研　究　課　題　名
ウラン系磁性超伝導体の単結晶育成と物性研究

研究代表者名
名古屋大学・大学院理学研究科・佐藤 憲昭

研究分担者名
名古屋大学・大学院理学研究科・出口 和彦、名古屋大学・大学院理学研究科・壁谷典幸
名古屋大学・大学院理学研究科・武田 章宏、東北大学・金属材料研究所・山村 朝雄

１．はじめに

従来の物理学の“常識”によれば、磁束を排除する超伝導の Meissner 効果と、磁束を内部に引き込もうとする磁石の性質は互いに相容れないと考えられる。この排他的相性は、磁石の内部に存在する巨大な分子磁場が超伝導 Cooper 対（シングレット対）を破壊することからも理解される。しかし、従来の予想に反し、超伝導を示す不思議な強磁性体がいくつかのウラン系化合物に見出され、大きな興味を集めている。ウラン系磁性超伝導体において、相対立する 2 つの長距離秩序が如何に住み分けているかを明らかにすることが、本研究の最終目標である。

２．研究経過

強磁性と超伝導の共存・競合を示す物質として、UGe_2、URhGe、および UCoGe の 3 種が知られている。試料の作り易さや実験の容易さ（常圧で超伝導が発現するなど）の理由から、本研究では UCoGe に焦点を絞った。本研究課題の目的は、良質の単結晶を育成し、それらの磁気的性質や熱的性質を詳細に測定することにより、強磁性の特徴をあぶり出すことである。

３．研究成果

アルファ放射体実験室に設置されたテトラアーク炉を用い、チョクラルスキー引き上げ法により単結晶育成を行った。X 線 Laue 写真法により方位を決定後、放電加工機を用い、適当な大きさ・形に切断した。物性評価装置（PPMS）により基礎物性をチェック後、単結晶試料を名古屋大学に送付し、高圧下かつ極低温において、種々の物性計測を行った。また、物性研との共同研究により極低温下における dc 磁化を、京大との共同研究により核磁気緩和率を測定した。その結果、低温磁化は所謂 Arrott プロットによく乗り、低温での自発磁化の温度依存が T^2 則に従うことを見出した（図１参照）。また、Curie 温度 $T_C \sim 2.5$ K におけるエントロピーが小さいことも判明した。これらは全て、UCoGe が弱い遍歴電子強磁性体であることを示す。実際、SCR 理論で重要な役割を果たす特性温度は、$T_0 \sim 4\times10^2$ K、$T_A \sim 6\times10^3$ K と大きな値を示し、$t_c = T_C/T_0$ は 6×10^{-3} 程度の（典型的な弱強磁性体よりもさらに）小さい値を示した（文献[1]）。また、核磁気共鳴実験より、Ising 的強磁性揺らぎが超伝導を誘起していることを明らかにした（文献[2][3]）。

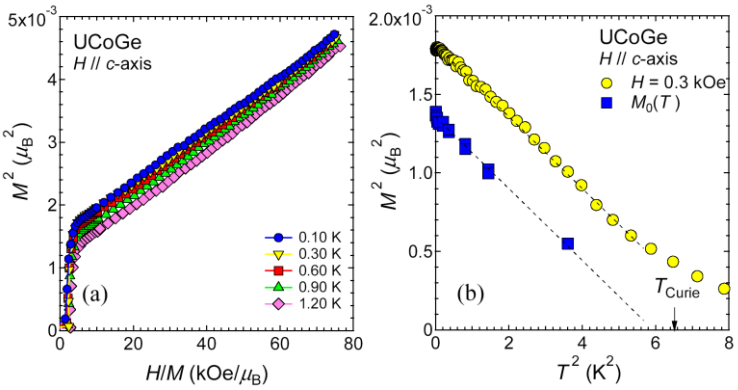


図１：強磁性超伝導体 UCoGe の磁化の Arrott プロット（左図）と温度依存性（右図）.

４．ま と め

UCoGe の単結晶を育成し、極低温下で種々の測定を行った。その結果、弱い遍歴電子強磁性体であることを示し、揺らぎを特徴付けるパラメータを決定した。また、角度分解核磁気緩和測定から、超伝導発現機構を明らかにした。

[1] N. K. Sato, K. Deguchi, K. Imura, N. Kabeya, N. Tamura, K. Yamamoto, “Correlation of Ferromagnetism and Superconductivity in UCoGe”, AIP Conf. Proc. 1347 (2011) 132.

