

分子単結晶へのスピン注入とスピン操作

研究代表者

大阪大学大学院・基礎工学研究科・准教授・白石誠司

研究分担者

大阪大学大学院・基礎工学研究科・大学院修士課程

畑中大樹、小椋裕介、唐振堯

1. はじめに

ここ数年、申請者のグループを含めた幾つかの研究グループの努力により分子材料を用いたスピントロニクスの研究が漸く本格的に議論できる基盤が構築されてきた。特に申請者の研究グループでは、分子ナノコンポジットにおける最大 300-500%の巨大磁気抵抗効果とスピン依存トンネル伝導の詳細や、グラフェンスピンバルブを用いた世界初の室温スピン注入とスピントロニクス測定の実現、他のスピン素子のそれを凌駕するスピン偏極率の安定性などを報告してきた。

さて特にグラフェンでは室温におけるスピントロニクスが観測され、分子系の有する実力や問題点が申請者の研究により明らかになってきた。そこでこれらの成果をより発展させ、広範な分子材料におけるスピン物性を精密に測定・評価し、分子スピン素子に求められる μsec オーダーのスピントロニクスの達成に向けた基盤構築のために、グラフェンのような well organized な分子系を対象にしたスピン注入の達成とスピン輸送物性を検討しなければならない。申請者は過去数年、竹延准教授（金研受け入れ教員・岩佐義宏教授研究室）と緊密な連携関係を築き、分子/強磁性体界面酸化の重要性を明らかにし、酸化を避けるために必要なプロセス開拓を推進してきた。本重点研究では、岩佐研の有する卓越した分子単結晶成長技術・プロセス技術と、申請者の有するスピン素子作製プロセス・微小信号測定技術・分子スピントロニクスの学理を融合させることで、バンド伝導が可能な有機分子単結晶系におけるスピン注入とスピン伝導を実現し、そのスピントロニクスを正しく評価することで分子スピン素子構築のためのマイルストーンの達成を目指すことを目的とした。

2. 研究経過

ルブレ単結晶を用いたスピンバルブ素子を試作し、非局所 4 端子法や局所 2 端子法を用いてスピン注入を試みた。しかしながら依然、界面の高抵抗層の完全な除去が困難であり、スピン信号を得ることは出来なかった。その原因を究明するために Co/ルブレ単結晶/Au という非対称電極構造を有するトランジスタを作製し、その素子で発現するダイオード効果の起源を探りながら、逆にそのダイオード特性を生じさせるショットキー障壁を生かした新構造を有する分子単結晶スピン素子の検討を行った。

また、分子材料へのスピン注入や分子材料系で現れる巨大磁気抵抗効果、さらに分子（炭素原子をベースとする）同様に小さなスピン軌道相互作用が期待されるシリコンにおける磁気抵抗効果など、IV 族元素系材料で広範に現れるスピン依存伝導現象の学理を議論・検討する場として国際ワークショップ“Group IV Spintronics”を企画し 2009 年 10 月 5 日・6 日の 2 日間、国内海外から優れた speaker を招待して実りある議論を行うとともに、日本発のこの IV 族スピントロニクスというコンセプトを広めることに成功した。

3. 研究成果

Co/ルブレ単結晶/Au という非対称電極構造を有するトランジスタで観測されるダイオード特性を検討した。その結果、ダイオード特性は conventional な Bethe のダイオード理論で説明できることを明らかにし、Co とルブレ単結晶界面のショットキー障壁高さが 0.3 eV であることを明らかにした。このショットキー障壁を積極的に利用した新しい分子単結晶スピン素子構造を考案し、考察を行った。また、Co/Alq₃ 薄膜/LaSrMnO からなる縦型スピンバルブ素子における磁気抵抗効果の検討を行い、従来報告されていた負の磁気抵抗効果だけでなく、正の磁気抵抗効果が表れることを発見した。さらに磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性を調べ、グラフェンやシリコンで観測されるいわゆるスピン偏極率の robustness はこの系では観測されないこと、さらにスピンを Co から伝導させる場合と LaSrMnO から伝導させる場合でバイアス電圧依存性が異なることを見出した。しかしながらスピンが確実に Alq₃ に注入されている、という証拠までは得るには至らず、スピン依存トンネリングの可能性を排除するまでには至らなかった。

4. まとめ

本研究では分子単結晶と強磁性体界面のショットキー障壁の定量的見積もりを行い、スピン注入を実現する上で必要なデバイス構造設計のための物理量を明らかにすることができた。また分子性薄膜における磁気抵抗効果について新たな知見を得た。さらに国際ワークショップを開催し分子におけるスピン伝導の学理を議論するとともに IV 族スピントロニクスというコンセプトを広めていくことに成功した。

