

4. まとめ スピンポンピングを用いた非局所スピン流注入を行い、スピングラス層でのスピン流の吸収を調べた。強 磁性共鳴スペクトルの半値幅の詳細な外部磁場角度依存性の評価から、試料の不均一性は十分小さいことが わかった。また、スピングラスAgMnのスピン拡散長は、室温では長く、低温では短いため、スピングラスの 磁気状態がスピン拡散長に反映されて、半値幅の温度依存性に現れるものと考えられる。 室温において逆スピンホール効果の観測にも成功し、異なる膜厚・材料を用いて実験を行うことで、スピ ングラスのスピン流に対する物性がより明らかになるものと期待される。 特異な幾何構造をもつ量子スピンクラスターの磁気構造の研究

筑波大学・大学院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・大学院数理物質科学研究科・二瓶雅之、星野哲久、 三ツ元清孝、松本卓士、吉田典史

1. はじめに

遷移金属多核錯体は、設計性に富む有機配位子と多様な電子状態をもつ金属イオンを適切に組み合わせ ることで得られ、幾何構造に基づいた特異な物性が発現する。我々はこれまでに、適切な配位子設計と反 応条件の最適化により、常磁性金属イオンを特異な幾何配列で集積可能な多核錯体合成法を確立し、特に 磁気的性質に関して研究を行ってきた。金属イオン間の架橋様式を工夫し、強磁性的相互作用を発現させ、 分子に負の磁気異方性を持たせることで単分子磁石を合理的に構築してきた。また、金属イオン間に適切 な強さの反強磁性的相互作用が働く環状多核錯体を系統的に合成し、磁場印加に伴うスピンフリップ挙動 について詳細に検討を行った。

本研究では、特異な幾何構造を有する多核金属錯体に着目し、これまでの研究を発展させ、反強磁性環状多核錯体の高次集積化と新規な量子磁化挙動の発現を目指して研究を行った。

2. 研究経過

我々は、高度に分子設計が可能な多座有機配位子をもちいることで、キューブ型錯体、リング型錯体、 スクエア型錯体などの特異な幾何構造を持つ金属多核錯体を合理的に構築し、金属イオン間の磁気的・電 子的相互作用に基づく、多様な物理物性について検討を行ってきた。これまでに、ホイール型多核錯体の 動的・静的な磁場による磁化緩和現象に関する研究("Molecular Magnets Containing Wheel Motifs", Hoshino, N.; Ako, A. M.; Powell, A. K.; Oshio, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3396–3407.) や、[3×3]型グリ ッド状コバルト多核錯体の単分子磁石挙動の研究("Cobalt Antiferromagnetic Ring and Grid Single-Molecule Magnet", Shiga, T.; Matsumoto, T.; Noguchi, M.; Onuki, T.; Hoshino, N.; Newton, G. N.; Nakano, M.; Oshio, H. *Chem. – Asian J.* **2009**, *4*, 1660–1663. **Cover Picture**)、および奇数員環クラス ターの量子磁化ステップに関する研究("Templating Odd Numbered Magnetic Rings: Oxovanadium Heptagons Sandwiched by 8-Cyclodextrins", Hoshino, N.; Nakano, M.; Nojiri, H.; Wernsdorfer, W.; Oshio, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15100–15101.) などを行った。

これらの研究結果から、分子の対称性や金属イオン間の架橋様式に依存した特異な磁気的性質が発現す ることが示唆され、特に単分子磁石的性質を示す分子では、分子の持つ大きなスピン基底多重度と負の磁 気異方性を分子設計によって如何に達成するかという合成戦略において、有用な知見を得た。また、奇数 員環化合物の磁化ステップにおいては、系統的な物性評価を行ったところ、対称心がある場合とない場合 において明らかな磁化ステップ挙動の違いが見られたことから、対称性の破れに基づく特徴的な物理現象 が発現していることが示唆された。

そこで、本年度の共同利用研究では量子磁化ステップ現象に着目し、新しい幾何構造を持つ化合物を新 規に合成し、幾何構造に基づく量子磁化ステップの制御と高次相互作用の発現を目的として研究を行った。

3. 研究成果

平面性が高く金属イオンを60度の角度で架橋可能な多座配位子 H<sub>2</sub>L をもちい、硝酸銅4水和物と 反応させることで、銅イオン3つと配位子3つからなる正三角形環状三核コア構造[Cu<sub>3</sub>(L)<sub>3</sub>]ユニット 2つが1つの銅イオンをサンドイッチ状に挟み込んだ銅7核錯体[Cu<sub>7</sub>(L)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1)を合成した(図 1)。また、金属イオンソースとして、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O と Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O の混合溶液をもちいること で、中心の金属イオンが異なるヘテロ金属7核錯体、[ZnCu<sub>6</sub>(L)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(2)を得た。錯体1および2 の磁化率測定の結果、どれも金属イオン間に反強磁性的相互作用が働いていることが明らかとなっ た。また、500 mK での磁化の磁場依存測定では、錯体1では2段階の量子磁化ステップが4.3 T お よび11.9 T に、錯体2では1段階の量子磁化ステップが8.5 T に観測された。これらの磁気挙動を銅 イオンの磁気軌道を考慮したスピンモデルをもちいて、解析を行った。



図2 錯体1および2の磁化率の温度依存性(a, c)と0.4Kでの磁化の磁場依存性(b, d)

磁化率の解析の結果、錯体 1 および 2 ともに Cu 3 核平面内には弱い反強磁性的相互作用(1:g = 2.12  $J_1$  = -5.1 K,  $J_1$  = -4.0 K; 2:g = 2.17,  $J_1$  = -4.2 K)が働いていることが分かり、錯体 1 では中心の銅イオンと Cu 3 核平面内の銅イオン間に比較的強い反強磁性的相互作用( $J_2$  = -60 K)が働いていることが明らかとなった。

磁化の磁場依存測定の結果も、解析で得られた交換相互作用定数で再現することができ、錯体 1 で は 0.4 K において印加磁場の増加にともなって、 $S = 1/2 \rightarrow S = 3/2 \rightarrow S = 5/2$ のようにスピン基底 多重度が変化し、錯体 2 では  $S = 1/2 + 1/2 \rightarrow S = 3/2 + 3/2$ の過程を経てスピン基底多重度が変化し たと考えられる。錯体 2 では 0.4 K において Cu3 三角形ユニット間の相互作用はほとんどないことが 分かったが、より極低温では非常に弱い相互作用が観測される可能性があり、今後の検討課題である。

4. まとめ

本研究では平面性が高く金属イオンを60度で架橋可能な多座配位子 H<sub>2</sub>L をもちいて、Cu3核正 三角形コア構造をもつ Cu7多核錯体(1)および Cu6Zn ヘテロ金属多核錯体(2)を合成し、構造および磁 性について調べた。X 線結晶構造解析の結果、どちらの錯体も銅イオンが正三角形に配列した Cu3 核環状ユニットが形成されており、この2つの Cu3核ユニットがさらに銅イオンまたは亜鉛イオン を挟み込んだ7核構造を持つことが分かった。磁化率測定の結果、両錯体とも金属イオン間に反強磁 性的相互作用が働いていることが分かった。解析の結果、どちらの錯体でも3つの Cu イオンからな る正三角形ユニット間には弱い反強磁性的相互作用が働いていることが分かった。錯体1ではさらに 中心の銅イオンと正三角形ユニット内の銅イオン間に比較的強い反強磁性的相互作用が働くことが 分かった。極低温(0.4 K) での磁場依存磁化測定の結果、錯体1では2段階、錯体2では1段階の 磁化ステップが観測され、それぞれ、 $S=1/2 \rightarrow S=3/2 \rightarrow S=5/2$ 、および $S=1/2+1/2 \rightarrow S=3/2$ + 3/2のスピン基底多重度の変化が観測されたと考えられる。以上のように、適切な配位子設計を行 うことで、反強磁性環状ユニットとみなすことができる銅3核環状ユニットを構成要素として含む7 核多核錯体を得、特異的な構造を反映した磁化ステップを観測した。これらの系では、さらに 20mK などの極低温域での磁化測定によって、Exchange Bias 効果の発現などが期待できる。