[2] K. Karube, T. Hattori, Y. Ihara, Y. Nakai, K. Ishida, N. Tamura, K. Deguchi, N.K. Sato, H. Harima, “^{59}Co-Nuclear Quadrupole Resonance and Nuclear Magnetic Resonance Studies on YCoGe-Comparison between YCoGe and UCoGe”, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 064711.

[3] T. Hattori, Y. Ihara, Y. Nakai, K. Ishida, Y. Tada, S. Fujimoto, N. Kawakami, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, “Superconductivity Induced by Longitudinal Ferromagnetic Fluctuations in UCoGe”, Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 066403.

研　究　課　題　名
新規三角クラスター量子スピン物質の極低温強磁場磁化

研究代表者名
中央大学・理工学部・佐藤博彦

研究分担者名
中央大学・理工学部・原茂生
中央大学・理工学部・中山元希

１．はじめに

対称性の高い形状のクラスターを含む反強磁性物質では、幾何学的フラストレーションゆえに特異な磁性が出現する場合が多い。なかでもスピン量子数が S=1/2 の場合は、強い量子性に由来する興味深い基底状態の出現が期待され、強磁場における磁化過程にその特殊性が反映されると考えられる。我々の研究室では、水熱合成法を用いて新しい磁性体の探索を行っているが、最近、Cu の三角クラスター構造を含む新物質 $K_{0.6}(H_3O)_{1.4}[CuCO_3)_2(OH)_2]0.6H_2O$ を発見した。予備実験の結果、この物質は低温でスピンが反強磁性三量体を形成し、強磁場磁化に興味深いプラトーが現れる事がわかった。しかし、試料の量が１ミリグラム程度と少ないため、磁化の絶対値の評価には至っていない。

２．研究経過

本研究では、まず $K_{0.6}(H_3O)_{1.4}[CuCO_3)_2(OH)_2]0.6H_2O$ の良質な結晶を大量に合成するため、合成条件の最適化を試みた。しかし、再現性良くこの物質を単離する条件を見つけるには至らなかった。現在までにさらに数ミリグラムの結晶を得る事ができたが、強磁場磁化の定量的なデータを得るにはまだ不足している。そのため、計画を変更し、我々の研究室の中山が発見した新しい二次元三角格子系物質 $Na_2BaMnV_2O_8$, $Na_2BaCoV_2O_8$, $Na_2BaNiV_2O_8$ の強磁場磁化測定を行う事にした。これらの物質では、MO_6（M = Mn, Co, Ni）八面体が VO_4 四面体と酸素を頂点共有する事により層状構造を形成する（図１）。層内では M は三角格子を形成するため、反強磁性的な交換相互作用が存在すればフラストレーション系として興味ある研究対象となりうる。

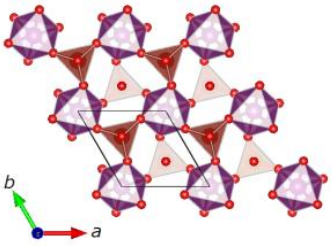


図１：　$Na_2BaMV_2O_8$ (M = Mn, Co, Ni)の結晶構造

３．研究成果

SQUID による予備的な $Na_2BaMnV_2O_8$ の磁化測定の結果、この物質では隣接スピン間に反強磁性相互作用が働いている事がわかった。ワイス温度は–9K 程度と見積もられたが、磁化率はこの温度でも反強磁性転移を示さずに温度の低下とともに上昇し、2.4K にぼやけた極大を持つ。SQUID の測定限界の 1.8K 以上では磁気転移は観測されなかった。金属材料研究所で行われたパルス磁場による磁化測定の結果を図２に示す。温度 2 K, 1.6 K では磁化曲線は滑らかな曲線を描き、磁気ヒステリシスを持つ。磁気ヒステリシスはパルスの時間スケールではスピン系の温度が熱平衡に達していない事を示しており、この温度では常磁性状態である事を意味する。一方、0.6 K での磁化曲線は磁気ヒステリシスを示さず、6 T 程度で明確な折れ曲がりを見せた後に飽和する。この事から、この物質は 0.6 K では磁気秩序を持つ事が明らかになった。さらに、0.6 K では三角格子面に平行に磁場をかけた場合に、磁場誘起相転移を示唆するピークが微分磁化に現れることが明らかになった。この事からスピンは容易面異方性を持っており、磁場によりスピンプロップを起こしている可能性が考えられる。