金属系ナノ構造・物質のスピンホール効果および関連する磁気伝導現象の研究

研究代表者

物質・材料研究機構・磁性材料センター・三谷誠司

研究分担者

物質・材料研究機構・磁性材料センター・高橋有紀子、介川裕章、新関智彦

産業技術総合研究所・ナノテクノロジー部門・今村裕志、松下勝義

東北大学・金属材料研究所・高梨弘毅、水口将輝、櫻庭裕弥、菅井勇、

前川禎通、高橋三郎

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・谷口知大

大阪大学・大学院基礎工学研究科・関剛斎

1. はじめに

巨大磁気抵抗効果の発見とその後の磁気ヘッドでの実用化を経て、スピントロニクスと呼ばれる分野が発展しつつある。エレクトロニクス分野の中心がシリコンをベースにした集積回路技術にあることに変化はないが、多種多様な新規エレクトロニクスへの期待も大きくなっており、スピントロニクスもその一つである。その背景には、一層の高機能化のために材料、素子ともに新しい可能性を試す必要があることに加えて、環境問題への対応として、近年急速に低消費電力化の重要性が増していることが挙げられる。スピントロニクスは、スピンを用いたこれまでにない演算や、スピンの不揮発性を利用した低消費電力素子という観点で優位性が見込まれており、期待感が大きい。より具体的には、高速低消費電力の可能性を有するスピン RAM や、不揮発ロジック素子等の次世代高機能デバイスの実用化を目指して、スピントロニクス関連の研究開発が推進されている。

そのような背景のもと、種々の金属系ナノ構造・物質における磁気伝導現象が注目を集めている。その好例は、電流をスピン流に、若しくはスピン流を電流に変換する機能として利用できるスピンホール効果などのスピン流が直接的に関与する現象である。本研究では、スピンホール効果をはじめとする種々の磁気伝導現象に関する研究を推進し、更に新規磁気伝導現象（特にスピンホール効果とスピフィルター効果）に関するワークショップを開催した。

2. 研究経過

理論グループとのディスカッションに基づいて、主にスピンホール効果に関する研究を行った。まず、Au のスピンホールに関する理解を深めるために、Fe や Pt 等の添加元素が及ぼす影響について調べた。Au はフェルミレベル付近にバンド縮退を持たないため、スピンホール効果のメカニズムとして、内因的なメカニズムの寄与は小さいはずであり、外因的な効果である不純物や欠陥による散乱が議論されているためである。特に共鳴散乱の理論は複数のグループが提案しており、実験との対比が興味を持たれている。

また、スピフィルター効果の実験結果に関して、その解釈を進めることも行った。ワークショップでの議論が中心であるが、 CoFe_2O_4 をはじめとする種々の強磁性絶縁体を用いたスピフィルター効果について、理論との対応関係を検討した。スピフィルター効果による磁気抵抗効果の測定において、スピフィルター効果に特有のバイアス電圧依存性、具体的にはバイアス電圧の増加に伴う磁気抵抗比の顕著な増加が見いだされており、最近の注目すべき結果となっているが、ゼロバイアス近傍での磁気抵抗比の大きさが理論と一致しないという問題も残されている。この点に関して種々の観点から考究した。

この他にも、ナノ粒子のスピン蓄積に起因するトンネル磁気抵抗効果や超薄膜の異常磁気抵抗効果など、金属系ナノ構造・物質における磁気伝導現象に関して、多岐にわたる研究を行った。30名を越える参加者を集めた2日間のワークショップでは、上記のスピンホール効果、

スピントラップ効果を中心に最新の研究成果をもちより、密な討論を行った。ワークショップの内容は、以下のとおりである。

「スピントラップ&スピントラップ効果に関する研究会」

はじめに 物材機構 三谷誠司

強磁性絶縁体を用いたスピントラップ素子のスピントラップ

産総研 長浜太郎、湯浅新治

Co フェライトを用いたスピントラップ素子の作製

物材機構 高橋有紀子、葛西伸哉、古林孝夫、三谷誠司、猪俣浩一郎、宝野和博

強磁性絶縁体 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ を用いたトンネル素子のスピントラップ効果

名工大 田中雅章、壬生 攻

スピントラップ型 MTJ 用障壁材料としての $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶薄膜

筑波大 柳原英人、喜多英治

遷移金属におけるスピントラップ効果の電気的検出

九大 木村崇

$\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Au}$) におけるスピントラップ誘起逆スピントラップ効果

東北大金研 中山裕康、齋藤英治

FePt/Au 面内構造素子におけるスピントラップ効果のAu膜厚依存性

東北大金研・物材機構 関剛斎、菅井勇、長谷川裕、三谷誠司、高梨弘毅

Au のスピントラップ効果に対する Fe 及び Pt 不純物濃度依存性

東北大金研・物材機構 菅井 勇、高梨弘毅、三谷誠司

Ni 系多層膜の異常ホール効果

物材機構 三谷誠司

Cr 微粒子中におけるスピントラップ依存単電子トンネル効果の結晶方位依存性

東北大金研・物材機構 神田哲典、三谷誠司、高梨弘毅

総合討論 (含ポストデッドライン)

3. 研究成果

スピントラップ効果は Fig. 1 に示すような電流をスピントラップに、若しくはスピントラップを電流に変換する現象であり、膜面垂直方向を量子化軸とする素子構造において検出が容易となる。このため、FePt 垂直磁化膜をスピントラップ注入源とし、Au および Au 合金の逆スピントラップ効果を測定した。FePt をスピントラップ検出に用いる正スピントラップ効果の観測も可能であるが、熱流からのスピントラップの生成が重畳することが分かっており、測定精度を求める場合にはやや難がある。Fig. 2 は、測定に用いた試料の模式図であり、スピントラップ注入源とホールクロスの間隔は数 10nm から数 100nm の間で変化させ、信号強度の減衰よりスピントラップ拡散長などの値を求めた。解析には 1 次元モデルを用い、スピントラップ角などを見積もった。解析方法の詳細は、T. Seki et al. *Nature Mater.* 7, 125 (2008) に記述のとおりである。