# 研 究 課 題 名 ウラン化合物における量子相転移の研究

# 研究代表者名 京都大学·大学院理学研究科·石田憲二

研究分担者名

# 京都大学・大学院理学研究科・服部泰佑、名古屋大学・大学院理学研究科・佐藤憲昭 金沢大学・理工学研究域・大橋政司、兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・本山岳

1. はじめに

Saxena らによる強磁性体 UGe2における超伝導体の発現は超伝導研究者を驚かせた。この物質では U の 5f 電子が磁性と超伝導の双方の起源になっていると考えられ、希土類元素が磁性を担う RhB 系の強磁性超 伝導体とは一線を画している。UGe2では超伝導は加圧下でしか起こらなかったが、2007 年に報告された UCoGe では超伝導が常圧で観測され、この超伝導状態の詳細な研究が可能となった。強磁性と共存する超 伝導では、<sup>3</sup>He 超流動で実現しているスピン三重項対の対状態、中でも磁場中でのみ実現する non-unitary の対状態である可能性も高く、今まで類を見ない超伝導体と考えられる。一方、UCoGe の強磁性は、転移 温度が Tcurie~3 K と低温であることから強磁性量子臨界点近傍に位置し、強磁性量子臨界点と超伝導の関 連にも興味が集まる。今までは反強磁性量子臨界点と超伝導の関係が多くの強相関系電子物質で研究され てきたので、それらとの関係にも興味が集まる。

さらに U 系化合物の問題として、強磁性体 UNiSi2の量子臨界点の探索や、隠れた秩序相を持つ超伝導 物質 URu2Si2の圧力誘起相転移についても同様の興味がもたれる。我々は良質な単結晶を育成し詳細に試 料評価を行なった試料を用いて、これらの化合物で実現している強磁性状態や超伝導状態、あるいは量子 臨界点と超伝導の関係を、核磁気共鳴実験やコンプトン散乱実験から明らかにすることを目指す。

### 2. 研究経過

UCoGe では良質な単結晶に成功した。数種類の単結晶を調べることにより、強磁性や超伝導転移に関し 試料依存性が大きいことが明らかになった。特徴的な試料に対し希釈冷凍機温度までの磁化測定、 NMR/NQR 測定を行なった。

UNiSi2 に関しては、MPMS 用高圧下磁化測定セルの立ち上げを行った後、強磁性キュリー温度の圧力 依存性を測定し、磁気量子相転移圧力を決定する。URu2Si2 に関しては良質な単結晶を育成し、隠れた秩 序の前後で Si サイトの NMR や、Si サイトを Ge に置換した試料で Ge サイトの電場勾配に変化が見られ るか調べる。さらにコンプトン散乱実験により、5f 電子の運動量分布を測定し、隠れた秩序に関する情報 を得る。

## 3. 研究成果

UCoGeの良質な単結晶試料を用い、<sup>59</sup>Co核の核四重極共鳴実験を行い1) T<sub>Curie</sub>以下の1Kでは試料の全 領域が強磁性状態になっていること、2) 超伝導は強磁性領域で起こっていることを明らかにした。さらに 3) UCoGe と同じ結晶構造を持つ参照物質 YCoGe では強磁性も超伝導も見られない通常金属であること明 らかにした。これらの結果から、Uの5f電子が強磁性と超伝導の起源になっていることを実験的に示した。 低温の磁化測定より、通常の超伝導体で観測されるマイスナー効果や下部臨界磁場 H<sub>cl</sub>での kink が観測さ れないことから UCoGe では自身の持つ磁化によりゼロ磁場においても磁束が生まれている「自己誘導渦糸 状態」が実現している可能性を指摘した。さらに常伝導状態の核スピン格子緩和率の測定から、c 軸方向に イジング的な(モーメント方向の縦ゆらぎの)強磁性ゆらぎが存在することを示した。理論研究からは、この 磁気ゆらぎによりスピン三重項超伝導が引き起こされる可能性も指摘されており、超伝導との関連性に興 味が集まる。

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>では対称性の破れに注目した NMR 実験を行っているが、現在までのところ隠れた秩序の前後で 異常は観測できていない。一方、最近のコンプトン実験から同型の結晶構造を持つ CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>において重い 電子状態の形成に関する結果が得られている。育成した URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の良質な単結晶試料を用いた実験環境の 整備が完了し、今後、隠れた秩序による電子状態の変化について研究を積み重ねる。

## 4. まとめ

UCoGeの研究では、着実に研究が進んでおり、昨年度は強磁性と超伝導のミクロな共存、今年度は強磁 性超伝導が持つと期待されていた「自己誘導渦糸状態」の可能性や、超伝導の発現機構に関係する磁気ゆ らぎの研究と進んできている。さらに URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の隠れた秩序の問題では、フェルミ面研究では新たに注目 されているコンプトン散乱実験で新たな局面を迎えようとしている。

# 量子ビームと数値シミュレーションによるスピン系の新奇量子相の探索

# 研究代表者名 原子力機構 Spring-8 坂井徹

## 研究分担者名 東北大金研 野尻浩之

1. はじめに

近年、低次元量子スピン系・ナノ磁性体・強相関電子系の強磁場下の性質として、スピンギャップ・朝 永・ラッティンジャー液体・スピン液体・マグノンのボーズアインシュタイン凝縮・スーパーソリッド・ カイラル液体などの新しい量子相が理論的に予測され、その検証実験が進められている。これらの量子相 は非自明な特性を持つことから、比熱や磁化率などの基本的な物性測定だけでは、単なる状況証拠にしか ならず、もっと具体的に電荷やスピンの構造とダイナミクスを直接捉えるための、放射光 X線・中性子な どの量子ビームによる測定が待望されている。このような背景のもと、本研究では、研究代表者がこれま でに理論的に予測してきた新奇な量子相について、金研・野尻グループによる量子ビームの測定を行い、 その実験データを、具体的な系に即した理論模型の数値シミュレーションにより定量的に解析するという 共同研究を進めてきた。本年度はとくに、野尻グループで実験が進められているスピンラダー系のスピン ギャップ現象に焦点をあてて研究を進めた。

2. 研究経過

最近合成されたスピンラダー系化合物について、野尻グループにおいて、30 テスラまでの強磁場下で電 子スピン共鳴(ESR)測定がおこなわれ、スピンギャップが消失する臨界磁場付近で、線幅の著しい増大 が観測され、さらに臨界磁場以上の高磁場側で反強磁性共鳴が観測された。この実験結果を数値シミュレ ーションにより再現し、この量子相転移のメカニズムを解明するため、研究代表者・坂井が数回金研・野 尻グループを訪問し、実験の詳細を聴取するとともに、具体的なスピンラダー系理論模型を構築し、その 数値対角化によるシミュレーションを実行して実験結果と比較検討した。

3. 研究成果

スピンラダー系の理論模型に対する数値対角化によるシミュレーションと有限サイズスケーリン グの解析により、スピンギャップが消失する臨界磁場より高磁場側では、朝永・ラッティンジャー液 体と呼ばれる臨界スピン液体状態が実現し、ここに三次元的なラダー間相互作用が加わると、反強磁 性長距離秩序が実現することが理論的にわかった。したがって、試料のスピンラダー系は十分強いラ ダー間相互作用があり、それによって三次元的な反強磁性長距離秩序が実現し、その結果として ESR の線幅の増大及び反強磁性共鳴が観測されたことが推定される。さらに、臨界磁場の値やスピンギャ ップのスペクトルの磁場依存性を数値対角化によるシミュレーションと比較することにより、試料中 の結合定数を見積もることもできた。

4. まとめ

本研究では、野尻グループで観測されたスピンラダー系の磁場中電子スピン共鳴における線幅の増大、 及び反強磁性共鳴が、十分大きいラダー間相互作用に起因した、臨界磁場以上における三次元的反強磁性 長距離秩序によるものであることが判明した。そしてこの量子相転移の起源は、スピンラダー系における スピンギャップ相から朝永・ラッティンジャー液体相への磁場誘起量子相転移であることも明らかとなっ た。今後は、この量子相転移のユニバーサリティを決定するための臨界指数などの解析を進める予定であ る。

## 遷移金属炭化物を用いた分子スピントロニクスの研究

### 物質・材料研究機構・三谷誠司

物質・材料研究機構・介川裕章、東北大学・金属材料研究所・水口将輝、高梨弘毅

### 1. はじめに

近年、強磁性金属とフラーレンなどのナノカーボンとを組合せたナノ構造体において巨大な 磁気抵抗効果が発見される等、分子スピントロニクス分野の進展が目覚ましく、興味を集めて いる。しかし、金属系スピントロニクスの試料と比較して、実験の再現性を得るのが難しいな ど、克服すべき問題も多く残されている。それらの問題の一因は、磁性金属と分子の間の界面 が well-definedでないことにあると考えられており、界面での化学結合状態の理解と制御が重 要であると思われる。

