D} ベクトルの交替が考えられる。このような系は量子 sine-Gordon 模型で記述でき、素励起として soliton と階層構造をもった breather が存在することが解析的に求められている [1,2]。soliton と breather は従来のスピン波理論では説明できない新奇な素励起であり、これを実験的に広範に検証することは新しい磁性概念の確立につながるものである。本研究では我々が発掘した量子 sine-Gordon 磁性体 KCuGaF_6 の $q=0$ の素励起を高周波高磁場 ESR で調べ、その解析を行った [3,4]。

2. 研究経過

KCuGaF_6 は単斜晶系で空間群は $P2_1/c$ である [5]。八面体 CuF_6 はヤーン・テラー効果のために c 軸に垂直に伸びていて、そのために Cu^{2+} の正孔軌道は F の p 軌道を介して c 軸に沿って連なっている。従って、 Cu^{2+} イオン間には c 軸に沿って強い反強磁性的超交換相互作用 ($J/k_B=103\text{K}$) が働く。また、結晶の低対称性のために g テンソルの主軸の傾きの交替と \mathbf{D} ベクトルが交替する DM 相互作用の両方が存在する。我々は白金パイプに原料を封じ、熔融法によって KCuGaF_6 の単結晶を作成した。この単結晶を用いて、強磁場 ESR の実験を東北大金研野尻研究室で行った。実験は野尻教授が開発した高周波高磁場 ESR システム (TESRA-IMR) を用いて行った。周波数範囲は $135\sim 761.6\text{ GHz}$ で、光源には FIR レーザー、ガン発振器、後進行波管を用いた。また、実験は有限温度効果と格子振動の効果を抑制するために ^3He 冷凍機を用いて、 0.5K の極低温で行った。

3. 研究成果

先に述べたように、量子 sine-Gordon 模型の素励起には、soliton, antisoliton, breather がある (詳細は文献 [1,2] を参照)。Soliton 質量の磁場依存性は文献 [2] で求められている。Breather は soliton と antisoliton の束縛状態で、soliton 質量で関係づけられる階層構造が存在する。また、本研究の磁場領域では、3 次までの breather が観測できることになる。本研究では soliton 共鳴、3 次までの breather の全て、また breather 間の遷移の全て、soliton 共鳴と breather の同時励起、及び 2 つの breather の同時励起が観測された。また、量子 sine-Gordon 場理論の範囲内では説明できない 3~4 個モードも観測され、その総数は最大で 10 個であった。従来のスピン波理論では、励起モードは 2 つしか存在しないので、本実験で観測された励起モードはスピン波理論では全く説明することが出来ない。我々は量子 sine-Gordon 場理論によって励起モードの割り付けと周波数と磁場の関係を解析した。そして殆どの励起モードが量子 sine-Gordon 場理論によって見事に記述できることが分かった。ここで調節する変数は交替磁場と外部磁場の比 h/H のみである。これらの成果は文献 [3,4] にまとめられている。

4. まとめ

$S=1/2$ の 1 次元反強磁性体 KCuGaF_6 における $q=0$ の素励起を高周波高磁場 ESR で調べた。得られた磁気励起のモードは最大 10 個にも上る。このモードの数と周波数の磁場依存性のどちらも従来のスピン波理論では説明できない新奇な励起で、量子 sine-Gordon 場理論によって初めて記述できることを実証した。

[参考文献]

- [1] M. Oshikawa and I. Affleck: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2883, Phys. Rev. B **60** (1999) 1038.
- [2] F. H. L. Essler, A. Furusaki and T. Hikihara: Phys. Rev. B **68** (2003) 064410.
- [3] R. Morisaki, T. Ono, H. Tanaka and H. Nojiri: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 063706.
- [4] Umegaki, H. Tanaka, T. Ono, H. Uekusa and H. Nojiri: Phys. Rev. B **79** (2009) issue 14, in press.
- [5] P. Dahlke, J. Pebler and D. Babel: Z. Anorg. Alleg. Chem. **631** (2005) 115.

幾何学的フラストレート有機ポリラジカルの磁気相互作用の解明

研究代表者名

大阪府立大学・理学系研究科・細越裕子

研究分担者名

大阪府立大学・理学系研究科・中治光晶、藤本昇

東北大学・金属材料研究所・野尻浩之

1. はじめに

我々は、軽元素から構成される有機ラジカルが量子スピン系の研究に適した素材であることに注目し、様々なスピン空間構造を持つ磁性体の構築及び磁性研究を行っている。近年、隣接スピン間で磁気相互作用が競合する幾何学的スピンプラストレート磁性体に現れる量子現象に興味をもたれている。本研究では、有機磁性体の設計性を利用して作製した反強磁性三角格子磁性体 TNN およびその類縁化合物 3 種類の磁氣的性質を調べた。

2. 研究経過

TNN およびその類縁化合物は同形晶を取り、いずれの化合物も **ab** 面内で、分子が三角格子の頂点に位置する二次元ネットワークを形成する。しかし、ラジカル種の違いによって面間ネットワーク形成には違いが見られ、TIM においては面間のラジカル間接近が見られない。結晶の静磁化率測定からいずれの化合物も分子間に反強磁性相互作用を示し、結晶構造から二次元あるいは三次元フラストレート物質であることが示唆されている。実際、0.5K まで磁気秩序が観測されていない。これらの化合物の磁性モデルを構築するには、まず分子内磁気相互作用と分子間相互作用を分離して求める必要がある。本研究では、4 種類の化合物について溶液状態の磁化測定を行い、分子間磁気相互作用を見積もった。さらに結晶状態の磁化測定と比較することで、分子間相互作用について考察した。

3. 研究成果

パルス磁石と ³He 冷凍機を組み合わせた磁化測定システムを用いて、結晶および溶液の磁化測定を行った。溶液の測定には、直径 2 mm の肉薄硝子キャピラリーに試料溶液を封管したものをを用いた。TNN 結晶および 13%, 4%, 1% 溶液について、微分磁化の磁場依存性を測定した。極大値をとる磁場の値は、固体で 10.5T、13% 溶液では 8.5T、4% 溶液では 7T と小さくなり、1% 溶液は 4% 溶液と同じ結果を与えた。このことから 4% 溶液で十分希釈されていることが分かり、また分子内磁気相互作用を $2J/k_B = -6.0K$ と見積もることができた。他の 3 種類の化合物についても同様に 4% 溶液の磁化測定を行い、分子内磁気相互作用を TIM: $2J/k_B = -1.2K$ 、BIM: $2J/k_B = -2.4K$ 、 $2\alpha J/k_B = -1.2K$ 、BNN: $2J/k_B = -2.1K$ 、 $2\alpha J/k_B = -5.1K$ と見積もった。