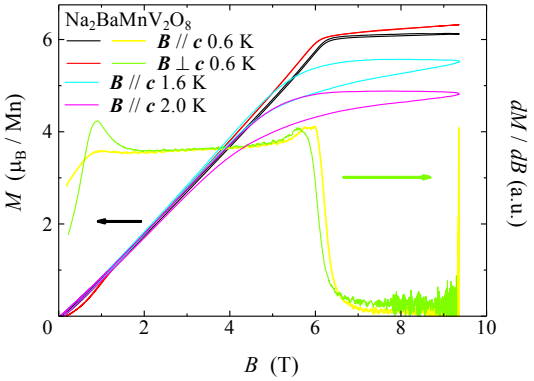


図２：　パルスマグネットによる $Na_2BaMnV_2O_8$ の磁化曲線の測定結果。

４．ま と め

当初の目的である三角クラスター物質に関する研究を行うことができなかったが、フラストレート系である新規三角格子反強磁性体について有意義な成果が得られた。

【研究部】

研　究　課　題　名

界面構造を制御したグラフェン素子のスピン伝導測定

研究代表者名

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・境　誠司

研究分担者名

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・圓谷 志郎

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・松本 吉弘

１．はじめに

簡便な合成法(機械的剥離法)の発見を契機にグラフェンの電子材料への応用が多方面で活発に検討されている。スピントロニクス分野でも、炭素原子のみからなるグラフェンはスピン-軌道相互作用が弱く非常に高いキャリア移動度を示すことから、長距離にスピン流を伝達できる理想的なスピン輸送媒体として特に大きな注目を集めている。

剥離法グラフェンのシートをスピン輸送媒体に用いたスピンバルブ素子は、数年前から国内外の複数の研究グループで検討が進められてきた。しかし、金属系スピンバルブ素子について従来から実績のある強磁性金属薄膜(ニッケルやコバルト)の電極をグラフェン上に蒸着して作製した素子では 1%以下のスピン注入効率しか得られていない。最近では、伝導度ミスマッチ問題への対策を念頭に、グラフェンと強磁性金属の中間に酸化物(アルミナや酸化マグネシウム)のトンネルバリア層を設けることでスピン注入効率を高める試みが盛んに行われている。しかし、若干のスピン注入効率の向上と引き替えに界面抵抗が増大し、キャリア注入が困難になる問題が露見している。グラフェンのスピントロニクスへの応用は基礎的な技術要素といえるスピン注入の段階で困難に直面している。

このような状況に対して、研究代表者らは、輸送媒体であるグラフェンシートと磁性金属電極の界面領域を原子層単位で積層制御したグラフェン及びグラフェン関連物質により修飾することでスピン注入を効率的に行うことを提案し、現在、物性・分光的側面からのアプローチにより高効率スピン注入実現の可能性を探索している。

２．研究経過

本課題は上記における物性的側面からのアプローチに関するものである。本年度には、超高真空分子線エピタキシー装置で成長した単層グラフェン/ニッケル(111)構造のエピタキシャル薄膜(基板：サファイア)を基に、同薄膜を微細加工した電極構造(グラフェン/ニッケル(111))の作製、及び、グラフェン/ニッケル(111)電極に単層グラフェンシートをスピン輸送層として転写したスピンバルブ素子の作製に取り組んだ。電極やグラフェンシートの微細加工は、東北大学金属材料研究所・高梨研究室の桜庭助教らの協力を得て、同研究所の電子ビームリソグラフィ装置を利用して行った。作製した素子の伝導特性の評価は、高梨研究室所有のマイクロプローバーを使用して行った。

３．研究成果

グラフェン/ニッケル(111)薄膜やグラフェンシートを微細加工したスピンバルブ素子の作製は、それ自体が全く新しい試みのため、薄膜の成長条件やグラフェンシートの転写プロセス、微細加工プロセスの条件出しなどの各要素について技術的知見を蓄積しながら実験を進める必要があった。さらに、実験に用いた装置類に昨年の大地震の影響によるトラブルが生じたこともあり、素子作製の進捗に遅れが生じた。年度末までに微細加工したグラフェン/Ni(111)構造の電極の異方性磁気抵抗効果とグラフェンシートの電気伝導は確認できたものの、スピン注入効率などスピンバルブ素子としての輸送特性を評価する段階に至ることはできなかった。

４．ま と め

本年度にはスピンバルブ素子の作製に関する技術的知見を系統的に蓄積できた。次年度には、これを踏まえてスピン輸送特性の実験を実施し、本課題が目標とするグラフェンスピン輸送層への高効率スピン注入を実現したい。