本研究では、安定した界面を得ることを目的とし、通常用いられる遷移金属強磁性体に替え て、炭化物強磁性体を用いたナノ構造素子を作製し、顕著かつ再現性に優れるスピン輸送現象 の観測を試みる。

#### 2. 研究経過

本年度は研究の第一段階として、FeやCoの炭化物を中心に、強磁性を発現する遷移金属炭化 物薄膜の作製に関して検討を行った。遷移金属と炭素の同時スパッタ法では、それらのスパッ タ速度が大きく異なるため特段の工夫が必要である。合金ターゲットを用いる場合には、ター ゲットの作製プロセス(焼結かどうか等)や脆さが問題となる。

上記に加えて、従来からの研究の継続であるが、Co-C<sub>60</sub>系グラニュラー薄膜における、コトン ネリングのスピン依存伝導に及ぼす効果の解析手法に関する研究を行った。これは現象の基礎 的理解において、本研究課題に密接に関係しており、今後重要になってくる可能性のある問題 である。

### 3. 研究成果

炭素系薄膜のスパッタ法に関して種々検討し、一定のノウハウを得た。炭素量がある程度多 くても焼結ターゲットを用いた方法によって、高品位試料を作製できる見通しを得た。

また、コトンネリングのスピン依存伝導に及ぼす効果の解析手法に関しては、コトンネリン グ機構の微視的詳細によらず、電圧依存性を解析することによってコトンネリングの次数を見 積もることが有効であるとの知見を得た。

4. まとめ

炭化物強磁性体を用いた分子スピントロニクス研究の基礎として、炭化物薄膜作製のための スパッタ法に関してノウハウを得、また、コトンネリングがスピン依存伝導に及ぼす効果の解 析手法等について理解を深めた。 格子系と結合した低次元量子スピン系の磁気励起

# 研究代表者名 京都大学·基礎物理学研究所·遠山 貴巳

# 研究分担者名 東北大学・金属材料研究所・藤田 全基

## 1. はじめに

ー次元反強磁性スピン 1/2 量子スピン系は格子系と結合すると、スピン・パイエルス転移を起こし磁気 励起にギャップ(スピンギャップ)を生じる。CuGeO3 は無機物で最初に発見されたスピン・パイエルス 物質として有名である。この物質には最近接スピン間だけでなく、次近接スピン間にも反強磁性相互作用 が含まれていることが知られており、磁気的フラストレーションを伴う一次元スピン 1/2 量子スピン系と 見なされる。しかし、フラストレーションによるスピンギャップは小さいと考えられており、スピン励起 で観測されるギャップの主要な部分は、スピン・パイエルス転移による格子変位に伴うダイマー生成に起 因する。磁気励起構造の主要な特徴は分担者の藤田により14年前に解明された。最近稼働を始めた J-PARC はその当時より格段に進歩した分解能を持っており、以前の結果を凌駕する詳細な非弾性中性子散乱が可 能となっている。CuGeO3 に対する実験はすでに始まっており、より詳細な議論が可能な状況となってき ている。そのような状況の下で、新たな実験結果に対応した理論研究が求められている。本研究の目的は、 代表者が開発している動的密度行列繰り込み群法を CuGeO3 に適用して、格子の自由度と強く結合した低 次元スピン系のスピン励起構造の詳細を明らかにすることにある。

## 2. 研究経過

スピン・パイエルス模型は、非断熱極限におけるフォノンに対しては、ダイマー転移後もフォノンのソフト化を起こさないことが、以前の研究により指摘されている。また、そのフォノンの効果がスピン・フォノン間相互作用を通じてスピン励起に顔を出す可能性が同時に示唆されている。一方、スピン・パイエルス模型は、非断熱極限でハミルトニアンを適当に変形することにより、スピン 1/2 ジグザグ鎖にマップさせることが可能であり、スピン液体相とダイマー相の転移を起こすフラストレートした系と考えることができる。そこでまず、次近接反強磁性相互作用まで考えた *J*-*J*-*L*模型に、格子変位による最近接反強磁性相互作用 *J*の変化を加えた模型を設定し、そのスピン励起構造を動的密度行列繰り込み群法を用いて調べることにした。次いで、フォノンを量子的にあらわに取り込んだ動的密度行列繰り込み群法の計算をスピン・パイエルス模型に対して実行した。分担者の藤田とは計算結果と J-PARC での CuGeO3 に対する実験データとの比較・議論を行った。

## 3. 研究成果

フォノンを最近接反強磁性相互作用に対して有効的に繰り込んだ J-J 模型の動的スピン構造因子の計算結果と、フォノンを量子フォノンとしてあらわに取り込んだスピン・パイエルス模型に対する計算結果を比較したところ、スピン分散に異なった振る舞いを見つけることができた。さらに、有効 J-J 模型には見られなかった量子フォノンを厳密に扱ったことに起因する特有の磁気励起構造を見つけることができた。これは特定のエネルギー・運動量空間に現れる。この起源は、量子フォノンをまとったスピン励起構造を理解することができる。また、フォノン自身のグリーン関数を計算することでフォノン励起構造を同定し上記の理解を確認した。現在、これらの成果を出版論文としてまとめているところである。

## 4. まとめ

本研究の最終目的は、格子の自由度と強く結合した低次元スピン系である CuGeO<sub>3</sub>のスピン励起構造の 詳細を明らかにすることであった。J-PARC での実験結果と計算結果が完全に一致するまでには至らなか ったが、理論サイドからどのエネルギー・運動量領域にフォノンの効果が現れるべきかを提案することは できた。今後、実験精度の向上と理論模型の精密化を通じて、更なる両者の一致とその背後にある物理の 解明が進むものと期待される。 S=1/2 および S=1 種を含む有機磁性体の磁場中物性

大阪府立大学・理学系研究科・細越裕子

大阪府立大学・理学系研究科・今澤貴史、岩瀬賢治、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。本研究では、分子内に 2 つの S=1/2を含む有機ビラジカルが、分子内相互作用で形成する S=1種の磁気状態を検討した。具体的には、 ニトロキシド系有機ビラジカル F<sub>2</sub>PNNNO およびフェルダジル系有機ビラジカル *m*-Ph-V<sub>2</sub>の磁気的性質 を磁化や磁気共鳴から検討する。

2. 研究経過

分子内に2つのフェルダジルラジカルを含むビラジカル m-Ph-V<sub>2</sub>は、結晶中で2種類の分子間接近を含 むが、磁化率の温度依存性は、2 分子が二量化したモデルで定性的に説明できた。この物質の磁気相互作 用を詳しく解明するために、低温磁場中の磁化測定を行った。一方、分子内に2種類のニトロキシド系ラ ジカルを含む F<sub>2</sub>PNNNO は歪んだ蜂の巣格子を形成し、非磁性の基底状態を取る。X バンド・Qバンド電 子スピン共鳴実験では単一の吸収スペクトルが観測されていたが、昨年、4.8 T の磁場中での電子スピン共 鳴スペクトルを行い、吸収スペクトルが5本程度に分裂することを見出していた。この物質のスピン状態 を解明するためには、周波数依存性や結晶方向依存性の実験が必要と思われた。

3. 研究成果

<sup>3</sup>He 冷凍機とパルス磁石を組み合わせた磁化測定システムを用いて、0.5 K において *m*·Ph·V<sub>2</sub>の磁化測 定を行った。二段階の飽和が観測されたが、最初の飽和では磁化が直線的に増大し、二段目の飽和がなだ らかな上昇を示すことから、クラスター系というよりはむしろ無限系の磁気ネットワーク形成が示唆され た。結晶構造に見られた2種類の分子間接近によって交替ラダーが形成されていると考えられるので、今 後理論的な解析を行いたい。一方、F<sub>2</sub>PNNNO 単結晶を用いて、外部磁場を各結晶軸に平行に加えながら 電子スピン共鳴実験を行った。各結晶軸に対して135 あるいは190 GHz と、360 GHz の2つの周波数を 用いて 2~20 K の温度範囲で実験を行った。ピーク分裂の温度変化が小さいこと、磁場印加方向に依存し てピーク分裂が変化することが明らかとなった。また、異方性の小さい試料の共鳴周波数を精密に決定す るために適した磁場マーカーの検討も行った。