4. まとめ

反強磁性三角格子磁性体について、溶液および結晶状態の磁化測定を行った。溶液の磁化測定から、分子内磁気相互作用を同定することができた。結晶と溶液の測定結果を比較し、平均場近似を用いて解析すると、分子間相互作用の和に相当する平均場係数は、三次元的な結晶構造をとる TNN が -1.6emu/mol であるのに対し、二次元的な TIM のそれは -0.7emu/mol と小さいことが明らかとなった。今後、次元性の違いがフラストレートした基底状態にどのように反映されるのか、引き続き詳しい実験を行ってゆく予定である。

特異な幾何構造をもつ量子スピクラスタの磁気構造の研究

筑波大学・数理物質科学研究科・大塩寛紀

東北大学・金属材料研究所・野尻浩之、筑波大学・数理物質科学研究科・二瓶雅之、志賀拓也、星野哲久、三ツ元清孝、桜庭孝仁、武尾まゆみ

1. はじめに

多数の常磁性金属イオンからなる量子スピン多核クラスターの磁気的性質は、金属イオンの種類やスピンの幾何学的な配列、金属イオン間の異方的な磁気的相互作用に大きく影響を受ける。例えば、偶数個の金属イオンからなる偶数員環状クラスターのスピン配列はシンプルなアップ・ダウンスピンで理解することが可能であるのに対して、奇数員環状クラスターにおいては、スピンのフラストレーションに基づく特異なスピン状態が現れる。すなわち、奇数員環リングクラスターやキラルクラスター、次元らせん型錯体の量子的な振る舞いを詳細に検討し、幾何構造との相関を論理的に明らかにすることで、対称性の破れに基づく新たな量子物性を見出すことが可能となる。本研究では、無機化合物では実現不可能な幾何構造制御により、特異なスピン配列をもつ新しい量子スピクラスタ系の創出とその系統的基礎研究を目的としている。

2. 研究経過

我々は量子スピン金属多核クラスターの合理的合成法を確立し、リングやスクエア、キューブなどの特異な幾何構造をもつナノサイズのスピクラスタや異核金属多核クラスターを合成してきた (H. Oshio et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 608-620, accounts)。さらに、これまでの野尻浩之担当教授との共同研究により、Mn(III,II)混合原子価7核錯体における量子スピントネル現象の制御 (H. Oshio et al, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 8445-8453, cover picture) や、マンガン酸化物コアをもつMnCu₂₀核錯体の強磁場下での磁気的振る舞いについて明らかにした (H. Oshio et al, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3810-3812.)。一方、現在の量子スピン系に関する研究の多くは、対称心をもつ物質系に関する研究が殆どであり、奇数個の金属イオンからなる環状化合物やキラルな構造をもつ量子スピクラスタに関する研究例は少ない。これらの物質系において期待される対称性の破れに起因する新しい物性を開拓するには、クラスター分子の幾何構造の精密制御を可能とする合理的クラスター分子合成法の確立と新しい系の創出、さらにその系統的基礎研究が重要である。本研究では、対称心をもたない金属イオンの配列をもつ量子スピクラスタとして、奇数個の金属イオンからなる環状金属多核クラスターに焦点を絞り、キラルなスピン配列に起因する新規な物理的性質の探求を目的とした。具体的には、以下の点について検討を行った。

- 1) HF-ESR 測定による奇数員環状クラスター[V^{IV}₇]の磁気構造の検討
- 2) パルス磁化測定による環状 Cu(II)三核錯体の磁化挙動の解明

3. 研究成果

1) HF-ESR 測定による奇数員環状クラスター[V^{IV}₇]の磁気構造の検討

【実験】

β -シクロデキストリン(1)と硫酸オキソバナジウム(IV)を強塩基性水溶液中で反応させることにより、青色柱状結晶として Na₇[VO₇Na₇(β -CDH₋₁₄)₂] \cdot 76H₂O (2)を得た。また、再結晶条件を変えることで異なるパッキングをもつ七核錯体 Na₇[VO₇Na₇(β -CDH₋₁₄)₂] \cdot 49H₂O (2')を青色板状結晶として得た。錯体 2 および 2'の HF-ESR 測定により g 値を見積もった。共鳴周波数は 95 - 190 GHz をもちい、1.8、4.2 K で測定を行った。測定には単結晶試料を用い、七核リングに対して平行、および垂直に磁場を印加して測定を行った。

【考察】

錯体 2 の構造を図 1 に示す。2 および 2'は、七つの V(IV)イオンがアルコキシ基およびナトリウムイオンに架橋されることで環状七核コア構造をもち、環状構造の上下から配位子 1 が挟み込むことでコア構造を安定化している。分子間は多数の水分子によって隔てられており、環状七核コアはお互いに磁気的に孤立している。単結晶を用いた 40 mK における磁化測定の結果、磁化曲線は三段階のステップを示した。これらのステップは、ゼーマン分裂による $S = 1/2 \rightarrow S = 3/2 \rightarrow S = 5/2$ の基底状態のクロスオーバーに対応する。各クロスオーバー

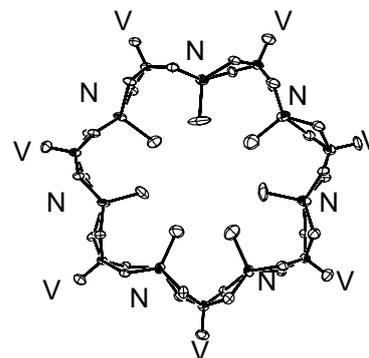


図 1. 錯体 2 のコア構造

の磁場は主に、V(IV)イオン間の磁氣的相互作用と g 値に依存している。そこで、多段階磁化挙動の機構を解明するために、HF-ESR 測定による g 値の決定を行った。測定結果を図 2 に示す。その結果、**2** および **2'** は共に、4.6 T 付近に V(IV)イオン ($I = 7/2$) に対応するブロードな共鳴吸収が観測された。共鳴磁場は温度に依存しなかったことから、1.8 K 以上で V(IV)イオンは常磁性的にふるまっているものと考えられる。共鳴磁場の周波数依存(図 3)から、**2** および $2'$ の g 値はそれぞれ、1.973 および 1.975 と見積もられた。得られた g 値をもとに、現在極低温での磁化挙動について理論解析を行っている。

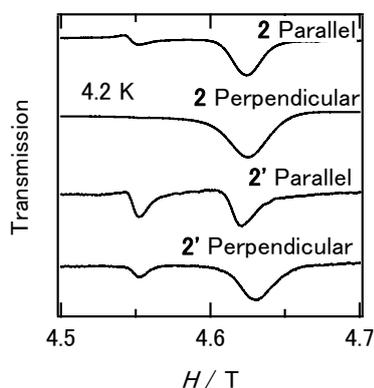


図 2. 錯体 **2**、**2'** の HF-ESR スペクトル

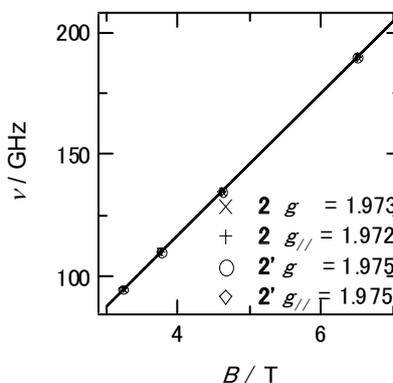


図 3. 共鳴磁場の周波数依存

2) パルス磁化測定による環状 Cu(II)三核錯体の磁化挙動の解明

【実験】

二座架橋配位子(L)と硝酸銅および硝酸亜鉛との反応により、Cu₆Zn 七核錯体[Cu₆ZnL₆(H₂O)₂](NO₃)₂·6H₂O (**3**) を褐色柱状結晶として得た。錯体 **3** の磁化挙動を明らかにするために、パルス磁化測定を行った。測定は 0.5 K で行い、20 T まで磁場を印加した。