研　究　課　題　名
蛍光 X 線ホログラフィーによる強磁性半導体 ZnSnAs2 薄膜の研究

研究代表者名
長岡技術科学大学・工学部　内富直隆

研究分担者名
長岡技術科学大学・工学部　山神圭太郎
長岡技術科学大学・工学部　鈴木晶子

１．はじめに

半導体スピントロニクス実現のために、室温希薄磁性半導体の実現は最も重要な課題の一つである。$ZnSnAs_2$:Mn は II-IV-V_2 族化合物半導体 $ZnSnAs_2$ を母体とするキュリー温度 333 K をもつ希薄磁性半導体薄膜であり[1]、III-V 族化合物半導体 InP 基板と格子整合する材料である。しかし、II-IV-V_2 族化合物半導体では、磁性元素の置換メカニズムを知ることはデバイス応用上極めて重要となる。Erwin 及び Žutić は、Mn 原子が Zn または Sn を置換し、Sn サイトに置換した Mn 原子は強磁性を示し、Zn サイトでは反強磁性を示すことを推測した[2]。それを実証するため、本研究では、3D 局所原子構造解析として、蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)法[3]による $ZnSnAs_2$:Mn 薄膜の Mn 置換サイトの評価を行った。

２．研究経過

$ZnSnAs_2$:Mn 薄膜は、MBE 法により、InP(001)基板上に成長温度 300°C で成長し、その試料に対し XFH 測定を行った。XFH 測定は、放射光実験施設 SPring-8 及び Photon Factory で行った。ここでは、Mn 及び Zn の蛍光 X 線検出によるホログラムの測定を行った。

３．研究成果

Fig.1 に、カルコパイライト構造のモデル図を示す。最底面の z=0Å 及び z=2.8 Å は Zn 及び Sn で構成されるカチオン面であり、z=1.5Å は As で構成されるアニオン面である。Fig.2 に Zn の蛍光 X 線ホログラムから再生したカチオン面の原子像を示す。z=0Å 及び z=2.8 Å の両カチオン面ともに、Zn 及び Sn が規則的に配列していることを確認した。これは、本薄膜において、カチオンがオーダーしていることを示している。一方、z=1.5Å のアニオン面の As は、配列が大きく乱れていることを確認した。本結果と、様々な条件を想定した理論計算とを比較した結果、Mn は Sn サイトに置換している可能性がある。

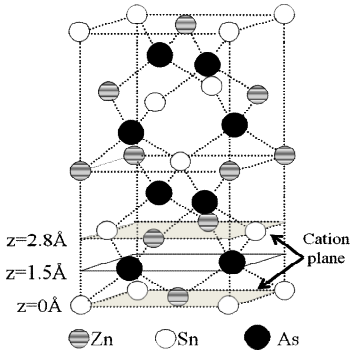


Fig.1 Model of Chacopyrite structure

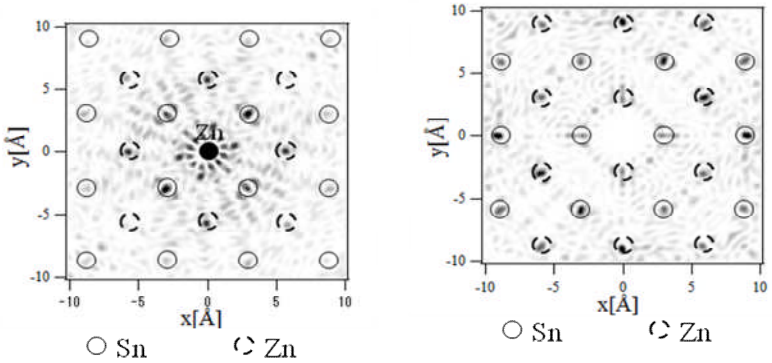


Fig.2 Atomic image of cation plane around Zn (a) z=0Å. (b) z=2.8 Å

４．ま と め

これまで、主に SPring-8 において ZnSnAs2:Mn 薄膜の蛍光 X 線ホログラフィー測定を行ってきたが、後半は Photon Factory において、Mn が添加されていない ZnSnAs2 膜についても測定が進んだ。来年度はこれらのデータを解析して、ZnSnAs2:Mn 薄膜の３D 蛍光 X 線ホログラムの作製を試み、Mn 置換サイトの検討を行う。

[1] J. T. Asubar *et. al.* J. Crystal Growth 311 (2009) p.929.
[2] S. C. Erwin and I. Žutić, Nature Mater, 3, 410 (2004).
[3] K. Hayashi, Advances in Imaging and Electron Physics 140, 119 (2006).