4.まとめ

有機ビラジカル2種類について、パルス強磁場中での磁化測定と電子スピン共鳴実験を行った。2 つのS = 1/2が強磁性的に結合した有機ビラジカル m-Ph-V<sub>2</sub>の強磁場磁化測定から、分子内磁気相互作用が数十K程度であること、分子間に少なくとも2種類の反強磁性相互作用が働くことを明らかにすることができた。引き続き、基底状態に関する実験的研究と磁場中挙動に関する理論的考察を行ってゆく。一方、数百Kの強い分子内強磁性相互作用によってS = 1種を形成している有機ビラジカル F<sub>2</sub>PNNNO単結晶について電子スピン共鳴実験を行い、異方的なピーク分裂を観測した。分子間相互作用と磁気異方性について解明するために、より強磁場中での実験を今後行うとともに、理論的考察も進めてゆく予定である。

走査型トンネル顕微鏡で探る高スピン偏極磁性合金薄膜の表面状態とスピン依存伝導

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、高梨弘毅

1. はじめに

本研究は申請者がこれまで開発・蓄積してきたスピン偏極 STM の手法を用いて高スピン偏極材料の 形状構造・磁気構造・スピン依存伝導・表面スピン偏極電子状態との相関をナノ領域で調べることで ある。これまでのスピン流・スピン依存伝導の研究は薄膜試料を微細加工した固体デバイスを用いた (サブ) ミクロン領域の観測が主流である。これに対して本研究の特徴は、強磁性探針を用いたスピ ン偏極 STM の手法を用いることであり、 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 などの 利点を持つ。

われわれはこれまでにAr<sup>+</sup>イオンエッチングと 400℃以上のアニールによってL1。 FePt (001)規則合 金薄膜の清浄表面の作製と評価を報告してきた。 しかし、スピン偏極表面準位をより明瞭に検証す るためには、最表面層の元素をコントロールした清浄表面の作製と評価が不可欠である。この問題を 解決する有力な手法の1つは、単原子層交互蒸着法によって高品位なエピタキシャルL1。型規則合金 薄膜を作製し、そのSTM/STS観察を行うことである。現有の装置ではPtの蒸着が困難なため、今回は単 原子層交互蒸着法によるL1<sub>0</sub>FePd (001) 薄膜の作製とそのSTM観察を行ったので報告する。

### 2. 研究経過

実験はLEED/Auger, STM観察が可能な超高真空蒸着装置(<5×10<sup>-11</sup> Torr)で行った。Cr, Fe, Pdの蒸着には電子ビームガンを用い、Auの蒸着はK-cellを用いて行った。L1<sub>0</sub>FePd(001)薄膜はAu(001)-(5×28)清浄表面上に、FeとPdを1原子層ずつ交互にn回積層させる単原子層交互蒸着法([Fe/Pd]n)により作製した。図1には今回の実験で用いた薄膜の層構成を示す。基板にはMg0(001)単結晶板を用い、その上にCr層を3nm室温蒸着し、Au層を基板温度250℃で100nm成長させた後、300℃でアニールを行いAu(001)清浄表面を作製したものを用いた。Au(001)清浄表面特有の再配列はSTMによって確認した。Auの表面偏析を避け、かつ原子レベル平坦な清浄表面を得るために、n=1のみ[Fe(1nm)/Pd(1ML)]としn=1~4までは室温蒸



着した。その後は [Fe/Pd] 5-8 層以上は基板温度を上げて成長させる2段階成長法を用いて作製した。

### 3. 研究成果

異なる条件で作成した薄膜の比較の例として、図1には(A) [Fe/Pd]n=4まで室温蒸着後150度アニ ール(B) [Fe/Pd]n=4まで室温蒸着後n=5-8基板温度150度で作製したFePd(001)薄膜のSTM像 を示す。(走査範囲は90nm)(A)室温蒸着後150度アニールした試料では原子レベルで平坦なテラス は形成されず、島状成長していることがわかる。島の粒子の大きさは4~7nmである。これに対して(B) n=4まで室温蒸着後n=5-8基板温度150度で作製した試料では、平坦なテラスと高さ(深さ)1ML の四角い島(穴)が形成されており、そのステップの方向も<110>方向に配列している様子が観測さ れている。LEEDの結果p(1×1)構造が観察され、オージェ電子分光法によって試料清浄度を確認 したところ、Auの表面偏析を抑制し、C, 0<sub>2</sub>などの不純物は検出感度以下であることを確認している。



図1FePd 薄膜のSTM 像 (90nm×90nm)

L1<sub>0</sub>型規則合金薄膜が形成されているかどうかはX線回折、または磁化測定によって確認することがで きる。図2にはその1例として[Fe/Pd]n=4まで室温蒸着後n=5-8基板温度150度および300度で 作製した試料L1<sub>0</sub>FePd(001)薄膜の磁化測定の結果を図2に示す。磁化測定は東北大金研高梨研に設置 されている極磁気カー効果測定装置を用いて室温で行った。



両者ともに、磁化の容易方向は試料の面内方向 であり、大きな垂直磁気異方性を示していない ことがわかる。すなわち十分な規則度を有する L1<sub>0</sub>FePd(001)薄膜が形成されていないことを示 す。しかし、両者を比べると基板温度 300 度で 作製した試料の方が垂直磁気異方性が大きくな っていることがわかる。

# 4. まとめ

単原子層交互蒸着法によって高品位なエピタキシャルL1<sub>0</sub>型FePd(001)規則合金薄膜の作成とSTM、 LEED, AESを用いた構造の評価とその磁化測定を行なった。 $[Fe/Pd]n = 4 \pm c = 3 \pm \pi = 5 - 8 \pm \pi = 150 - 300$ 度で作製した結果、Au, C, O<sub>2</sub>の表面偏析を抑制し原子レベルで平坦なテラスを有するFePd(001)薄膜の作成に成功した。しかし磁化測定の結果、+分な規則度を有するL1<sub>0</sub>FePd(001)薄膜 が形成されていないことも判明した。

今後は作成条件を最適化することにより、十分な規則度を有する高品位なエピタキシャルL L1<sub>0</sub>FePd(001)薄膜が可能になると考えている。最表面層の元素をコントロールした清浄表面の作製す ことにより、スピン偏極表面準位をより明瞭に検証することができると期待している。

# 原子層制御交互蒸着法による L1<sub>0</sub>型および L2<sub>1</sub>型規則合金薄膜の作製と 磁気特性の最適化

# 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 名古屋工業大学・大学院工学研究科・田中雅章 東北大学・金属材料研究所・水口将輝, 桜庭裕弥, 高梨弘毅

## 1. はじめに

最近,磁気記録関連分野では,記録密度のさらなる向上を目指し,規則合金を構成磁性材料として利 用する提案がいくつかなされている。記録媒体用材料としては、高い垂直磁気異方性を実現するために FePt 合金をはじめとする L1。合金が、ハードディスク用読み取りヘッドや磁気ランダムアクセスメモリ ー用材料としては、伝導電子が高いスピン偏極率を示す L2,型ホイスラー合金が注目を浴びている.し かしながら、これらの合金を規則化させる際には、一般に、低温での成膜後に高い温度でのポストアニ ールが必要となり,素子加工プロセスとの整合性に課題を残すケースがみられている.また,結晶配向 性の向上や結晶規則度の制御は熱平衡状態下での作製条件の最適化に頼らざるを得ず、多くの場合、高 度に規則化した合金から期待される潜在的能力を十分に引き出すには至っていない。新たな材料作製法 を通じてこれらの問題を克服する1 つの戦略として、原子層制御交互蒸着法の利用が期待される.本共 同利用研究は、これまで原子層制御交互真空蒸着法を用いて L1。型構造を有する規則合金薄膜を作製し てきた東北大学金属材料研究所・高梨グループと、L2,型ホイスラー合金を作製してきた名古屋工業大 学・壬生グループが共同し、それぞれのグループのノウハウを用いて作製した薄膜試料を提供し合い、 壬生グループが得意とする計測技術であるメスバウアー分光を通じて試料の局所的な構造や磁性を評価 し、高梨グループが得意とする計測技術である電流垂直方向磁気抵抗効果測定を用いて磁気抵抗効果に 及ぼす界面効果の影響などを評価することによって、高いパフォーマンスを示す磁性規則合金材料を探 索して行こうとするものである.

## 2. 研究経過

原子層制御交互蒸着法を用いた L1<sub>0</sub>型規則合金 FeNi 薄膜の作製を東北大学にて試み, L2<sub>1</sub>型規則合金 Co<sub>2</sub>MnSn を含む強磁性/非磁性多層膜の作製を名古屋工業大学にて試みた.前者は高い垂直磁気異方性の実現を目指したもの,後者は高い電流垂直方向磁気抵抗効果の実現を目指したものである.作製された FeNi 薄膜の局所物性(内部磁場,電場勾配)測定および相同定をメスバウアー分光法を用いて名古屋工業大学にて行い, Co<sub>2</sub>MnSn 系多層膜の微細加工および電流垂直方向磁気抵抗効果測定を東北大学にて行った.