【考察】

錯体 **2** において、三つの Cu(II)イオンは二座配位子 L によって架橋されることで、環状三核ユニットを形成し、さらに、Zn(II)イオンによって二量体を形成している(図 4)。Cu(II)イオン間に反強磁性的相互作用($J = -3.5 \text{ cm}^{-1}$)が働くことで三核ユニットのスピンはフラステレートし、その結果、三核ユニットは $S = 1/2$ のスピ数量子数をもつ。また、三核ユニットは反磁性 Zn(II)イオンで架橋されていることから、ユニット間の磁氣的相互作用は非常に弱いものと考えられる。極低温におけるパルス磁化測定の結果(図 5)、錯体 **3** は二段階の磁化挙動を示した。これは、二つの三核ユニットが同じ磁場で二段階で磁化されたことによると考えられる(図 6)。低磁場域では、二つの三核ユニット($S = 1/2$)の磁化が観測され、さらに高磁場域では、二つの三核ユニットのスピンスピンが同時にフリップすることで大きな磁化の立ち上がりを示すものと考えられる。ここで、磁化の立ち上がり比較的緩やかなのは、三核ユニット間の弱い磁氣的相互作用に起因すると考えられる。今後、様々な常磁性イオンで架橋された環状三核錯体二量体について検討をおこなうことでフラストレート系の集積効果について明らかにすることができれば、スピントラップのモデル系への発展などが期待される。

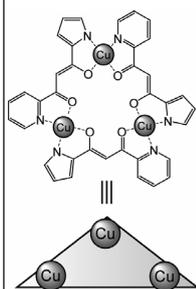


図 4. 錯体 **3** の模式図

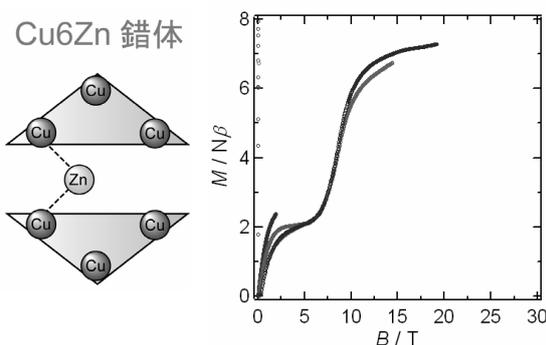


図 5. 錯体 **3** の磁化挙動

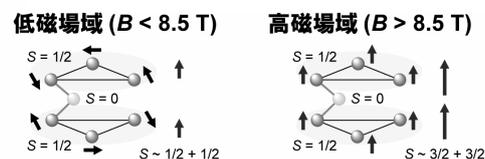


図 6. 錯体 **3** の磁化機構

4. まとめ

本研究では、対称心をもたない奇数個の金属イオンからなる環状金属多核クラスターの合成とそれらの磁気構造の研究を目的とし、V(IV)環状七核錯体および Zn(II)架橋環状 Cu(II)三核錯体二量体について検討を行った。V(IV)環状七核錯体については、多段階磁化挙動の解明のために HF-ESR 測定により g 値を決定した。また、Cu(II)三核錯体二量体においては、特異な二段階磁化挙動の観測に成功した。

スピナノチューブの量子相転移に関する研究

原子力機構・SPring-8 坂井徹

東北大・金研 野尻浩之

1. はじめに

N本の反強磁性量子スピン鎖を鎖間方向にも反強磁性交換相互作用で結合した系をスピンラダーと呼ぶが、これをさらに鎖間方向に周期的につないだ系をスピントューブと呼ぶ。そのうち最も量子効果とフラストレーションの強い3本鎖スピントューブは、ギャップレスの3本鎖スピンラダーと違って、強いフラストレーションに起因したスピングャップを持つことが知られている。

本研究においては、このスピングャップに関する量子相転移、及び磁場誘起現象に焦点を絞り、計算科学的手法と理論的手法を駆使して、スピントューブが引き起こす新奇な量子現象を探索するとともに、その実験的検証を目指した。

2. 研究経過

まず平成20年4月に坂井が金研・野尻研究室を訪問し、具体的に合成されたスピナノチューブの結晶構造や、それまでに行われた強磁場磁化測定などの実験データから推定された物理的パラメータなどについて、合成したメンバーと打ち合わせを行うと同時に、数値的厳密対角化と密度行列繰り込み群による格子ひずみに対するスピングャップ形成・消失の量子相転移の解析について報告を行った。また、6月にも坂井が訪問し、比熱測定や磁化測定の進捗状況について打ち合わせを行い、今後の数値シミュレーションによるデータ解析や、元素置換などによるより新しい性質の探索のための打ち合わせを行った。さらに、12月にも坂井が訪問し、磁場中比熱測定による実験的相図について、その解釈を議論した。

2. 研究成果

理想的な3本鎖スピントューブに対する、数値的厳密対角化と密度行列繰り込み群を用いた大規模数値シミュレーションにより、チューブ断面が正三角形の場合には、カイラル対称性に起因したスピングャップが開いているが、この断面が歪んで二等辺三角形になると、急激にこのギャップが小さくなって消失する量子相転移が起きることが、理論的に示された。一方、これとは少しトポロジーの違う3本鎖スピントューブが実際に合成されているが、その物質に対応した理論模型に対する密度行列繰り込み群による数値シミュレーションによると、この系にはスピングャップは存在しないが、磁場によってスピン波速度が急激に変るクロスオーバー現象が起きることが、実験・理論両面から示された。

4. まとめ

スーパーコンピュータによる大規模数値シミュレーションを用いて、理想的な3本鎖スピナノチューブの理論解析を行い、格子ひずみを加えた場合のスピングャップ形成・消失の量子相転移を理論的に予測し、詳細な相図を描くことに成功した。しかし、すでに合成されているスピナノチューブ物質は、磁場によって誘起される、スピン波速度の変るクロスオーバー現象が発見されたが、スピングャップ形成の条件を満たしておらず、スピングャップを持つスピナノチューブはまだ発見されていない。そこで、本研究により明らかとなった、スピングャップ形成に必要なパラメータの条件を満たす新物質を合成し、強磁場・高圧・元素置換などによってスピングャップ形成・消失量子相転移を検証することを目指す予定である。なお、これまでのスピナノチューブの研究成果を広く公表するため、坂井と野尻が中心となり、平成21年3月の日本物理学会における領域3, 8, 11合同のシンポジウムを開催した。

5. 発表（投稿）論文

“Quantum phase transitions of the asymmetric three-leg spin tube”, T. Sakai, M. Sato, K. Okunishi, Y. Otsuka, K. Okamoto and C. Itoi, Phys. Rev. B 78 (2008) 184415-1-11.