希土類を基調としたヘテロスピン系単分子磁石の開発とその中で働く交換相互作用の解明

研究代表者
電通大先進理工・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・島田貴士、村上里奈

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、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。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。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。相互作用は何によって定まるのか。これに答えるため、また我々の手法の一般性を確認するために、系統的研究を進めた。

２、３．研究経過と成果

直線三核の $LnCu_2$ 系を選び、磁化と HF-EPR 測定を併用して、相互作用定数 $J_{Ln\text{-}Cu}$ を求めた（図１）。$J_{Ln\text{-}Cu}$ は交差磁場 B_C から導かれる。重希土類を用いた場合いずれも強磁性的相互作用が得られ（$J_{Ln\text{-}Cu}$ を正に定義）、その大きさは原子番号に応じて単調に減少した。Tb_2Cu と Dy_2Cu には量子トンネル効果に帰属される磁化のジャンプが観察され、この場所も交差磁場により説明できた。

Gd はスピンオンリーだが、重希土類では全角運動量が $J = L + S$ として表される。$GdCu_2$ が強磁性的に振る舞う場合、重希土類と Cu の間でも、Gd の場合と同符号つまり強磁性的相互作用を示したと考えられる（軽希土類の場合、$J = L - S$ だから全モーメントはスピンと逆になり、反強磁性的になりやすい）。4f 不対電子数は Gd^{3+} 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、軌道角運動量寄与や磁気異方性と関連が低く、スピン-スピン相互作用が本質的に影響していることが示唆される。

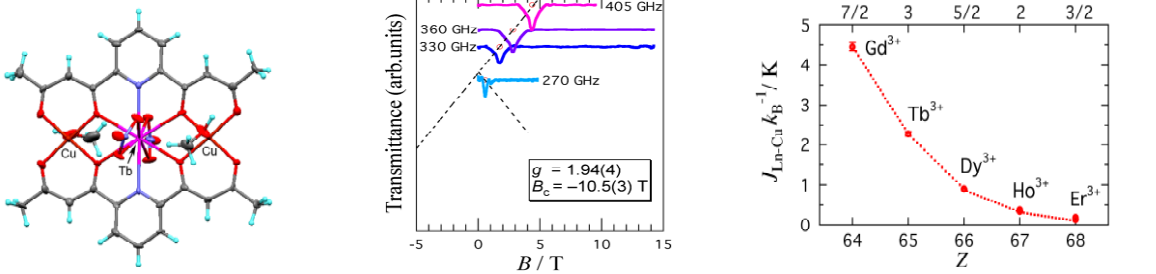


図１．(左) $TbCu_2$ の分子構造と、(中) HF-EPR の一例。(右) 交換相互作用定数 $J_{Ln\text{-}Cu}$ と原子番号 Z の関係。

４．まとめ

$J_{Ln\text{-}Cu}$ 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。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も検討し、現在、4f-2p 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

1) "Chemical Trend of 4f-3d Exchange Couplings in Heterometallic Complexes with Ln = Gd, Td, Dy, Ho, Er and M = Cu, V," *Chem. Commun.*, **47**, 2110-2112 (2011).
2) "Ferromagnetic Exchange Couplings Showing a Chemical Trend in Cu-Ln-Cu Complexes (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)," *Inorg. Chem.*, **50**, 10555-10557 (2011).
3) "Single-Molecule Magnet Behavior Enhanced by Magnetic Coupling between 4f-3d Spins," *Polyhedron,* **30**, 3140-3144 (2011).
4) "Exchange Couplings in One-dimentionally Arrayed 4f-3d Heterometallic $[Ln_2Cu_2]_n$ Compounds. A Chemical Trend of the Coupling Parameter," *Polyhedron,* **30**, 3121-3126 (2011).
5) "Oximato-bridged Light-lanthanoid Ln_4Cu Complexes Showing Ferromagnetic Ln-Cu Exchange Coupling," *Chem. Phys. Lett.*, **530**, 49-54 (2012).