Fig. 3 は、実験によって得られたスピントラップ効果の生データである。ドリフト等の影響があるものの、スピントラップ注入源である FePt 垂直磁化膜の明瞭な磁化反転が確認できる。Au のホールクロスデータのデータとともに、Fe および Pt を不純物元素として加えた場合のデータを示してある。元素添加によって、スピントラップ拡散長や比抵抗が変化するため、このデータからすぐにスピントラップ角の不純物添加効果を見て取ることはできない。

Table 1 に、解析により得られた Au または Au 合金の比抵抗、スピントラップ拡散長、注入された電子のネットのスピントラップ分極率、スピントラップ角をまとめた。比抵抗やスピントラップ拡散長に元素添加の効果が現れており、スピントラップ輸送に影響を及ぼしていることが分かるが、スピントラップ角には大きな変化はない。Pt を添加した場合に、その大きなスピントラップ軌道相互作用によりスピントラップ角がやや増大しているようにも見られるが、エラーバーの大きさを考慮して慎重に解釈する必要がある。

Guo らの理論 (*Phys. Rev. Lett.* 102, 036401 (2009)) によると、Au 中の Fe 不純物は共鳴散乱による大きなスピントラップ効果の起源となり得ることが示されており、スパッタ法で作製し

た本試料ではFeを添加していない場合にもFeの不純物が存在している可能性を否定できない。外因的なスキュー散乱によるスピホール効果の場合には、スピホール角は不純物濃度に依存しないため、得られた結果と理論との間に矛盾はない。また、最近 Gradhand ら (Phys. Rev. Lett. 104, 186403 (2010)) は、炭素や窒素といった不純物も大きなスピホール効果の原因となり得ることを第一原理計算によって示しており、不純物がスピホール効果に及ぼす影響についてより詳しい研究が必要であると思われる。

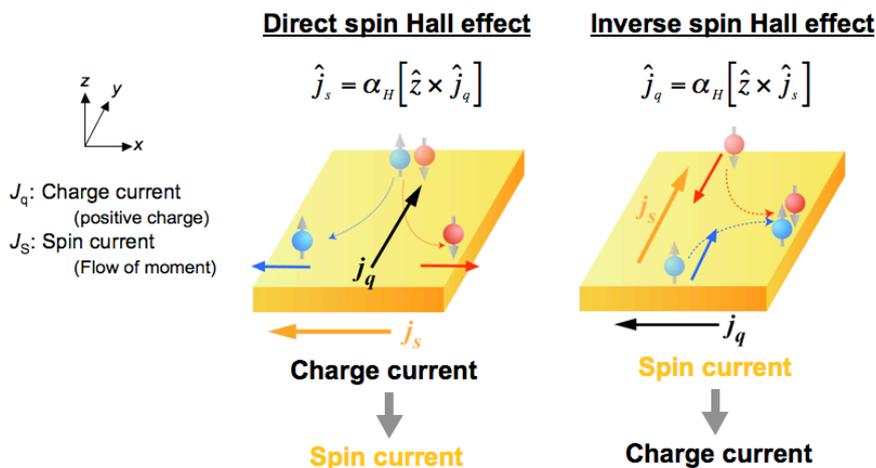


Fig.1. Schematic illustration for explaining normal and inverse spin Hall effects.

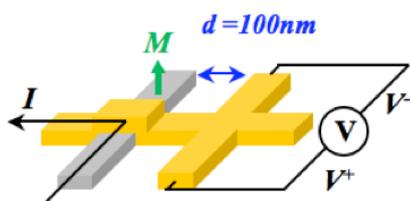


Fig. 2. Schematic illustration of the measurement geometry.

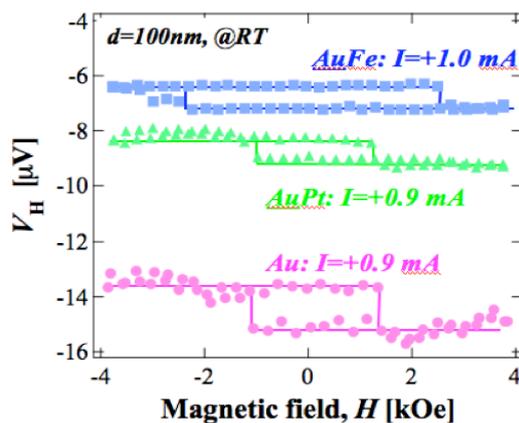


Fig. 3. Spin Hall effect in Au, AuFe and AuPt.

Table 1. Transport properties obtained from the measurements of spin Hall effects in Au, AuFe and AuPt.