磁性ナノ粒子の走査プローブ顕微鏡による構造評価と局所磁気伝導

大阪教育大学・教育学部・川越 毅

東北大学・金属材料研究所・水口将輝、三谷誠司*、高梨弘毅
(*現 物質材料研究機構)

1. はじめに

これまでのスピン依存伝導・スピン流の研究は薄膜試料を微細加工し(サブ)ミクロン領域の観測が主流であるが、強磁性探針を用いたスピン偏極 STM の手法を用いることにより、1) ナノ構造(原子配置)、磁気構造、スピン偏極表面状態が同時にかつナノ領域(原子レベル)で調べられる 2) 理想的な真空バリアを介しての電流注入磁化反転の観測などのスピン依存伝導の実験もナノ領域以下の局所領域で行うことができる。ナノ粒子の磁気伝導現象の解明やその素子応用化には、構造の精密評価、粒子1個1個の伝導特性の測定が重要であると考えられており、強磁性探針を用いたスピン偏極 STM は、有力な手法と考えられる。

昨年度より $L_{10}FePt(001)$ 規則合金薄膜に研究対象をしぼり共同研究を行っている。また高梨教授グループにより Au/FePt 系で巨大スピンホール効果の観測など多くの興味深い成果が得られている系である。しかし、その表面構造や電子状態などに関する詳細な研究がほとんどなされていない。

2. 研究経過

昨年度は、 $FePt(001)$ 規則合金薄膜のスピン依存伝導の詳細を調べる第一段階として、清浄表面の評価を STM 観察・Auger 電子分光(AES)によって調べた。具体的には東北大金研で作製した $L_{10}FePt(001)$ 規則合金薄膜に Pt 保護膜(2nm)をつけ大阪教育大学へ送り、Ar イオンエッチングと 300-500°C の熱処理によって清浄表面の作製を試みた。Ar⁺エッチングの条件や熱処理を適切に選ぶことで、清浄表面の作製が可能なことを確認している。本年度も同様な手法に $FePt(001)$ 薄膜は、東北大金研設置の超高真空スパッタ装置を用いて行った。 $MgO(001)$ 単結晶基板の上に薄膜組成が $Pt_{58}Fe_{42}$ になるように同時スパッタ、基板温度 650°C で作製することにより、 L_{10} 規則合金薄膜(100nm)を作製し、RHEED によってエピタキシャル成長と清浄表面を確認後、Pt 保護膜を用いずに大気中に試料をとりだした。大阪教育大学に設置されている超高真空 MBE/STM 装置($<5 \times 10^{-11}$ Torr)をもちいて清浄表面を作製後、STM 観察・Auger 電子分光(AES)測定を行った。清浄表面作製法は昨年度本研究のために整備したイオンガンを用い最適化した条件: Ar 圧 1×10^{-5} Torr で 20 分エッチング後、450°C のアニールを超高真空下($<1 \times 10^{-10}$ Torr)で 20 分行う。このプロセスの 2 回以上繰り返しによって清浄表面を作製した。

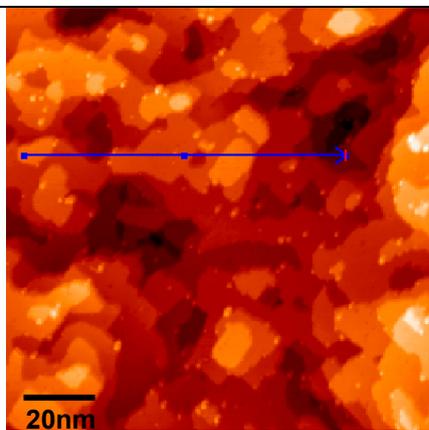
昨年度までの共同研究で 400°C 以上のアニールによって原子レベルで平坦なテラスが形成され、その試料のラインプロファイルから単原子層の高さを調べた結果、2つの異なる高さ: $2.10(\pm 0.15)$ Å、 $1.70(\pm 0.15)$ Å の 2 種類が観測され、両者の和は 3.80 Å であり、この値は $FePt L_{10}$ 規則相の c 軸格子定数と一致することを報告した。本年度は成長条件を改善することにより、さらに試料の清浄度と平坦性を向上を目指し、昨年度見出した2つの異なる原子層高さの起源を探るために、STMを用いたバリアハイト(仕事関数)像の測定を試みた。

STM/AES 観察は超高真空下($<5 \times 10^{-11}$ Torr)・室温で、W 探針を用いて定電流モードで行った。バリアハイト(BH)像は STM 観察時にピエゾ素子に変調電圧を重畳させることにより 探針・試料間距離 Z を変調させたときの($f=3kHz$, $dZ=0.3$ Å)トンネル電流をロックインアンプで検出して得られる dI/dZ 像から次式により求めた。

$$\Phi(eV) = 0.95 \left(\frac{d \ln I}{dZ(\text{Å})} \right)^2$$

3. 研究成果

図1にAr⁺エッチング、450°Cアニールの繰り返し後の試料表面の STM 像を示す。原子レベルで平坦なテラスが形成されており、そのテラス幅は 10~30nm である。ラインプロファイルから単原子層の高さを調べた結果、昨年度と同様に A: $2.10(\pm 0.15)$ Å、B: $1.90(\pm 0.15)$ Å の 2 種類が確認できた。



昨年度までの試料にくらべ、MgO バッファ層を成長後に FePt(001) 薄膜を基板温度 650°C で同時スパッタにより作製することで、平坦性が向上した。AES で試料清浄度を確認したところ、ほぼ検出感度程度の 3% 程度の C が在留しているのみであることも確認している。

異なる2種類の原子層ステップの起源として、最表面が Fe 層または Pt 層であることが考えられる。このため STM を用いて最表面の元素識別が可能な BH 像の観察も行なった。図2には同時に観測した形状像と dI/dZ (BH) 像をそれぞれ示す。ステップ近傍には強い dI/dZ のコントラストが観測されているが、これは(単)原子ステップによってトンネル電流が変化することによって発生する測定時の Artifact であって、本質的なシグナルではない。図2からも分かるように平坦なテラス上にも2つの異なるシグナルが観測されていることが分かる。同時に観測した dI/dZ 、電流像を解析することにより、BH を計算することができる。

図2(b)のA、Bの領域でそれぞれBH(仕事関数)の大きさは 3.5 ± 0.2 , 3.0 ± 0.2 eV であった。これらはラインプロファイルから2つの異なる単原子層の高さが観測されていることと相関していると考えられるが、現在これらの解釈を検討しているとともに、今後はこれらを明瞭に検証する実験を計画している。