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

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・本山岳

研究分担者名

**京都大学・大学院理学研究科・石田憲二、京都大学・大学院理学研究科・服部泰佑、
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・酒井佳央**

１．はじめに

Steglich らによる $CeCu_2Si_2$ における超伝導の発見以来、重い電子系化合物において超伝導探索が盛んに行われてきた。その中でウラン化合物において、内部自由度を持つ超伝導体や、反強磁性と共生する超伝導体など超伝導研究者を驚かせる発見が相次いだ。特に、強磁性相において超伝導が実現する UGe_2 や UCoGe、超伝導と共存する秩序相の秩序変数が不明である URu_2Si_2 は注目度においても突出している。これらの化合物ではウランの 5f 電子が「磁性及び重い電子」と「超伝導」の双方の起源になっていると考えられており、ウラン化合物はバラエティーに富み奇抜であり、研究対象として興味深い。前者の 2007 年に報告された UCoGe では、超伝導が常圧で観測され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、He3 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 A1 対状態と考えられ、今まで見られなかった未知の超伝導状態である可能性が高い。後者の URu_2Si_2 は 1985 年に超伝導の報告が行われて以来 25 年以上に亘ってその研究が行われ、近年、高次多極子転移などの理論による提案もあるが、超伝導が実現する秩序相の秩序変数は未だに判明していない。我々が圧力温度相図を明らかにしたことにより、常圧で発現する隠れた秩序相に対して、圧力下の反強磁性相との比較が可能になった。さらに U 系化合物における量子臨界点と超伝導の関連問題として、上記の UCoGe 及び強磁性体 $UNiSi_2$ において、ウラン化合物における量子臨界現象の特性を見い出し、その解明を目指す。

２．研究経過

UCoGe では良質な単結晶育成に成功した。数種類の単結晶を調べ特徴的な試料に対し、希釈冷凍機温度までの磁化測定、角度分解 NMR やゼロ磁場の NQR 測定を行った。URu_2Si_2 においても良質な単結晶育成に成功した。隠れた秩序相転移の前後で変化するフェルミ面の情報を新しい実験手法によって得るため、圧力下でも測定可能な点接合分光実験法の開発と運動量空間における電子占有数密度の情報が得られるコンプトン散乱実験を行った。また、隠れた秩序相転移の前後で Si サイトおよび Ru 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について調べた。$UNiSi_2$ に関しては、MPMS 用高圧下磁化測定セルの立ち上げ、強磁性キュリー温度の圧力依存性の測定が進行している。

３．研究成果

UCoGe の良質な単結晶試料を用い、^{59}Co 核に注目した常伝導状態の角度分解 NMR 測定による核スピン格子緩和率の振る舞いから、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し、この磁気揺らぎは c 軸方向の磁場で大きく抑制されることから c 軸成分の磁場で制御されることがわかった。磁気ゆらぎおよびマイスナー効果の詳細な角度依存性の測定から、超伝導はこの磁気ゆらぎの活性領域でのみ発現し、超伝導と強磁性イジング揺らぎには正の相関関係があることが明らかになった。さらに、今回の実験結果は強磁性イジング揺らぎを超伝導発現機構とする理論モデルでよく説明される。今回の成果は、UCoGe は強磁性スピン揺らぎにより引き起こされたスピン三重項超伝導体であることを実験理論の両面から示唆するものである。

URu_2Si_2 では、圧力下点接合分光実験から圧力下の反強磁性相と常圧の隠れた秩序相において、状態密度のエネルギースペクトルが非常に類似していることを明らかにした。同型の結晶構造を持つ $CeRu_2Si_2$ において重い電子状態の形成の観測に成功したコンプトン散乱実験において、育成した良質の URu_2Si_2 の単結晶試料を用いた実験の整備が完了し、隠れた秩序による電子状態の変化についての研究を積み重ねている。一方、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転移の前後で理論提案されているような対称性の低下は高い測定精度内で観測できていない。

４．ま と め

UCoGe の研究では、強磁性磁気ゆらぎと超伝導が親密に相関していることを世界で初めて明確に示し、スピン三重項超伝導の可能性を超伝導発現機構から指摘した。URu_2Si_2 のフェルミ面研究では、新たに開発した圧力下点接合分光実験及びコンプトン散乱実験が進行している。また対称性の破れに注目した研究では、その兆候は高い測定精度内で観測されないことを示した。

研　究　課　題　名
スピンギャップ有機磁性体の磁気励起に関する研究

研究代表者名
大阪府立大学大学院・理学系研究科・細越裕子

研究分担者名
大阪府立大学大学院・理学系研究科・永田慎太郎
東北大学・金属材料研究所・野尻浩之

１．はじめに

我々は、有機磁性体が理想的なハイゼンベルグスピン系を形成することに注目し、スピン空間構造を制御した磁性体開発を行っている。最近、フェルダジルラジカル磁性体が、二次元格子を組みやすいこと、比較的強い分子間磁気相互作用を発現することを見出し、その低温磁気状態を考察している。本研究では、フェルダジルビラジカルの低温磁場中物性を検討した。