	ρ_{xx} [$\mu\Omega\text{cm}$]	λ_{xy} [nm]	P	α_H
Non-doped Au	3.6	35 ± 4	0.038	0.07 ± 0.02
$\text{Au}_{99.6}\text{Fe}_{0.4}$	4.3	33 ± 3	0.034	0.07 ± 0.01
$\text{Au}_{99.0}\text{Fe}_{1.0}$	7.0	27 ± 3	0.027	0.07 ± 0.03
$\text{Au}_{99.6}\text{Pt}_{0.4}$	4.1	33 ± 6	0.035	0.05 ± 0.03
$\text{Au}_{98.6}\text{Pt}_{1.4}$	6.9	25 ± 4	0.029	0.12 ± 0.03
$\text{Au}_{97.0}\text{Pt}_{3.0}$	9.9	18 ± 3	0.028	0.14 ± 0.04

スピフィルター効果に関しては、 CoFe_2O_4 を用いた実験を中心に議論を行った。Fig. 4は、Takahashi ら (Appl. Phys. Lett. 96, 042508 (2010)) によるスピフィルター効果の結果である。試料は CoFe 合金の熱酸化によって作製されており、Pt からのトンネル電流がスピフィルター効果によってスピ偏極され、そのスピ偏極を Co 電極によって検出する構造となっている。CoFe 層の下地が酸化されにくい Pt であることが一つの重要なポイントになっており、CoFe 層を十分酸化した場合においても、その酸化反応は CoFe 層の下端以下には進行しない。

Fig.4 の左側の図は 10 K および室温での磁気抵抗曲線であり、スピフィルター効果に特有の、通常と逆符号の抵抗変化が現れている。10 K での抵抗変化率は 30.5% であり、そのときのスピフィルター効率は Co のスピ分極率より、約 44% と見積もられる。この値は、室温での応用が期待されるフェライトを用いたスピフィルター素子としては最高である。大きさは低温と比べてかなり小さくなっているが、室温においても確かにスピフィルターによる磁気抵抗効果が現れている。

Fig. 4 の右側の図は、スピフィルター効果による磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性である。高バイアスの印加により、価電子帯の寄与が現れている様子を見て取れる。スピフィルター素子に特有の振舞である。ここには示していないが、多くのスピフィルター効果のデータにおいて、低バイアス部の測定が十分ではない。素子抵抗が大きく、また、そのためリーク電流の影響を受けやすいことから、精度の良い測定が困難であることによる。理論的には、ゼロバイアス近傍でも比較的大きな磁気抵抗比が観測されるはずであるが、現時点では更なる実験的検証が望まれるところである。

また、温度依存性も重要な問題となっている。実用化を目指す場合には、室温での特性（磁気抵抗比など）が重要であるが、室温においては数%の変化量に留まっている。Takahashi らの詳しい解析によれば、室温では欠陥準位を介した伝導が支配的になり、そこでのスピ緩和が室温での磁気抵抗比が小さいことの原因であることが示唆されている。今後、より高品位のスピフィルター層の作製を試み、室温での大きなスピフィルター効果を実現することが望まれる。

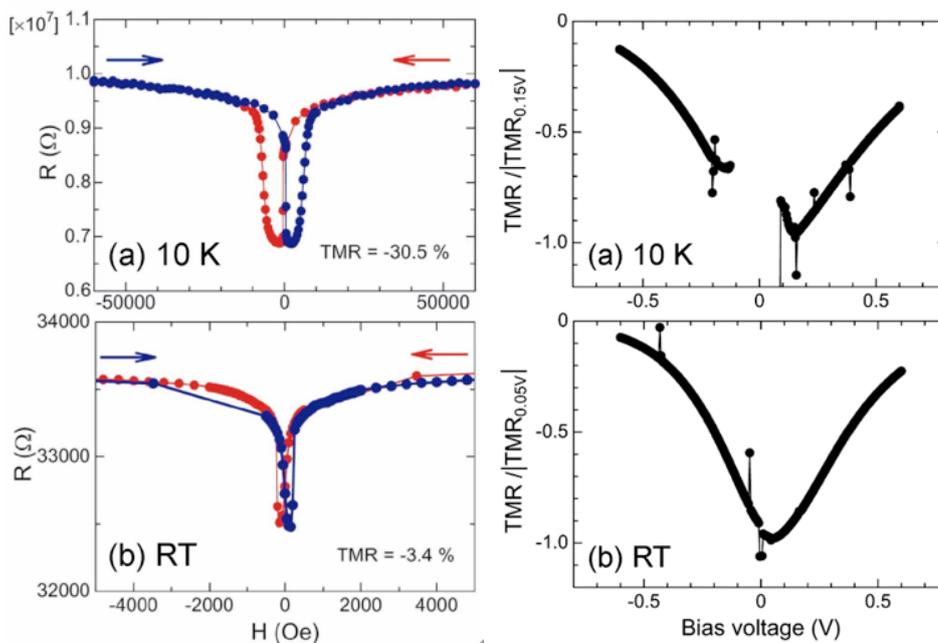


Fig. 4. Spin filter effect in a Pt/ CoFe_2O_4 /MgO/Co junction

本共同研究に係る論文や外部発表等の成果は以下のとおりである。

原著論文および会議プロシーディングス：

- (1) T. Seki, I. Sugai, Y. Hasegawa, S. Mitani and K. Takanashi
Spin Hall effect and Nernst effect in FePt/Au multi-terminal devices with different Au thicknesses
Sol. Sta. Commun. 150, 496 (2010)
- (2) I. Sugai, S. Mitani and K. Takanashi
Influence of Fe impurity on spin Hall effect in Au
IEEE Trans. Magn., in press.
- (3) Y. K. Takahashi, S. Kasai, T. Furubayashi, S. Mitani, K. Inomata and K. Hono
High spin-filter efficiency in a Co ferrite fabricated by a thermal oxidation
Appl. Phys. Lett. 96, 072512 (2010).