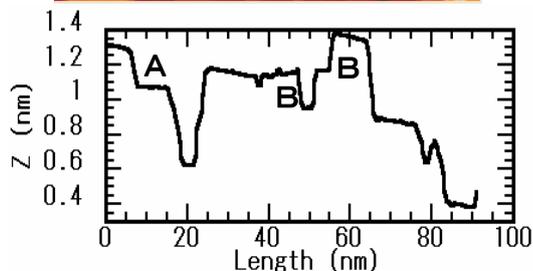


図1 FePt(001)薄膜のSTM像とラインプロファイル

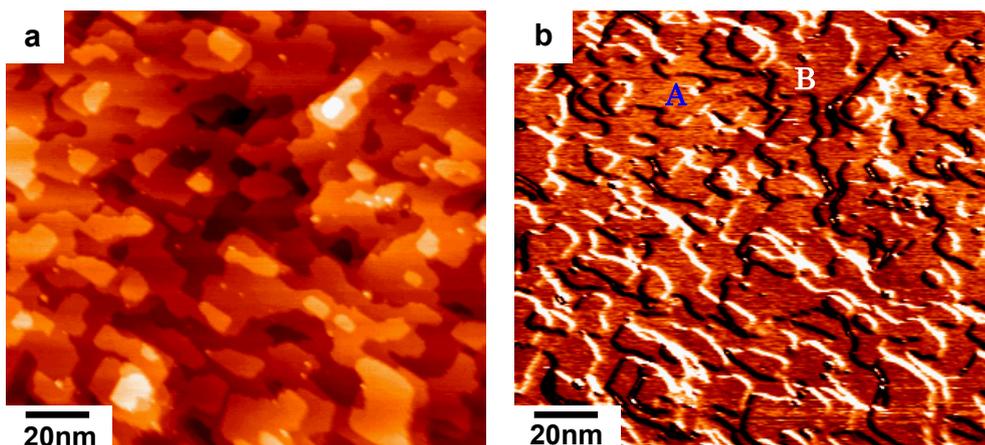


図2 FePt(001)薄膜のSTM形状像(a)と dI/dZ (バリアハイト)像(b)

4. まとめ

昨年度から継続して東北大金研において超高真空スパッタ装置を用いて作製した L_{10} FePt(001)規則合金薄膜を研究対象として、大阪教育大学において、Ar イオンエッチングと熱処理の繰り返しによって清浄表面の作製を試作成しSTM/BHの観察を行なった。 L_{10} FePt(001)規則合金薄膜の成長温度や Ar イオンエッチング条件や熱処理条件を最適化することにより、昨年度にくらべより平坦性と不純物の表面偏析を抑制した高品位の L_{10} FePt(001)規則合金薄膜の清浄表面作製が可能となった。STMを用いた明瞭なバリアハイト像の測定に成功し、2つの異なるバリアハイトが存在することを見出した。この実験結果は、ラインプロファイルから2つの異なる単原子層の高さが観測されていることと密接に相関していると考えられる。

ナノ構造(原子配置)、磁気構造、スピン偏極表面状態の相関をナノスケール以下の空間分解能で明らかにすることを旨とする。さらに真空バリアを介しての電流注入磁化反転の観測などのスピン依存伝導の実験ができることを期待している。

磁性金属ナノ構造におけるスピン依存伝導の研究

産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・今村裕志
物質・材料研究機構・磁性材料センター・三谷誠司
東北大学・金属材料研究所・高梨弘毅

1. はじめに

近年、磁性金属ナノ構造における興味深いスピン依存伝導効果が見出されており、そのいくつかは磁気ヘッドや磁気ランダムアクセスメモリへの応用も検討されている。機能特性の改善や新しい効果の探索には、物理的理解が不可欠であるが、ナノ構造体におけるスピン依存伝導ではその構造を正確に取り入れた理論が必要となることが少なくない。本研究では、金属ナノ構造におけるスピンホール効果、膜面垂直電流巨大磁気抵抗効果 (CPP-GMR)、ポイントコンタクトにおけるアンドレーフ反射、ナノ粒子におけるスピン緩和時間の増大現象などに関して、ナノ構造の果たす役割を良く検討し、理論と実験の両面からの研究を行った。

2. 研究経過

上記研究テーマの中で、特にアンドレーフ反射とスピンホール効果に関して進展があった。アンドレーフ反射は強磁性金属・合金のスピン分極率を評価する手法として重要性が認識されているが、規則合金ではポイントコンタクトの形成時に規則構造の乱れを生じる可能性があり、その回避手法を検討した。理論構築は今村が行い、薄膜試料の作製は三谷が金属材料研究所にて行った。アンドレーフ反射の測定については、物質・材料研究機構・磁性材料グループ (ラジヤニカンス研究員、宝野フェロー) の協力を得た。

3. 研究成果

アンドレーフ反射に関しては、スピン分極率を評価したい強磁性金属の上に Au, Ag などの非磁性金属のキャップ層を付与することが有効であることが分かった。強磁性金属の上に数ナノメートルから数ミクロンの常磁性キャップ層を配置した構造に対して超伝導体のコンタクトを設け、そのコンダクタンスを計算した結果、キャップ層の厚みが数ナノメートルと薄いときにはキャップ層がコンダクタンスに及ぼす効果はなく、強磁性金属の表面を保護したままでスピン分極率を評価できることが分かった。一方、キャップ層厚が数ミクロン程度になった場合には、キャップ層内での電子の干渉効果が現れ、コンダクタンスが印加電圧に対して振動することが見出された。その振動周期は強磁性体の交換分裂の大きさの平方根に比例しており (3次元系の場合)、振動周期から強磁性体内のスピン分極についての情報を得ることが出来ることも分かった。常磁性金属キャップ層を付与することは、一見問題を複雑化しているように見えるが、CPP-GMR の非磁性スペーサー層を挟んだ3層構造と類似しており、高スピン分極を有するホイスラー合金の CPP-GMR 等の理解に有用であると考えられる。

アンドレーフ反射の実験に関しては、Fe 単結晶膜上に数ナノメートルの厚さの Au キャップを配した試料をスパッタ法で作製し、4.2 K におけるコンダクタンスを測定した。その結果、Au キャップ層の有無にかかわらず、誤差範囲内で同一のスピン分極率が得られた。理論が正しいことを示す結果である。

スピンホール効果に関しては、Au の巨大スピンホール効果に及ぼすナノ構造の効果に注目した。実験では、ホールバーに厚み数十ナノメートルの Au 薄膜を用いており、測定結果から見積もられた Au のスピンホール角には膜厚依存性が存在している。ホール角の膜厚依存性を精度良く求めることの実験的検討、表面散乱がスピンホール効果にどのように寄与し得るかについての理論的検討を進めた。