２．研究経過

２つのフェルダジルラジカルをビフェニル基を介してパラ位に結合させた、p-BIP-V2 が、分子間に 50 K 程度の強い反強磁性相互作用で結ばれた二次元格子を形成し、7.5 K で反強磁性相転移をすることを、これまでに明らかにしている。本研究では、ビフェニル基のメタ位に２つのフェルダジルラジカルを連結させた m-BIP-V2 を研究対象とする。高温部の磁気測定から、分子間に 15 K 程度の強磁性相互作用が働くことが明らかになったが、その低温磁性の詳細は不明であった。

３．研究成果

東北大学金属材料研究所・磁気物理学研究部門の野尻教授と協力し、パルス磁石とヘリウム３冷凍機を用いたシステムを用いて、0.5 K までの磁化測定を行った。微分磁化曲線を解析した結果、2.4 K を境に挙動が変化し、この温度で反強磁性磁気秩序の形成が示唆された。そこで、超伝導磁石とヘリウム３冷凍機を組み合わせたシステムを用いて低温磁場中熱測定を行った。試料は微結晶しか得られなかったため、整形ペレットを用いた。零磁場中の比熱の温度依存性は 2.4 K にピークを示し、磁気秩序の形成が明らかとなった。このピーク温度は１T の磁場中ではほとんど変化せず、２T では 2.2 K に低下した。4 T の磁場中では、ピークが消失した。この磁場依存性は、反強磁性磁気秩序の形成を意味している。

４．ま と め

m-BIP-V2 が 2.4 K で反強磁性磁気秩序を形成することを明らかにした。類似骨格をもつ p-BIP-V2 と類似した結晶構造をとるものの、その分子間磁気相互作用には大きな違いがあることが明らかになった。磁化率・磁化および比熱測定の結果を理論解析することで、フェルダジルラジカルの分子間配置と磁気相互作用の相関関係を導出し、今後の分子設計に役立てたい。

研　究　課　題　名
$L1_0$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. はじめに

ビット・パターン・メディア（BPM）は2Tbit/inch²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。BPM材料として$L1_0$FePt系規則格子が注目される。$L1_0$FePtは、10^7erg/cm³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/inch²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$L1_0Fe(Pt_{1-x}Rh_x)$ 合金ではイオン照射や熱拡散処理によってPt:Rhの組成比を変えると強磁性－反強磁性転移を起こすため、強磁性－反強磁性BPMを形成できる可能性がある。

本報告では、$L1_0$FePt および $L1_0Fe(Pt_{1-x}Rh_x)$系薄膜について、直径 15nm までのナノ・ドットアレイを作製し、その磁気特性を測定した結果を報告する。

2. 研究経過

(1)　FePt 系ナノドットの磁気特性と結晶構造
(2)　$L1_0$FePtRh 系強磁性-反強磁性ナノドットパターンの作製（参考文献[2,3]）

3.　研究成果

(1) FePt 系ナノドットの磁気特性と結晶構造

FePt 系ナノドットを、FePt 膜の酸化物添加スパッタ製膜→急速加熱熱処理(590℃)→電子ビームリソグラフィ/イオンミリング→再加熱熱処理(700℃)の手順によって作製した(参考文献[1])。ドット高さは約 7 nm、ドット直径は 15～100nm である。作製したドットパターンの一例を図 1 に示した。パターンのドット密度は 0.71Tbit/inch² となっている。ドットパターンの磁化曲線を SPring-8 における μ - XMCD 装置によって測定した。FePt 連続薄膜の保磁力は 10kOe であるが、ドット直径 d の低下とともに減少し、d=30nm で最高値の 3T に達した。次いで磁化曲線から反転磁場分布を求めた。ドット径 30nm の結果を図 2 に示した。これよりドットの反転磁場は 2T 付近と 4T～5T にピークを有する双峰性であることが判った。図 3 に直径 30nm のドットの断面 TEM 像を示した。パターン中には、$L1_0$ 結晶性と[001]配向の優れた粒子群(図 3(a))と同時に、結晶配向性の乱れた粒子群や 2 個以上の結晶粒からなる粒子群(図 3(b))が見られた。TEM 観察の結果は、双峰性の反転磁場分布に対応しており、高保磁力ピークは結晶性の優れた粒子群に対応し、低保磁力ピークは結晶性の乱れた粒子群を反映すると推察される。

パルス磁場磁気カー効果観察(パルス幅 1ms)および μ - XMCD 観察で測定した保磁力変化から活性化体積を算出した。ドットの活性化体積の直径が 5nm 程度であり、ドットサイズよりも小さく、FePt 系ナノドットの磁化反転プロセスは、活性化体積の磁化反転と磁壁移動型磁化反転の同時進行であると結論した。

(2) $L1_0$FePtRh 系強磁性-反強磁性ナノドットパターンの作製(参考文献[2,3])