## 3. 研究成果

FeNi 薄膜においては、バッファー層および基板温度の適切な選択により垂直磁気異方性が誘起される ことが、東北大学のグループにより確認された.メスバウアー分光法を用いてFeNi 薄膜の評価を行った 結果、垂直磁気異方性がみられなかった試料はA1型不規則合金相ほぼ単相からなるのに対し、垂直磁化 傾向がみられた試料ではL1<sub>0</sub>型規則合金相とA1型不規則合金相が共存していることがわかった.L1<sub>0</sub>型 規則合金相の割合は最大 54%程度であった.今後、この情報を試料作製にフィードバックし、L1<sub>0</sub>型規 則合金相の割合を増加させることにより、より大きな垂直磁気異方性を実現することができるものと期 待される.一方、L2<sub>1</sub>型規則合金 Co<sub>2</sub>MnSn を含む磁性多層膜の電流垂直方向磁気抵抗効果測定に関して は、時間的制約もあり微細加工条件の最適化が十分でなく、大きな磁気抵抗効果や系統的なデータが得 られるには至っていない.問題点と対策については既に十分議論されており、次年度以降の発展が期待 できる.

4. まとめ

両グループの試料作製技術と測定技術を相補的に用い,規則合金を用いた垂直磁化膜と磁気抵抗素子の作製と特性最適化に向けての研究を進めた.特に,垂直磁気異方性を示す FeNi 薄膜に関しては,他の手法では得られないユニークな情報が得られており,今後さらなる発展が期待できる.

希十類多核錯体における磁気的相互作用の改善と新規単分子磁石への展開

# 研究代表者 電诵大先進理工・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、吉居俊輔 東大院総合文化・岡澤 厚、電通大先進理工・藤原 慶、島田貴士

#### 1. はじめに

我々はこれまでに希土類 Ln (4f) イオンと遷移金属 M (3d) イオンを含む物質を合成し、単分子 磁石としての性能評価を進めてきた。そのような磁性材料の開拓において、性能の改質、改善(ヒ ステリシス発現温度の向上など)は急務である。さらに、その交換相互作用とエネルギー準位を高 周波 (HF-)EPR と磁化測定により評価してきた。HF-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、相互作用を精密に決定できる。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。

### 2. 研究経過

我々の試料は 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。この錯体の中で働 く 4f-3d 交換相互作用は単分子磁石の性能にどのような影響を与えるか。この命題に解を与えるため には、3d スピンの大きさを変えて、それに応じて 4f-3d の大きさを系統的に変化させられるような 同形分子を構築して調査することとした<sup>1,2)</sup>。特に反磁性イオンを選んだ場合には交換相互作用を欠 落させることができる。磁性材料に対する開発設計指針を得ることを目標とする。

また、4f-3d イオン間に磁気的相互作用が働いているとき、この大きさを精密に決めることは従来 困難であった。我々はこの問題に対して一つの解答を与えた。その手法は以下の通りである:(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-3d 間に反強磁性的相互作用が 働く場合)。(2) その相互作用定数を磁化測定により定めて Zeeman ダイヤ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。特に 4f-3d 間に強磁性的相互作用が働く場合、負の交差磁場は EF-EPR によって のみ測定できる。(4) 交差磁場の大きさから相互作用定数を求める。現在、種々の構造を有する 4f-3d ヘテロ金属錯体を用いてこの手法の一般性を確認しつつある<sup>3,4)</sup>。

3. 研究成果

今回、同形結晶となる  $[Dy_{2}M]$  の系で単分子磁石開発を展開した<sup>2)</sup>。 $M = Ni^{II}(S = 1)$  と  $M = Cu^{II}(S)$ = 1/2) は既に報じているが、M =  $Pd^{II}$  (S = 0) は新規化合物である(図1)。 $[Dy_2Pd]$  はパルス磁化測 定においてヒステリシスを示した(図2)。交流磁化率の結果などと併せて、ヒステリシスの発現は 磁化の反転が低温において凍結(ブロック)することに起因することを確認した。









磁化反転のダイナミクスは Arrhenius 式に従い、[Dy<sub>2</sub>Pd] について、 $\Delta/k_{\rm B} = 28.6(11)$  K、 $\tau_0 = 8.0(19)$ ×10<sup>8</sup> s と求められ、ブロッキング温度を見積もると  $T_{\rm B}$  = 1.1 K となった。この温度以下でヒステ リシスが観測されるという予想は、磁化曲線の測定結果と矛盾しない。同様な測定と解析によれば、 単分子磁石である [Dy<sub>2</sub>Cu] について、その性能がやや向上し ( $\Delta/k_{\rm B}$  = 47(4) K、 $T_{\rm B}$  = 1.8 K)、さらに  $[Dy_2Ni]$ は、その傾向が顕著であった ( $\Delta/k_B = 62(4)$ K、 $T_B = 2.5$ K)。まとめると、3d スピンが大き

いほど、より高い活性化エネルギー障壁とブロッキング温度が得られることがわかった。

次に、4f-3d 間の磁気的相互作用の評価を述べる。これまで主として Cu や Ni 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てきたが、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<sup>3)</sup>。Cu<sup>2+</sup> (3d<sup>1</sup>) と V<sup>4+</sup> (3d<sup>9</sup>) 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。研究対象として最も 系が単純な二核系を選んだ (図 3)。M = Cu, V と Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er を組み合わせた [LnM] 錯 体を合成した。X 線結晶構造解析によれば全て同形であり、4f-3d の間はフェノラート酸素一原子で 二重に架橋されている。

磁化と HF-EPR 測定を併用して、相互作用定数を求めた結果を図4に示す。 $Cu^{2+}$ を用いると強磁性的カップリングが得られ、その相互作用定数の大きさは Gd から Er へ原子番号に応じて単調に減少した。 $V^{4+}$ の場合には、反強磁性的な Gd-V を除いて相互作用は小さかった。



図3 [LnCu] の結晶構造解析図。[LnV] は Cu<sup>2+</sup>の替わりに VO<sup>2+</sup>で与えられる



図4 [LnM] における  $J_{Ln-M}$  の Ln と M の依存性

強磁性的相互作用には Ln と M の磁性軌道の直交が必要条件である。Cu<sup>2+</sup> と V<sup>4+</sup> の比較におい ては、前者が強磁性的、後者が反強磁性的相互作用を示すことは磁性軌道の対称性の違いで説明され る。また、4f 不対電子数は Gd<sup>3+</sup> の7を最大にして、そこから遠くなるに従って減少する。つまり、 相互作用定数は 4f 不対電子数に依存しており、軌道角運動量からの寄与や磁気異方性とは無関係に、 スピン-スピン相互作用が交換相互作用に本質的であることを示す。さらに、[Ln<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]の系における検 討では、軽/重希土類の二群を比較すると、相互作用は Gd を境にして強磁性/反強磁性が入れ替わ ることが示された<sup>4)</sup>。これは、全角運動量がそれぞれ J = L - S, L + S であり、前者では  $J \ge S$  は異符 号、後者では  $J \ge S$  が同符号であることから説明できる。つまり、スピン角運動量が相互作用全体の 符号を決定付けると考えられる。

4. まとめ

単分子磁石の開発において、4f-3d ヘテロ金属錯体は有望な骨格であることを確認した。特に3d ス ピンの存在は、高いブロッキング温度を得るための鍵因子となる。単分子磁石の合成開発において、 材料開発の設計指針の一つを得ることができた。また、交換相互作用の精密な決定を進めて、相互作 用定数に規則的な元素依存性が見られることを明らかにした。周期律の理解を一歩進めることができ たと言ってもよい。これは、将来 NdFe や SmCo 等の商業的磁石の開発などにも適用できるかもしれ ない。本研究の推進を通じて、我々の提案している実験手法の一般性や応用発展性を検証できた。有 機フリーラジカルを希土類イオンに直接配位させた錯体を用いた実験により、現在、4f-2p ヘテロス ピン系についてもこの手法が実施可能であることが示されつつある。

発表論文

- "Ferromagnetic Gd-Cu, Tb-Cu, and Ho-Cu Couplings in Isomorphous [Ln<sub>2</sub>Cu] Complexes," A. Okazawa, R. Watanabe, M. Nezu, T. Shimada, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Lett.*, **39**, 1331-1332 (2010).
- "Single-Molecule Magnet Behavior Enhanced by Magnetic Coupling between 4f-3d Spins," A. Okazawa, H. Nojiri, T. Ishida, and N. Kojima, *Polyhedron*, in press (2011) 10.1016/j.poly.2011.03.020.
- "Chemical Trend of 4f-3d Exchange Couplings in Heterometallic Complexes with Ln = Gd, Td, Dy, Ho, Er and M = Cu, V," R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Commun.*, 47, 2110-2112 (2011).
- 4) "Exchange Couplings in One-dimentionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]<sub>n</sub> Compounds. A Chemical Trend of the Coupling Parameter," A. Okazawa, K. Fujiwara, R. Watanabe, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Polyhedron*, in press (2011) 10.1016/j.poly.2011.03.007.