4. まとめ

アンドレーフ反射による強磁性体のスピン分極率の評価方法および Au の巨大スピンホール効果に及ぼすナノ構造の効果などについて研究をすすめた。強磁性体上に常磁性金属キャップ層を配した場合のアンドレーフ反射について、理論と実験の両面において一定の成果を得た。

メスバウアー分光による新規高磁気異方性材料の局所磁気構造の解析

研究代表者名

名古屋工業大学・大学院工学研究科・壬生 攻

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・水口将輝, 三谷誠司, 高梨弘毅

1. はじめに

次世代の超高密度磁気記録媒体や微小バイアスマグネットなどの材料として、大きな磁気異方性を有する硬質磁性薄膜の開発が必要になっている。種々の硬質磁性材料の中でも $L1_0$ 構造を有する FePt 合金は、磁気異方性が特に大きいことに加えて耐食性にも優れ、有用な材料であることが知られている。しかしながら、硬質磁気特性の発現のために結晶構造の規則化が不可欠で一般に 500 °C 以上の温度での熱処理が必要とされること、材料の Pt が比較的高価なことなどが実用上の問題点として挙げられている。本研究は、原子層制御の交互真空蒸着法を用いて $L1_0$ 構造を有する新規合金薄膜を作製し、メスバウアー分光を通じてその局所的な結晶構造や磁性を評価することにより、高い熱処理温度を必要とせず、また比較的安価な材料からなる高磁気異方性薄膜材料の開発を推進しようとするものである。東北大学・高梨研究室におけるこれまでの研究により、原子層制御交互真空蒸着法を用いると超徐冷環境の隕鉄中などにしかみられない $L1_0$ 型 FeNi 合金の薄膜を作製することが可能であり、しかもこの材料が高い磁気異方性を有することが示されている。しかしながら、磁気特性と合金規則度など局所結晶構造との関係が十分明確になっていないのが現状である。そこで、名古屋工業大学・壬生研究室での ^{57}Fe メスバウアー分光測定によって得られる局所結晶構造や局所磁性に関する情報を有機的に活用し、高機能材料の効果的な開発を推進していく。

2. 研究経過

共同研究初年度の平成 20 年度は、高梨研究室におけるこれまでの実験データの詳細な検討と今後の共同研究の進め方に関する打ち合わせを行うとともに、高梨研究室で作製された FeNi 薄膜の初期的なメスバウアー分光測定および壬生研究室における $L1_0$ 型 FeNi 薄膜試料作製のための予備実験を行った。

FeNi 薄膜試料の作製には、原子層制御の交互真空蒸着法を用いた。MgO(001) 基板の上に適切な緩衝層を成長させ、その上に Fe 1 原子層 (1 ML) および Ni 1 原子層 (1 ML) を交互に積層させる。磁気異方性と直結する結晶配向性や結晶規則度の向上のため、緩衝層と基板温度の選択が鍵となる。初期的メスバウアー分光測定は、高梨研究室で作製された MgO(001)/Fe(1 nm)/Au(20 nm)/Cu(50 nm) 上に基板温度 240 °C あるいは 460 °C で Fe 1 ML/Ni 1 ML を 50 回繰り返し積層した試料を対象とした。これらの試料では、Fe と Ni の X 線散乱振幅が近いことなどの理由により、通常の X 線回折実験では $L1_0$ 規則性を示す FeNi(001) 回折ピークが観測されるに至っていないが、磁気異方性の測定結果から、基板温度 240 °C で作製したものは規則構造に、460 °C のものは不規則構造になっていると考えられる。

メスバウアー測定に際しては、単結晶基板上に堆積された微量の Fe に対応するため、いわゆる散乱配置の内部転換電子メスバウアー分光法を用いた。線源から放出されるガンマ線を試料に照射し、試料中の ^{57}Fe 原子核による吸収スペクトルを内部転換電子を通じて検出することにより、人工的に作製された FeNi 合金試料の局所的な結晶構造や電子状態や磁性に関する情報を得た。ガンマ線源には放射能約 40 mCi (1480 MBq) の ^{57}Co 密封線源を用いた。測定温度はこれまでのところ室温のみである。

上記の試料においては Fe の総厚は 10 nm 程度であり、後に述べるように、解析可能な S/N 比を得るのに 1 週間程度のデータ積算時間を要する。従って、より詳細なスペクトル解析のためには、将来的に ^{57}Fe を自然 Fe 中の ^{57}Fe の 3 ~ 5 倍程度まで濃縮した試料を作製することが望まれる。このため、 ^{57}Fe を濃縮した Fe 薄膜蒸着の実績がある壬生研究室においても、原子層制御交互真空蒸着法を用いた $L1_0$ 型 FeNi 薄膜試料作製に向けての予備実験を行った。

3. 研究成果

これまでに高梨研究室で作製された FeNi 薄膜の中で、最も高い磁気異方性定数を示したものは、MgO(001)/Fe/Pt/Ni 上に基板温度 240 °C で蒸着した長距離規則度 0.6 ± 0.2 の試料で、その値は 6.3×10^6 erg/cm³ であったが、今回メスバウアー測定対象とした MgO(001)/Fe(1 nm)/Au(20 nm)/Cu(50 nm) 上に基板温度 240 °C で蒸着した FeNi 薄膜の磁気異方性定数は 4.8×10^6 erg/cm³ 程度であった。この試料および 460 °C で蒸着した磁気異方性定数が小さい同一組成の試料のメスバウアースペクトルを測定した。微少な Fe 量のため吸収ピーク検出効率は 0.3% と低かったが、1 週間程度の測定で解析可能なスペクトルが得られた。両者のスペクトルを比較したところ、規則度が比較的高いと予想される試料のメスバウアースペクトルも、隕鉄中の L1₀ 型構造のスペクトルとして報告されているものより不規則相のスペクトルとして報告されているものに近くなっており、測定した 2 つの試料の局所構造がそれほど違わないことを示唆する結果が得られた。

一方、壬生研究室における試料作製に関しては、FeNi 薄膜成長のための Ni 緩衝層の成長条件の最適化が進み、今後の L1₀ 型 FeNi 薄膜作製への足がかりが得られた。

4. まとめ

平成 20 年度に行った初期的メスバウアー分光測定により得られた結果は下記の通りである。

(1) Fe 1 原子層、Ni 1 原子層を 50 回積層した試料に対し、約 7 日間の測定で解析可能なスペクトルが得られた。数日の測定時間でより精度の高い解析に耐えうるスペクトルを得るには、積層回数の増大または濃縮 ⁵⁷Fe の利用が必要となることが明らかになった。

(2) 規則度が比較的高いと予想される試料のメスバウアースペクトルも、隕鉄中の L1₀ 型構造のスペクトルとして報告されているものより不規則相のスペクトルとして報告されているものに近くなった。従って試料作製条件の最適化を進め、局所構造を隕鉄中ものに近づけることにより、より高い磁気異方性の発現が期待できる。