国際会議発表等：

- (1) S. Mitani (invited)
NanoKorea Conference, Seoul, Korea, 18 – 20 Aug. 2010.
- (2) K. Takanashi (invited)
Symposium on Metallic Multilayers, Berkeley CA, USA, 19 - 24 Sept 2010.

4. まとめ

スピントロニクス分野は現在急速に発展しつつあり、不揮発メモリ等の応用に向けて、産学官においていろいろな取り組みが為されており、また、上にも述べたように新しい機能性の発掘のためのスピン輸送に関する基礎研究も活発である。

本共同利用研究では、スピンホール効果に関する研究を集中的に行った他、スピンフィルター効果に関しても展望を得た。スピンフィルター効果の研究は日本と日本人研究者による寄与が大きく、ワークショップに主要な研究者を招き、詳細な議論を持てたことはたいへん有意義であった。

希土類イオンを含む多核錯体における磁氣的相互作用の系統的調査と 磁性材料開発

研究代表者
電通大量子物質・石田尚行

研究分担者
東北大学金属材料研究所、東北大学ナノテク支援センター・野尻浩之
東大院総合文化・岡澤 厚、電通大量子物質・渡邊 亮、藤原 慶

1. はじめに

我々はこれまでに希土類（特に重希土類）Ln (4f) イオンと遷移金属 (3d) イオンを含む物質を合成し、その交換相互作用とエネルギー準位を高周波 EPR と磁化過程により評価してきた。高周波 (EF-)EPR は、本来の高分解能に加えて周波数可変の実験も行えるために、エネルギー構造を精密に決定できる。単分子磁石の異方性を決定付けるゼロ磁場分裂の実測について、HF-EPR はこれまでも広く利用されてきた。一方、単分子磁石に内在するイオン間の交換相互作用の決定にも HF-EPR が有効であることを示してきたことは、我々の研究の独創的な点である。

これまでの成果をまとめると以下の通りである¹⁻⁶⁾。(1)単分子磁石特有の磁化の量子トンネルを伴ったヒステリシスを示す。(4f 金属と Cu の間に反強磁性的相互作用が働く場合)。(2) そのカップリング定数を磁化測定により定めて Zeeman ダイアグラムを描くことにより、磁化の量子トンネルを説明できる。(3) HF-EPR によりエネルギー準位を、より直接的にかつ精密に決定できる。

今回の試料は 3d-4f のカップルした独特な電子構造を有する磁性体群である。希土類の交換相互作用の大きさを決めること自体、これまで類例の少ない研究と位置づけられる。これまで主として Cu イオンを基調にして様々な希土類イオンとの間の交換相互作用を研究した。今回は V イオンを用いて 3d イオン側の磁性軌道の違いに起因する交換相互作用の系統的変化を調べた。また、4f イオン側も様々なアナログを開発できるので、重希土類および軽希土類すべてにわたって、交換相互の系統的元素依存性を調べることができる。そして、本研究の推進を通じて、前述の我々の研究手法の妥当性や応用発展性を検証できる。4f-3d ヘテロスピン系単分子磁石の合成開発においては、分子設計指針を得ることができる。

2. 研究経過

単分子磁石の候補の一つとして 4f-3d 系錯体が用いられる。この錯体において 4f イオンと 3d イオンとの間の相互作用を求めることが難しかったが、我々は、4f-3d 間の相互作用を測定する研究手法を開発してきた。本研究の目的のひとつは、この研究手法の一般性を示すことである。図 1 は [4f-3d] 二核系で、4f イオンを Ising 的に取り扱い、3d イオンは $S=1/2$ のものとしたときの Zeeman ダイアグラムの模式図である。Ln イオンの J 基底に対応する J 励起準位は通常この測定温度領域では十分に高いとみなされる、すなわち Ln イオンは $\pm J$ だけの状態が許される。したがって、強磁性的カップル [$\uparrow\uparrow$] と [$\downarrow\downarrow$]、および反強磁性的カップル [$\uparrow\downarrow$] と [$\downarrow\uparrow$] の 4 つの準位を想定するだけでよい。図 1 左は前者が基底、右は後者が基底であるから、図中矢印で示した EPR 遷移を精査して、交差磁場 H_c を求めれば、ゼロ磁場におけるギャップが分かり、したがって、交換相互作用が求められる。

反強磁性基底の場合、交差磁場は磁化曲線のジャンプでも検出できる。しかし、強磁性基底の場合、磁化は単純な上に凸の曲線となるので交差磁場を簡単には求めることができない。注目すべき点は、EPR 測定はどちらが基底の場合でも H_c を精密に求めることができることである。HF-EPR はもともと高感度であり、遷移シグナルはシャープに現れる。さらに周波数をいろいろに変えて測定することにより、データは統計的に処理されて実験誤差もそれだけ小さくなる。