光スピン間相互作用を利用した、スピン流の高速計測と制御

研究代表者名 日本大学理工学部・電子情報工学科・塚本 新

# 研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·齊藤英治

### 1. はじめに

スピントロニクスデバイス研究分野において、その高集積化のみならず、高速化が極めて重要な課題と なっており、本研究では、光スピン間相互作用、伝導・局在電子からなるスピン流の制御に向けた高速ス ピンダイナミクス制御・解明を主目的とする。主に局在スピンを対象とし、光、物質内スピンの持つ角運 動量情報の高速伝達・変換に向け、対象材料に対する電流・スピン流伝導特性の計測・評価および、超短 時間パルス光源を利用した、極短時間領域でのスピン状態検出・ダイナミクス計測を相補的に実施する。

本年度は、強く結合した伝導・局在電子磁性に基礎を置く磁性体自体のスピンダイナミクス特性制御法 に重点を置き、磁性体内において情報を担う角運動量と、磁場等により誘起されるトルクの大きさを決定 する磁気モーメントとの関係を、従来のフェロ磁性体に比べ高い自由度で制御する方法、動的特性との相 関につき検討を行う。

## 2. 研究経過

本研究では、上記目的のため、副格子磁化を有するフェリ磁性体に注目し、実効的な磁気モーメント、 実効的な角運動量を、組成・温度特性に対するそれらの補償状態も利用し広範囲な制御を図る。具体的に は GdFeCo からなる希土類遷移金属合金薄膜つまり 3d/5d/4f 電子系からなるフェリ磁性体を対象とし、正 味の角運動量・磁気モーメント間の関係が強く動特性に現れる角運動量補償点近傍の組成範囲につき検討 した。フェリ磁性体の磁気構造ダイナミクスは、反値全幅 90fs 程度の超短パルスレーザー光を光源とした ポンプ・プローブ計測法による時間領域高速磁化応答測定を行った。

## 3. 研究成果

本年度の主な成果は以下の通りである。

- 1. 実効的"角運動量"制御検討につき、反平行な副格子磁化を有する重希土類 (Gd) および遷移金属 (FeCo) からなる合金の組成調整により、実効的"角運動量"の変化を示す歳差運動および Gilbert ダンピング 定数 α の広範な変化を確認した。超短パルス光利用超高時間分解能スピンダイナミクス計測を用い、特 に α 値は、Gd 量 x=20~29at.%の範囲で"角運動量補償"組成近傍である x=23.5at.%で極大を示し、0.05 ~0.31 という広範な変化を確認した。
- 2. 磁気モーメント由来の補償現象である磁化補償現象を利用し、磁化の歳差スイッチングが励起可能で あることを確認した。これは、直流磁場中にて超短パルス光照射により磁化補償点を越える極短時間加 熱を行うことで実効的磁気モーメントの向きを反転し、磁化に反転トルクを与え得る事を示す。
- 3. 電流・スピン流伝導特性計測用電極構造形成につき、上記磁性合金試料体へ種々の積層構造における 歳差運動励起条件検討、新規プラズマイオンエッチング装置導入および加工条件検討、エッチングマス ク用電子線リソグラフィ装置導入検討を行った。

まとめ

今回、強く結合した 3d/5d/4f 電子系からなる GdFeCo フェリ磁性体を対象とした超高速分光計測により、 角運動量補償現象に起因した正味の磁化が示す歳差運動およびダンピング定数の増大効果、比較的大きな 組成依存性を明らかにした。また、超短パルス光照射によるサブ ps 減磁効果および磁化補償現象を相補的 に用いることにより磁化の歳差スイッチングが励起可能であることを確認した。

L1<sub>0</sub>FePt系規則合金薄膜を用いた強磁性-反強磁性ドットアレイの作製と磁気特性

研究代表者名 秋田大学・工学資源学部・石尾俊二

# 研究分担者名 秋田大学・工学資源学部・長谷川崇

### 1. <u>はじめに</u>

ビット・パターン・メディア(BPM)は2Tbit/inch<sup>2</sup>を超える超高密度磁気記録媒体として期待されてい る。BPMでは、例えば2.5インチのガラス基板上にナノドットを規則配列する必要があり、その作製には 電子ビームリソグラフィを用いた微細加工やナノドットの自己組織化等の様々な方法が試みられている。 しかしBPMを構成するナノドットの磁化反転磁場分布や磁化反転過程の制御、記録情報の書き込み方法あ るいは経済性等解決すべき課題が数多く残されている。一方BPM材料として*L*1₀FePt系規則格子が注目さ れている。*L*1₀FePt系規則格子は、10<sup>7</sup>erg/cm<sup>3</sup>を超える大きな結晶磁気異方性を示し、ドット直径が10nm 以下でも熱揺らぎ耐性を示すため、2Tbit/inch<sup>2</sup>を超える超高密度磁気記録媒体の有力な媒体材料である。 また*L*1₀-fccの結晶構造変化が容易に起こるとともに、イオン照射や熱拡散処理によってRhやIrを微量添 加することによって強磁性一反強磁性転移を起こすため、ハード-ソフトBPMや強磁性一反強磁性BPMを 形成できる可能性がある。

本報告では、*L*1<sub>0</sub>FePtRh 系規則合金薄膜について、電子ビームリソグラフィと元素拡散熱処理を用いた 直径 15nm までのナノ・ドットアレイ合成とその磁気特性評価の結果を報告する。

### 2. 研究経過

L10FePtRh 系材料の合成法とその基礎物性評価について、以下の検討を行った。

- (1) 酸化物添加/急速加熱法による FePt 高規則化・[001]高配向膜の作製 [参考論文 1,2]
- (2) 熱拡散処理と電子ビームリソグラフィによる直径 15nm までのドットアレイの作製[2]
- (3) L10規則格子ナノ・ドットアレイの磁化スイッチング特性の評価

## 3. 研究成果

(1) 酸化物添加/急速加熱法による FePt 高規則化・高配向膜の作製

厚さ約 7nm の  $L_{10}$ 高規則化[001]高配向膜を酸化物添加/高速加熱熱処理によって作製した。図 1 に種々の酸化物添加を行った際の、[001]回折強度のアニール温度依存性を示した。図のように ZnO を微量添加することによって、400~500℃の低温で  $L_{10}$ 規則化が生じていることが判る。図 2 には、FePt に ZnO を添加した際の透過電子顕微鏡像を示した。優れた[001]配向膜が形成されていることが判る。

(2) 熱拡散処理と電子ビームリソグラフィによる直径 15nm までのドットアレイの作製

先ず FePt 極薄膜(1.7nm)のドットアレイを形成し、その上に反強磁性 Feso(Pto.7eRho.34)50 合金薄膜をスパッタし、次いで急速加熱熱処理を加えて強磁性-反強磁性パターン(パターン①)を作製した。その磁気力 顕微鏡像を図3に示す。現時点で、ドット直径が30nm 程度のパターンが形成されており、更に微細なド ットアレイの作製が可能である。また図4には、電子ビームリソグラフィで作製したドット直径15nmの 孤立ドット型パターン(パターン②)の磁気力顕微鏡像を示す。図のように明瞭な白黒コントラストが観察さ れている。すでに電子ビーム微細加工では25nm 以下ドット間ピッチでパターンが形成されており、 1Tbit/inch<sup>2</sup>クラスのドットアレイは作製可能になっている。

(3) L10規則格子ナノ・ドットアレイの磁化スイッチング特性の評価

図5には、電子ビーム微細加工の後、種々の熱処理を施して作製したドットアレイ(パターン②)の保 磁力のドットサイズ依存性を示した。熱処理法によって保磁力が異なるが、直径15nmのドットでも保磁 力が20kOeを超えており、FePtがBPM材料としての優位性を有することを示している。