π 電子系分子を用いた電子素子・スピン素子の創成と高機能化

研究代表者名

大阪大学・大学院基礎工学研究科・白石誠司

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・竹延大志

1. はじめに

当研究課題遂行に際し、代表者(白石)と対応教員(竹延)は2001年以来共同研究を行い、これまでに単層カーボンナノチューブ(SWNT)内部空間への有機分子内包によるSWNTの極性制御の成功(Nature Mat. 2, 633(2003)), SWNT薄膜をFETのチャネルに用いた新奇高性能FETの開発(Chem. Phys. Lett. 394, 110(2004))など数多くの業績を上げること成功してきた。さらに過去3年間にSWNT薄膜FETの特性向上・SWNTスピン素子の創成・その他分子を用いた素子の創出を目標に掲げ共同研究をおこなってきた。また最近では対応教員をリーダーとするNEDO-Pjにおいてインクジェット法による透明薄膜SWNT-FETの創成(新聞報道など)に成功するなど緊密なコラボレーションによる優れた成果を挙げている。一方代表者は対応教員も研究対象としているC60やrubreneといった分子を用いたスピン素子を創成し、分子を介することでエンハンスされた大きな磁気抵抗比の観測や、室温における信頼性あるスピン依存伝導の観測など先駆的な業績を挙げ、特に昨年度に達成したグラフェンへの室温スピン注入の成功は大きなインパクトを有する成果として注目を集めてきた。

そこで本研究課題では①インクジェット法によるSWNT-FETの透明・フレキシブル化及び実用への更なる発展と論理回路の創出、②グラフェンへのスピン注入の観測に非常に強力なツールであったスピントロニクス測定技術をベースにしたrubrene単結晶へのスピン注入に基づく新機能素子の創出、及びスピン依存伝導現象における物性の理解、の2点を目標として1年間の共同研究を継続した。

2. 研究経過

① インクジェット法によるSWNT-FETの透明・フレキシブル化及び実用への発展と、論理回路の試作

主テーマであるinverterやNANDなどくみ上げていくエンジニアリング的な部分に注力し、inverter機能としては世界最高の値を報告するとともに、インクジェット法による透明フレキシブルトランジスタの試作を行なった。また、SWNTに類似した材料系として非常に注目されている単層グラフェンを用いたFETの試作と動作特性の解明を行った。

② rubreneなど π 電子系分子を用いた新奇スピン素子の評価と新機能の創出

特にrubrene分子を共同研究のキーマテリアルとし、分子/電極界面の接合問題を検討しながらrubrene分子を介したスピン依存伝導現象の背景にある学理、巨大磁気抵抗効果の起源などを伝導特性評価・ ^{59}Co -NMR spin echo法など多角的なアプローチにより解明した。また、未発表ながらCo/rubrene単結晶/Au接合において発現するダイオード特性を基礎に熱電子放出モデルを用いたCo/rubrene界面接合について検討を行った。

3. 研究成果

上記①に関しては、論理回路の試作・グラフェントランジスタの基礎物性検討・インクジェット法による透明フレキシブルSWNT-FETの創成について論文3件の発表を行った。インクジェット法によるSWNT-FETの創成に関しては世界をリードできるレベルであり、また論理回路動作特性は発表時では世界最高のパフォーマンスを示すことができた。また、上記②に関しては解説記事3件、NMR法によるCo/rubrene界面におけるスピン偏極率の増大効果の発見に関する論文1件を発表できた。この増大効果は理論的には予想されていたものの実験的に証明されたのは初めてのことであり、分子スピントロニクスのポテンシャルの高さを証明できたものとして高く評価されている。

4. まとめ

1年間の共同研究によりきわめてハイレベルの研究成果を挙げることができ、成功裏に共同研究を遂行することができた。

研究課題名

メタ磁性型機能性化合物の回転電極法による球状化と組織制御

研究代表者名

東北大学・大学院工学研究科・藤田麻哉

研究分担者名

東北大学・大学院工学研究科・藤枝 俊、矢子ひとみ

1. はじめに

代表者のグループでは、遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる特異な磁場誘起相転移現象を示す 3d 遷移金属間化合物について、転移に伴う物性変化を工学的に応用する指針を検討してきた。 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物は $T_C=200$ K 近傍においてメタ磁性転移に由来する巨大磁気熱量効果および巨大磁気体積効果を示す。本系への水素化によりこれらの物性的特徴を室温近傍で発現させることが可能なため、本系は、例えばフロン不要な次世代高効率冷凍である室温磁気冷凍への応用が注目されている。また、磁気体積効果を応用すれば、新規な圧力センサーや磁歪デバイスに応用することも可能である。これらの諸特性を実際に工学的に応用するためには、基礎物性の制御のみならず、各種デバイスに組み込むための形状制御が必要となる。磁気冷凍を例に挙げると、材料特性としての磁気熱量変化に加え、冷凍機内での熱交換や熱逆流防止など、実用上の効率に関わる要素は、材料形状が強く支配する。そこで、これらの諸特性を保持して、応用上有利な形状加工を施す技術開発は本材料の機能性を社会に役立てる上で極めて重要である。本研究では、回転電極法に注目し、熱交換特性や反磁場考慮の上で有利な形状である球状加工の可能性と、球状化後の物性特性を左右する金属組織制御について検討を行った。

2. 研究経過

回転電極法においては、目的材料を消耗電極としてプラズマ放電し、先端部が溶解した電極を高速回転することで溶湯を飛散させ、自由回転中に目的材球滴が凝固することを利用して球形金属材を成形する。プラズマ回転電極プロセス (PREP) には金研・千葉研究室所有の装置を利用した。この場合、電極はコレット保持により高速回転するため、直径を $\Phi 20\sim 30\text{mm}$ とし、コレット保持部からプラズマ可動長を十分得るためには最低 250mm 程度の長さが必要となる。そこで、高周波溶解—鑄造により電極母材を作製するため、銅製の鑄型作製から開始した。また、得られた母材には、半径方向に偏心があると PREP 中に危険を伴うため、旋盤加工性を吟味した。最終的に得られた電極を用い、PREP を実施し、得られた試料の組織観察および磁化測定を行った。

3. 研究成果

i) PREP 用電極作製

Cu 鑄型を用い高周波溶解—鑄造により得られた母材を、さらに旋盤加工により成形した La-Fe-Si 合金電極の様子を図 1 に示す。電極母材の仕込み組成としては、最終目的化合物である $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ の組成を基準とし、溶解過程に La が選択的に蒸散することを考慮して、化学両論組成に 0.2% 程度の La 過剰分を加えた。本組成域においては、溶解凝固が非平衡に進展すると、化合物単相ではなく、状態図上にタイ・ラインで結ばれる LaFeSi (等比) 化合物および α -Fe(Si) 合金に 2 相分離した状態が得られる。このため、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物単相に比べ、ある程度の韌性/延性が得られるため、旋盤による正確な円柱加工が可能であることが確認できた。また、このように長いスペースへの鑄込みに際しても、本組成の La-Fe-Si 溶湯は十分な湯流れを示し、加工後の表面を見ても、極端な引巣穴などは存在しない。従って、本 3 元系において、ある程度の長さの PREP 用の電極を得ることに大きな問題は存在しない。