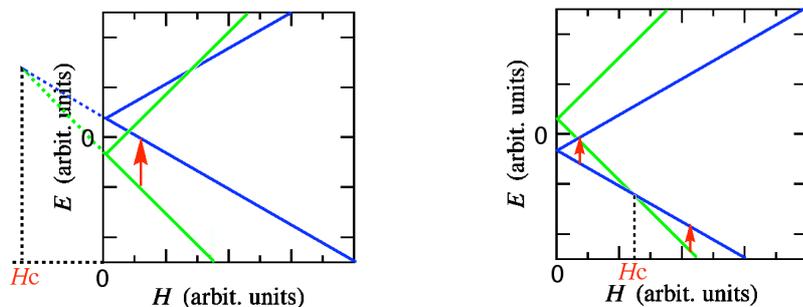


図1. [Ln-M] 系のスピンによるエネルギー準位の交差磁場 H_c の概念図。
 (左) 強磁性的カップリングの場合。(右) 反強磁性的カップリングの場合。

3. 研究成果

研究対象として、図2に示す 4f-3d の二核系を選んだ。4f/3d が 1/1 となるコンパートメント配位子 (salpn 型配位子) を利用することにより、相互作用が種類に限定されて解析が容易になる。Cu²⁺ (3d¹) と V⁴⁺ (3d⁰) はともに $S = 1/2$ であるが、その磁性軌道は $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} で互いに 45° ねじれた関係にある (図3)。そこで、遷移金属イオンを Cu²⁺ または V⁴⁺ にして、Gd、Tb、Dy、Ho、Er と組み合わせた 4f-3d 錯体を合成して、その磁性を調べた。10 通りの物質の同定は X 線結晶構造解析により行われた。4f-3d の間は、フェノラート酸素原子 1 個で二重に架橋されている。M = V, Cu の両者で、構造はほぼ同形である。これまでの骨格、[Ln₂Cu]¹、[Ln₄Cu]²、[Ln₂Cu₂]³、[Ln₂Ni]⁴、[Ln₂Cu₂]_n^{5,6} では 2 原子架橋であったので、今回の系は比較的強い相互作用が見込まれる。なお、V⁴⁺ はオキソバナジウム (VO²⁺) イオンの形で与えられている。

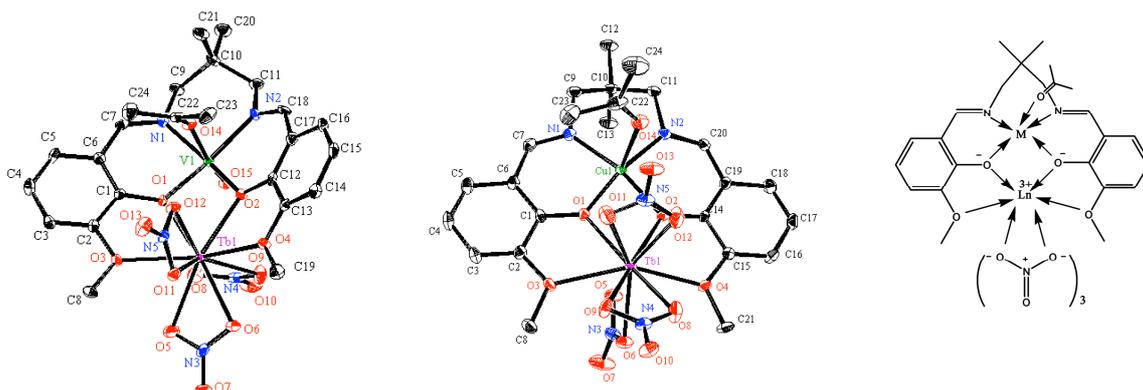


図2. [LnM] 錯体の結晶構造 (M = VO²⁺ (左), Cu²⁺ (中); 右は構造式)

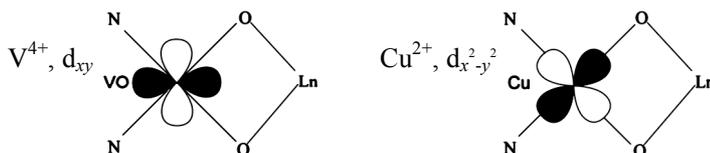


図3. V⁴⁺ と Cu²⁺ の磁性軌道

一例として、[DyV] の HF-EPR 測定結果を図4左に示す。図4右のような解析によると、磁場を増加させるにつれ、シグナルは高周波数へシフトする。この比例関係は通常のゼーマン効果である。詳細を見ると磁場軸との切片がゼロにならない。このシフトは交換相互作用によって起こされたと考えられる。図1の取り扱いにおいて、磁場軸切片はフェリ状態とフェロ状態の交差磁場である。 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は g 値の大きさから Dy 由来の禁制遷移である。 ϵ, ζ はその g 値 1.76(1) から V⁴⁺ に由来する遷移に帰属できる。これらの交差磁場はそれぞれ -1.80(8), 1.80(8) T であった。2 本のうち、低磁場側のシグナルが強いので、こちらが基底状態からのものに帰属できる。負の交差磁場は 4f-3d 間のカップリングが強磁性的であることを意味する。基底強磁性か反強磁性であるかは、磁化曲線の測定や SQUID による磁化率測定などからも明らかにすることができた。

交換相互作用パラメーター J_{Ln-M} は次のハミルトニアンで定められる。

$$H = -J_{Ln-M}(S_{Ln}^z \cdot S_M) + \mu_B H^z (g_{Ln} J_{Ln}^z + g_M S_M)$$

ここで Ln イオンの磁気モーメントは Ising スピンとして取り扱った。図4右の解析によって H_c から J_{Dy-V} に変換して、 $J_{Dy-V} / k_B = +0.28(1)$ K と求められた。Ln-V の交換相互作用パラメーターを

元素依存性で表したものが図5左である。[Gd-V] に関してはパルス磁化測定により求めた。[Ln-Cu] についても同様の EPR 測定を行い、周波数-磁場ダイアグラムを描いて、図5右を得た。