### <u>4. まとめ</u>

L1oFePt 系 BPM の実現をめざして、高規則化・高配向膜の作製法の検討を行い、ZnO の微量添加によって 400~500℃の低温熱処理によって優れた高規則化・高配向膜が作製できることを示した。次いでドットアレイの作製を行い、強磁性 - 反強磁性型パターン(パターン①)では直径 30nm のドットアレイ、孤立ドット型パターン(パターン②)では直径 15nm のドットアレイを作製できた。更にドットアレイの磁気特性の評価を行い、パターン②の直径 15nm のドットアレイでも、20kOe を超える保磁力を示すことを確認した。これらは、ドットサイズ、保磁力の点で、FePt が 2Tbit/inch<sup>2</sup>を超える超高密度磁気記録媒体であることを実証している。今後、孤立ドット型パターン、ハード - ソフト型パターン、強磁性-反強磁性型

パターン等の特徴、および作製法としてのイオン照射、微細加工/熱処理等の長所・短所を更に精査することが必要である。

参考文献

- 1. H. Yamane, T. Narisawa, T. Hasegawa, and S. Ishio, "Structural characterization for *L*1<sub>0</sub>-ordered FePt films with (001) texture by x-ray diffraction", J. Appl. Phys., 108, 113923, 2010.
- 2. S. Ishio, T. Narisawa, S. Takahashi, Y. Kamata, S. Shibata, T. Hasegawa, Z. Yan, X. Liu, H. Yamane , Y. Kondo, J. Ariake, "L1<sub>0</sub> FePt thin films with [0 0 1] crystalline growth fabricated by SiO<sub>2</sub> addition—rapid thermal annealing and dot patterning of the films" J. Magn. Magn. Mater. , 2011 in press





図 2 ZnO 添加を行い 450℃の急速 加熱熱処理を行って得られた[001] 配向 *L*1₀FePt 薄膜の TEM 像



図4 孤立ドット型パターンのMFM像。下図は、MFM 画像中の黄線部の磁気コントラストの変化

図 5 種々の熱処理条件で作製した孤立型ド ットパターンの保磁力のドットサイズ依存 性

Ln<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> (Ln = La, Pr, Sm, Eu)の結晶構造と磁気的性質(スピングラス状態): 陽イオ ンとスピン配列の相関

# 研究代表者名 中央大学・理工学部・大石克嘉

研究分担者名

## ex.東北大学・金属材料研究所・鳴海康雄 中央大学大学院・理工学研究科・武田 篤,平川 大樹

1. はじめに

2005年に、Frampton と Battle 等により、La1sLisRh5O39及び Pr1sLisRh5O39の合成、結晶構造と簡単 な磁気特性について報告された。<sup>1</sup>この報告では磁気特性に特段の結果はなかったが、その後 Rh イオンを Fe イオンで同時に La イオンを Nd イオンですべて置換した Nd1sLisFe5O39の結晶構造と磁気特性に関す る報告<sup>2</sup>では、5.8K以下の温度領域において Nd1sLisFe5O39の交流磁化率  $\chi_{AC}$ が周波数依存性をもつ結果 から、Nd1sLisFe5O39がスピングラス状態を示す事が示唆された。同時に、同酸化物の Nd イオンをすべて La イオンで置換した La1sLisFe5O39では、Nd の場合と同じ結晶構造をもつものの、 $\chi_{AC}$ の周波数依存性は 見られず、La と Nd の違いがスピングラス状態の有無に関与している事が報告されている。しかしながら、 詳細な結果は出されておらず、本スピングラス状態に関してはほとんどわかっていないのが現状である。

本研究では、Ln<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> (Ln = 希土類イオン)酸化物のスピングラス状態についてさらに調べるため に、その結晶構造を解析するとともに、東北大学金属材料研究所の磁気物理学研究室と共同で、パルス強 磁場中において ESR スペクトルを測定する事により、Ln<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub>のスピングラス状態と ESR スペクト ルとの相関を調べ、結晶構造内に存在する各イオンの電子スピン状態とスピングラス状態(磁気的性質)との 相互関係について考察する事を目的としている。

### 2. 研究経過

測定用の試料として、La<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub>, Nd<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub>, Sm<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> 焼結体を,遊星ボールミルを用いた固相反応法によ り合成した。得られた焼結体試料をX線回折装置により調べる事に より、合成したすべての試料が単一相である事を確認した。同時に、 得られたX線回折データを用いたRietveld構造解析を行なう事によ り、試料の結晶構造を調査した(図1)。その結果、試料の結晶構造の 大枠である格子定数 a は、希土類イオンのイオン半径の減少(La→ Nd→Sm)に伴い収縮する事がわかったが、さらに詳細な構造内のイ オン(原子)間距離については現在調査中である。



試料の直流磁化率 χ<sub>DC</sub> を ZFC と FC の 2 つのモードで, 常温から 2K までの温度領域で測定した。同時に, 試料の交流磁化率 χ<sub>AC</sub> を数 種類の周波数で常温から 2K までの温度領域で測定した。

図 1 Ln<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> (Ln = 希土類イオン) の結晶構造

La1sLisFesO39の場合の結果を図2に示す。7.8Kに磁気転移が見られるが、 $\chi_{AC}$ は周波数には依存性を持っていない事が確認される。この結果に対して、Nd1sLisFesO39の場合の交流磁化率 $\chi_{AC}$ が周波数に対して依存性をもち同時に 5.8K 近傍に転移が確認される(図3)。Sm1sLisFesO39試料については現在測定を行なっ

ているところである。

次に,磁化率の測定が 終了している La18Li8Fe5O39(<u>非スピ</u>ン ス ラ 体 ) F Nd<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub>(スピング ラス体)試料について、パ ルス強磁場下での ESR スペクトルの測定を1.6K 以上の温度領域で行なっ た。まず,非スピングラ ス 体 で あ ろ





La1sLisFesO39のパルス強磁場中における ESR スペクトルを図 4(共鳴周波数は 135GHz)に示す。横軸は印 加したパルス磁場(単位はテスラ: T)を,縦軸は吸収強度を示している。図 4 より,吸収スペクトルは, 2.0T~4.5T の磁場領域で温度が低温であるほどブロードニングする事が確認されるが,すべての測定温度 領域で約 5T 付近に吸収が見られ,またその吸収位置は温度が変化しても変化していない(同図の点線部) 事がわかる。これに対して,スピングラス体である Nd1sLisFesO39の ESR スペクトルを図 5(共鳴周波数は 135GHz)に示す。この場合には、交流磁化率測定により確認されたスピングラス転移温度である 5.8K を 境に,吸収位置に変化が見られる事が確認される(同図の 2 種類の点線部)。吸収位置の変化は,結晶構造 内に存在するイオンの電子状態の変化と相関をもつと考えられる事から,スピングラス状態と構造内のイ オンの電子(スピン)状態の変化が対応している事が示唆される。今後は、より詳細にイオンの電子(スピン) 状態の変化を解析する事により、この ESR スペクトルとスピングラス状態の相関について調べていく予定 である。



## 図4 La18Li8Fe5O39のESR スペクトル



図 5  $Nd_{18}Li_8Fe_5O_{39} O ESR スペクトル$ 

# 3. 研究成果

同一の結晶構造をもつがその構造内に含まれる希土類イオンの相違(La と Nd イオン)により、スピングラス状態の発生に違いが見られる La1sLisFesO39 と Nd1sLisFesO39 酸化物について、スピングラス転移が発現する 5.8K を含む 1.6K~40K の温度領域において、パルス強磁場下での ESR スペクトルを測定した。その結果、Nd1sLisFesO39 のスピングラス転移の前後において、ESR スペクトルに明かな変化が見られる事が確認された。現時点では、本 ESR スペクトルに関してはよくわかっておらず、今後より詳細な測定を継続する必要があるが、本測定及び結果は世界的に見て初めての試み及び結果であり、現時点でも十分な意義があると言える。

# 4.まとめ

La<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> と Nd<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> 酸化物について,物質の合成,構造解析,直流・交流磁化率測定 及び,パルス強磁場下で ESR スペクトルを測定することにより,スピングラス状態と構造中のイオ ンの電子状態が関係している事が示唆された。

## References

1: P. P. Frampton, P. D. Battle, C. Ritter, Inorg. Chem. 2005, 44, 7138-7142. 2: S. Dutton, P. D. Batrle, F. Grandjean, G. J. Long, K. Oh-ishi, Inorg. Chem. 2008, 47, 11212-11222. マルチフェロイック物質 RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>における圧力誘起磁気秩序と誘電性

# 研究代表者名 東北大学・多元物質科学研究所・木村宏之

## 研究分担者名

### 東北大学・多元物質科学研究所・福永守、野田幸男、東北大学・大学院理学研究科・藤山聖

#### 1. はじめに

マンガン酸化物 RMn<sub>2</sub>0<sub>5</sub> (*R* は Bi, Y, 希土類) は巨大な電気磁気効果を示す物質として知られ, 盛んに研究 されている.この物質の特徴は, 強誘電性と反強磁性が共存し, その秩序変数が互いに強く結合しており, *R* サイトを様々な希土類元素に置き換える事で多彩な磁気誘起誘電性(磁場印加による電気分極の増大, 減少, 向きの 90 度回転等)を示す事である.この系では長周期磁気秩序が起こり,その磁気伝播ベクトル の温度変化と強誘電電気分極の変化と密接に関係している.しかし,強誘電性と反強磁性が微視的にどの ように結びついているのか, 即ちスピンと電気分極(原子変位)の相互作用の起源はまだ明らかにされて いない.