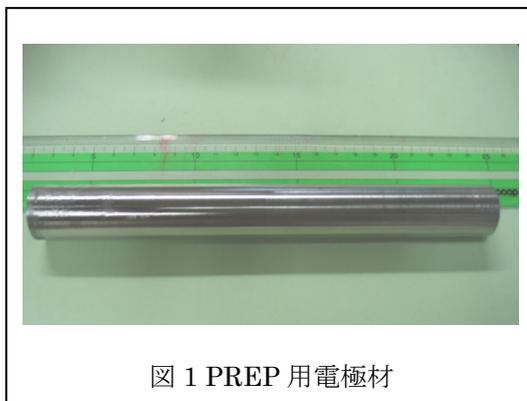


図 1 PREP 用電極材

ii) PREP による球状試料作製

前節の手法により得られた電極を、PREP 装置内に設置し球状試料作製を試みた。なお、今回の回転数は 9000rpm とし、雰囲気は Ar ガス中でプラズマ放電を行った。溶解飛散後に生じた粒状試料には、約 3 割程度の異形（非球状）粒が混在したが、残りの試料は球状として得られた。なお、球直径の平均値は約 300 μm 程度であり、分布幅は 50~100 μm 程度であった。また 500 μm 以上の粒は大部分が異形を示し、球試料は僅かであった。磁気冷凍に用いる場合は、目標レンジが 500~1000 μm 程度とされているので、今後、回転数やプラズマ電流などの制御値の最適化が必要である。

図 2 には、今回のプロセスで得られた試料のうち、比較的良好な球形状を示した典型例と若干歪んだ形状の試料について、走査電子顕微鏡-暗射電子(SEM-BE)写真を示す。真球性が低い試料でも、凝固に異方性は見られず、自由回転飛散中に等方的に凝固していると判断できる。表面には網状の凹凸が見られるが、前節で述べた相分離組織は樹枝状晶に近い組織を示すので、表面組織も凝固過程を反映していると考えられる。

さらに、内部組織を観測するために、球表面の一部を研磨し、同様に SEM-BE 観測を行った結果を図 3 に示す。従来、バルク試料で得られたのと同様に樹枝状の相分離組織が観測された。なお、黒色部分が $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 合金相であり、白色部分が LaFeSi 化合物相である。目的相の $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物を得るためには、均質化熱処理を施す必要があるが、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物相は Fe リッチの $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ と La リッチの LaFeSi との境界から出現し、La および Fe の、いわゆる反応性拡散により均質化が進行するため、樹枝状組織のサイズが小さくないと、十分な均質化が進行しない。今回の PREP により得られた凝固組織はアーク溶解により得られたバルク試料に比べ、十分に微細な組織を示しており、PREP の凝固過程は比較的冷却速度が速いことが確認された。なお、

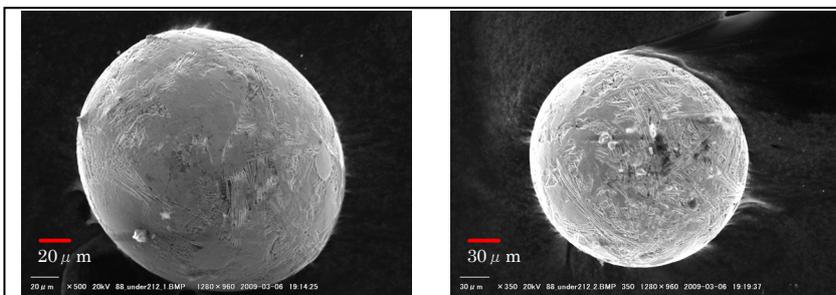


図 2 PREP により得られた球状試料の SEM 像

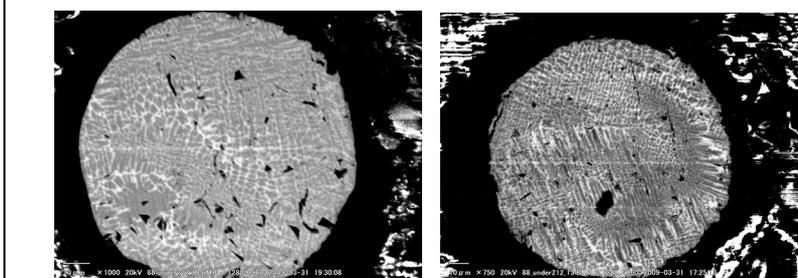


図 3 球状材料の断面組織 SEM 像

組織の一部に空隙が見られるが、気体巻き込み、あるいは引巢様欠陥と推察される。このような形態は実用上好ましくないため、今後、回転条件や雰囲気圧との対応の観察を続ける必要がある。

以上により得られた試料の一部に、実際に均質化熱処理を施し、磁化測定により特性を評価した。なお、熱処理条件は 1050 $^{\circ}\text{C}$ 5 日間である。図 4 に熱処理後の試料の 200K 近傍における熱磁化曲線を示す。目的組成の $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 試料が得られた場合、キュリー温度 $T_C = 195\text{K}$ において強磁性-常磁性 1 次相転移を示すため、磁化の急激な減少が期待される。本研究期間内に得られた PREP 試料は、図の変曲点からわかるように、 T_C が期待される温度よりやや高い領域にあり、また、磁化の変化が比較的緩慢である。このような差異の原因として、PREP における溶解過程での La の過剰な蒸散が予想される。この点を吟味するためには、電極母材および最終的に得られた球試料において、正確な組成分析を実施する必要があるが、期間内に実施できなかったため、今後の課題である。

4. まとめ

回転電極法による $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ の球状加工と組織制御の可能性については、十分な見込みが得られた。今後、回転数、プラズマ入力および雰囲気圧などのパラメータ制御により、球半径の調整や形状最適化が期待される。また、PREP 中の La 蒸散量を算定し、組成調整にフィードバックすることが今後の課題である。

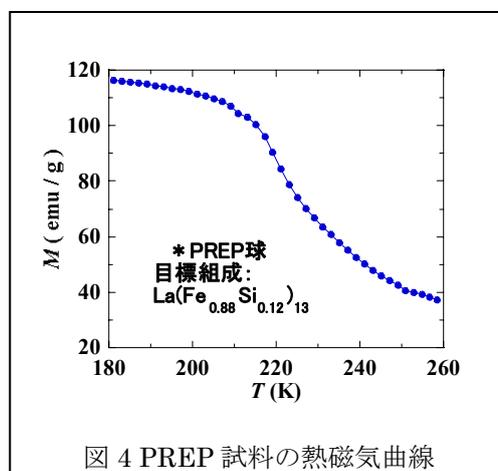


図 4 PREP 試料の熱磁気曲線