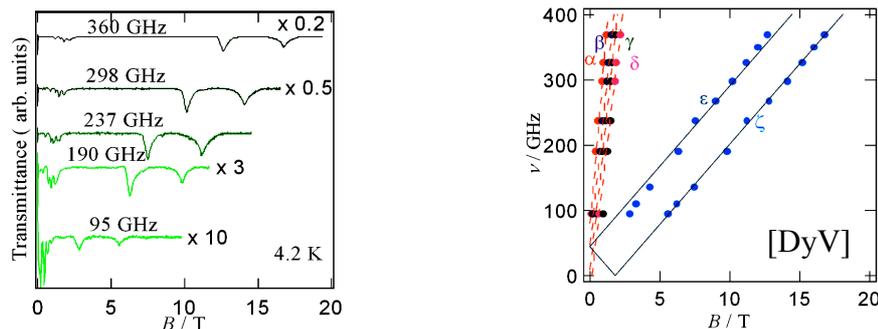


図4. (左) [DyV] の HF-EPR。いくつかの周波数を選んだ。(右) [DyV] の周波数-磁場ダイアグラム。

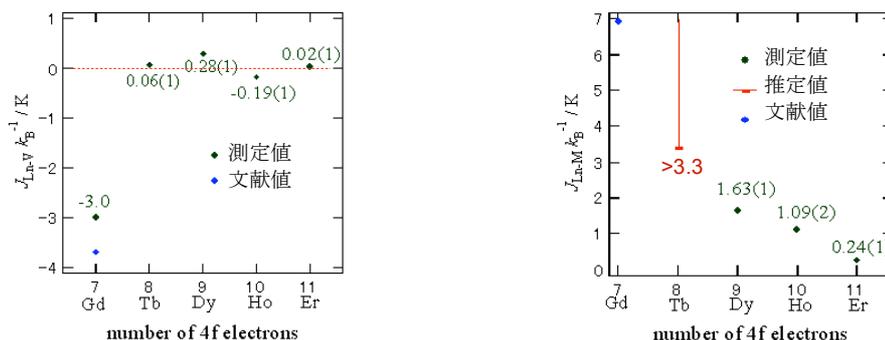


図5. 交換相互作用パラメーター J_{Ln-M} の元素依存性。(左) [Ln-V]、(右) [Ln-Cu]。

[TbCu] 錯体で HF-ESR 測定を行ったが 20 T まで有意なシグナルを得ることができなかった。これは相互作用の大きさが本測定のスเปクトル窓の外であったためと考えられ、 $J_{Tb-Cu}/k_B > 3.3$ K であると示唆される。Dy-Cu 間と Dy-V 間に働く相互作用パラメーターはそれぞれ $J_{Dy-Cu}/k_B = +1.63(1)$ K と $J_{Dy-V}/k_B = +0.28(1)$ K と求められた。これはどちらも強磁性的であり、V の d_{xy} 軌道よりも Cu の $d_{x^2-y^2}$ 軌道のほうが Dy との相互作用が大きいということを意味する。他の Ln の場合も V よりも Cu の方が Ln との相互作用の絶対値は大きかった。このことから配位子方向に磁性軌道が向く Cu の方が相互作用が強いことがわかった。概して、Gd イオンを用いた場合に相互作用は比較的強いものであったが、V 錯体系では、Dy~Tm においては議論できるほど大きな相互作用は働いていなかった。

図5右に示す Cu 錯体系では、交換パラメーターの元素依存性について原子番号が大きくなるに従って単調に減少した。Gd³⁺ から Er³⁺ に向けて 4f 電子数が多くなるにつれて 4f スピン数は7個から3個と減ずる。交換相互作用が 4f 磁性軌道と 3d 磁性軌道との重なりの有無に大きく依存している。[Ln₂Cu₂]_n^{5,6)} の場合では、反強磁性的カップリングではあったが、Gd から Er に向けて同様に磁気カップリングの大きさが単調な減少傾向にあったこととは、関連が深いことと考えられる。

強い相互作用を獲得するには、重希土類においては、Gd に近いイオンを選ぶ必要がある。相互作用が大きくなれば、エネルギー準位交差はより高い磁場で起こるゆえ、磁化の反転の活性化エネルギーが高くなる。また、量子トンネル効果によって磁化を失う経路もエネルギー的に高いところに位置するようになり、トンネルが起こりにくくなる。すなわち、大きな J_{Ln-M} の獲得は単分子磁石の開発に有利である。そのような観点から、単分子磁石を探索して、[TbCu] と [DyCu] の場合に 0.5 K において磁気ヒステリシスが描かれる、すなわち、単分子磁石挙動を示すことがわかった (図6)。