### 2. 研究経過

RMn<sub>2</sub>0<sub>5</sub> は常圧・低温で格子整合磁気秩序相が存在し、希土類の種類により、結晶格子に対して 1 倍・2 倍・3 倍・4 倍の周期を持つ事が明らかになっている.いずれの相においても強誘電が発現するが、その性 質が質的に異なるのか、量的に異なるのかは明らかになっていない.希土類イオンのイオン半径が大きく なるほど磁気秩序周期が長くなる傾向にある事から、希土類イオンがもたらす化学的圧力により格子が歪 み、それにより磁気相互作用の拮抗状態が変化し、磁気構造の周期が決定されていると考えられる.そこ で我々は 3 倍周期磁気相を持つ EuMn<sub>2</sub>0<sub>5</sub>に注目し、圧力をかける事で希土類イオンを変えずに磁気秩序の周 期が制御できるかどうかを検証してきた.安定同位体を用いた<sup>153</sup>EuMn<sub>2</sub>0<sub>5</sub> 単結晶を用いて圧力下中性子回折 実験を東北大学金属材料研究所所有の中性子三軸分光器 AKANE を用いて行い、微視的磁性の圧力依存性

を調べた.また通常の EuMn<sub>2</sub>0<sub>5</sub>単結晶 を用いて圧力下での誘電率・電気分極 を測定し,磁性と誘電性の圧力下にお ける対応関係を調べた.

### 3. 研究成果とまとめ

EuMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は希土類イオンが磁性を 持たない為, Mn<sup>3+</sup>と Mn<sup>4+</sup>の磁性ネッ トワークのみを圧力により制御する ことができる. 圧力下中性子回折実験 の結果,3 倍周期の磁気構造が消失 し,2倍周期の磁気構造が出現する事 を発見した.また、この時電気分極の 大きさが増大した. D-E ヒステリシス ループの測定により,3倍周期相と2 倍周期相における強誘電性は質的に 異なっている,即ち強誘電性の起源が 異なっている可能性がある事を見い だした.中性子回折実験及び電気分極 測定により得られた微視的磁性と巨 視的誘電性の圧力--温度相図が図1 のように得られた.来年度の共同利用 では、それぞれの磁気相における磁気 構造解析,及び結晶構造解析を行い, この系の磁気誘起強誘電性の微視的 起源を明らかにして行きたい.



図1: EuMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の磁性と誘電性の圧力—温度相図. 図中の略称は2DICM:二次元変調格子不整合磁気相,3-fold CM:3倍周期格子整合磁気相,LT-2DICM:低温二次元変調格子不整合磁気相,2-fold CM:2倍周期格子整合磁気相,WFE:弱強誘電相,AFE:反強誘電相,FE1:強誘電第1相,FE2:強誘電第2相,X:未解明の相に対応.

回転電極法による磁気冷凍用メタ磁性型球状材料の組織制御評価

## 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・矢子ひとみ

1. はじめに

La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>化合物が示す遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる特異相転移に由来して、巨大磁気熱量効果 が発現する。このため本化合物は、フロン不要な高効率冷凍技術である室温磁気冷凍への応用が注目され ている。これまで代表者らは、磁気物性の観点から本化合物系の特性制御を行ってきたが、実用的な利用 には、冷凍デバイス中での熱交換などの動作に有利な形状制御も重要であり、冷凍実効効率には形状因子 も強く影響を有する。本研究では、実用上有利な球状加工を回転電極法により達成する場合について、球 状化後に生じる金属相の特徴と磁性への影響について検討を行う。

2. 研究経過

本化合物系は希土類のLaを含むため、金属溶解凝に汎用される酸化物系の坩堝ではLaの還元力が勝り、 Laの酸化損失と坩堝の劣化の両面から不都合な点が多い。このため、坩堝フリーな手法であるプラズマ回 転電極法(Plasma Rotating Electrode Process: PREP)装置に注目した。また、最近の状態図の研究から、 本化合物相は、融点までは安定ではなく、α-Fe(Si)合金およびLaFeSi 化合物を交えた包晶型の固液平衡域 が高温側に存在する。このため、PREP 直後にはLa(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1x</sub>)<sub>13</sub>が直接は得られず、均質化熱処理が不可 欠であることがわかっているが、均質化の達成度は、PREP 直後のα-Fe(Si)合金およびLaFeSi 化合物によ る金属組織形成および溶解中のLa 蒸散の度合いに支配される。PREP により作製した球状試料にはサイ ズ分布があり、前年度に評価した均質化後の磁気特性にはサイズ依存性が観測された。このような差は、 球サイズに依存した冷却速度の違い、あるいは電極母合金内の組織サイズと球サイズとの関係などを検討 する必要がある。

3. 研究成果

我々はすでに、金研・千葉研究室所有の PREP 装置に設置可能な電極用棒状試料の作製方法を確立して おり、同装置により作製した球試料について、サイズに注目した組織評価と磁気特性評価の対応を調査し た。なお、PREP による試料作製時の電極回転数は 9000rpm とし、雰囲気は Ar ガス中でプラズマ放電を 行った。500 μm 以下の領域では、球形状は比較的良好であり、今回の回転条件では 200μm 付近に分布中 心を有する。

前年度の結果から、PREP 中に La 蒸散が存在し、いずれの球サイズでも均質化後にα-Fe 相が残留し、 La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1</sub>x)<sub>13</sub>相の Fe 濃度は仕込み組成(x=0.88)よりやや低下した x=0.86 程度になることがわかってい る。より正確に熱磁気曲線を評価した結果、α-Fe 相の残留は球サイズに依存する傾向が見られた。本化合 物の場合、キュリー温度 Tcが組成敏感な性質を示すので、純良なバルク試料での Tcの組成依存性を参照 すると、350um 以下の球では均質化が最も進行しており、500um 以上の試料では α-Fe 相の残留が顕著に なることがわかった。電極側での組織が球サイズに対して大きい場合は、球内が平均組成にならないが、 このような影響は小さな球ほど顕著になるので、得られた結果とは逆傾向である。したがって、PREP 直 後の球内凝固組織が、α-Fe 相残留に影響している。上述の通り、PREP 直後の金属組織は、α-Fe(Si)合金 および LaFeSi 化合物により形成されるため、均質化熱処理の初期では、両相の境界において反応性拡散 が生じて La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>が形成される。しかし、La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>が成長すると、α-Fe(Si)合金および LaFeSi 化合物の相間での La および Fe の拡散が、稠密構造を有する La(FexSi1-x)13化合物内部を通じて達成され るため、著しく進行が低下する。このため、PREP 直後の金属組織が肥大であると均質化が進行しない。 また、組織サイズは冷却速度が速いほど微細化することを確認している。本研究で作製した試料の場合は、 電極から遠心力で離脱した溶湯が Ar 雰囲気内を飛翔する間の放熱が冷却を決定するので、球サイズが小さ いほど凝固過程での冷却速度が速く、組織が微細化することがわかる。このような傾向は走査電子顕微鏡 の観測からも確認された。

4. まとめ

PREP により作製した La(FexSi1-x)13の球状試料において、サイズ毎に均質加熱処理後のα-Fe 相残留に 差があり、これは PREP での凝固過程の冷却速度に球サイズが顕著に影響することを意味する。今後、 500μm 程度の球サイズにおいても、凝固組織が微細化するように、回転速度や雰囲気圧などを制御して、 組織制御を検討する必要がある。