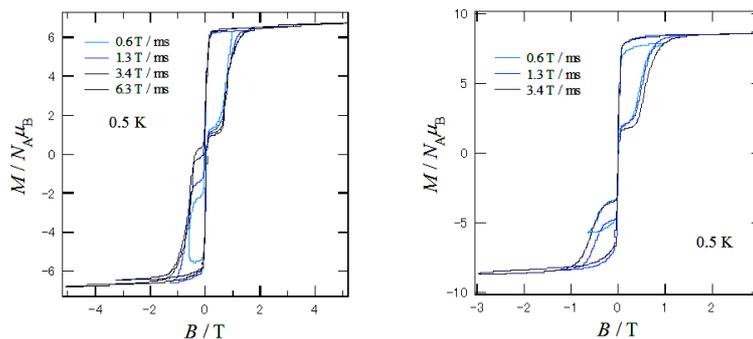
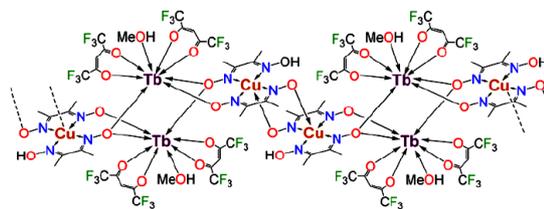


図6. 磁気ヒステリシス。(左) [TbCu]、(右) [DyCu]。

以上のように、[Ln-M] 系において、酸素架橋原子を通じた交換相互作用を系統的に調査し、3d や 4f 金属イオンの置換により、交換相互作用の傾向について重要な知見を得た。ここに詳述した二核錯体は一例であって、先年度より研究推進している対象 [Ln₂Cu]、[Ln₄Cu]、[Ln₂Cu₂]、[Ln₂Ni]、[Ln₂Cu₂]_n も継続して検討されている。合金を基調とした永久磁石には軽希土類イオンである Nd³⁺ や Sm³⁺ を含むものがある。本系を軽希土類誘導体へ研究を展開することは興味深い。[Ln₂Cu₂]_n の系においては、Ln = Pr, Nd, Sm を調査し、4f-3d 間に強磁性的カップリングが観測された。これは、これまでの調査において 4f に重希土類を用いた場合に反強磁性的カップリングが見られたこと^{5,6)} と対照的である(図 7)。しかも、原子番号に対してプロットすると、明瞭な 4f 電子数依存性を見せた。このような 4f-3d ヘテロスピ系において、本研究のような明瞭な相関を示した研究は我々の研究を除いて前例がない。今回の結果は、4f イオンと 3d イオン間の相互作用の大きさに関して定量的な評価を与えるものとして、磁気材料科学的に重要である。

一連の研究を通じて、我々の研究手法の妥当性や応用発展性を検証した。すなわち、このような 3d-4f 系化合物に対する、Ising スピンとしての取り扱いと交換相互作用のモデルは、これまでに我々が開発してきた全ての [Ln_xM_y] に対して広く一般的に適用することができた。



4. まとめ

磁気カップリングは、磁性体において最も重要なパラメータの一つであり、ヘテロ金属錯体の交換相互作用の微視的理解が進めば、単分子磁石を目指した錯体の開発のみならず広く希土類磁性材料開発の指針が得られる。実際、[TbCu] と [DyCu] の場合に単分子磁石挙動が認められた。このような研究成果の先に、磁性材料として保磁力の強い単分子磁石が開発できる可能性がある。

昨今、希土類イオンが磁性材料としてさらに重要性を増していることをかんがみると、本研究成果は、今後の磁性材料開発研究において大きな意義を持つと言えよう。

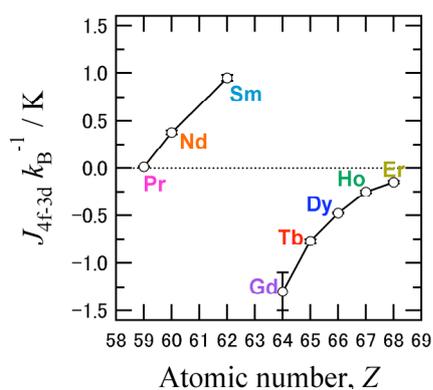


図 7. [Ln₂Cu₂]_n における交換相互作用パラメータ J_{4f-3d} の元素依存性。上は分子構造図。

5. 謝辞

本研究は、田中豪学士、吉居俊輔博士（東北大学ナノテク支援センター (CINTS)）の援助を得て行なわれた。感謝申し上げます。

参考文献

- 1) "Oximate-Bridged Trinuclear Dy-Cu-Dy Complex Behaving as a Single-Molecule Magnet and Its Mechanistic Investigation," F. Mori, T. Nyui, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1440-1441 (2006).
- 2) "Quantum Tunneling of Magnetization via Well-Defined Dy-Cu Exchange Coupling in a Ferrimagnetic High-Spin [Dy₄Cu] Single-Molecule Magnet," S. Ueki, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *Chem. Phys. Lett.*, **440**, 263-267 (2007).
- 3) "Tetranuclear Heterometallic Cycle Dy₂Cu₂ and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation," S. Ueki, A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri, *Polyhedron*, **26**, 1970-1976 (2007).
- 4) "Ferromagnetic Dy-Ni and Antiferromagnetic Dy-Cu Couplings in Single-Molecule Magnets [Dy₂Ni] and [Dy₂Cu]," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **47**, 9763-9765 (2008); Correction: *Inorg. Chem.*, **48**, 3292 (2009).
- 5) "Exchange Coupling and Energy-Level Crossing in a Magnetic Chain [Dy₂Cu₂]_n Evaluated by High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Mater.*, **20**, 3110-3119 (2008).
- 6) "Magnetic Properties and Exchange Couplings of One-Dimensionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln₂Cu₂]_n Compounds," A. Okazawa, R. Watanabe, H. Nojiri, T. Nogami, and T. Ishida, *Polyhedron*, **28**, 1808-1813 (2009).