図 4 に、開発した強磁性 - 反強磁性パターニングのプロセス図を示す。先ず FePt 極薄膜(0.93nm)のドットアレイを形成し、その上に反強磁性 $Fe_{50}(Pt_{0.76}Rh_{0.34})_{50}$ 合金薄膜(3.0～6.0nm)をスパッタ成膜する。次いで急速加熱熱処理（100℃/s, 550℃, 1 分間）により、ナノスケールで 2 次元的に組成分布を作り、強磁性-反強磁性パターンを作製した。パターンの結晶構造は膜全面で $L1_0$ 構造であり、表面粗さ（Ra）は約 0.55nm である。現時点ではドット直径が 15nm 程度までのパターンが形成できている。図 5 には、作製した直径 50nm ドットのドット周辺の組成変化およびパターンの磁気力顕微鏡像を示す。図 5(a)より、局所的な FePt 原子拡散によって、ドット領域の組成は設計通りに強磁性範囲にあることが判る。また図 5(b)より、ドットのみで MFM コントラストが得られていることから、設計通りに反強磁性マトリックス中に強磁性ナノドットが発現できたと考えられる。残留磁化測定の結果から、ドットの保磁力は約 3.6kOe、保磁力分散は約 55.6%と見積もられた。

4. まとめ

$L1_0$FePt 系 BPM の作製プロセスを検討した。作製した直径 30nm の FePt ドットパターンの保磁力は、

3T に達しており、2Tbit/inch² を超える媒体材料として十分のポテンシャルを示している。次いで $Fe_{50}(Pt_{1-x}Rh_x)_{50}$ 合金系で観察される強磁性 - 反強磁性変化を利用して、強磁性 - 反強磁性型パターンを作製した。TEM によるドット周辺の組成分析並びに磁気力顕微鏡による磁区観察の検討の結果、設計通りに反強磁性マトリックス中に強磁性ナノドットが発現しているものと結論した。今後、磁気記録媒体への実用の可能性を検討する。

参考文献

1. S. Ishio, T. Narisawa, S. Takahashi, Y. Kamata, S. Shibata, T. Hasegawa, Z. Yan, X. Liu, H. Yamane , Y. Kondo, J. Ariake, "$L1_0$ FePt thin films with [001] crystalline growth fabricated by SiO_2 addition—rapid thermal annealing and dot patterning of the films", J. Magn. Magn. Mater., Vol. 324, pp. 295-302 (2012)
2. T. Hasegawa, T. Tomioka, Y. Kondo, H. Yamane and S. Ishio, "Study on nanoscale patterning using ferro-antiferromagnetic transition in [001]-oriented L10 FePtRh film", J. Appl. Phys., Vol. 109, pp. 07B705-1-3 (2011)
3. T. Hasegawa, T. Tomioka, Y. Kondo, H. Yamane, and S. Ishio, "Fabrication of [001] $L1_0$-FePtRh ferro-antiferromagnetic pattern by flat-patterning method", J. Appl. Phys., Vol. 111, pp. 07B903-1-3 (2012)

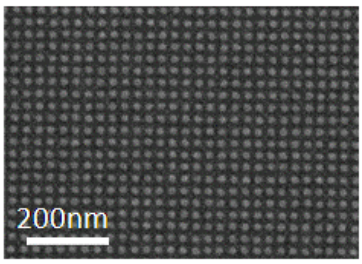


図 1 電子ビームリソグラフィーによって作製したドット直径 15nm、ピッチ 30nm(記録密度：0.72Tbit/inch²)のパターン

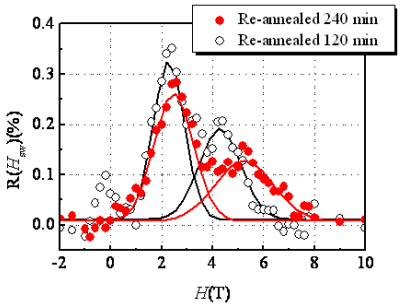


図 2　直径 30nmFePt ドットの反転磁場分布
● 再熱処理 700℃240 分で熱処理
○ 再熱処理 700℃120 分

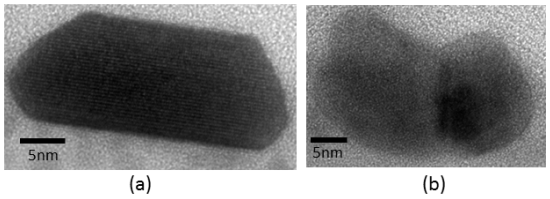
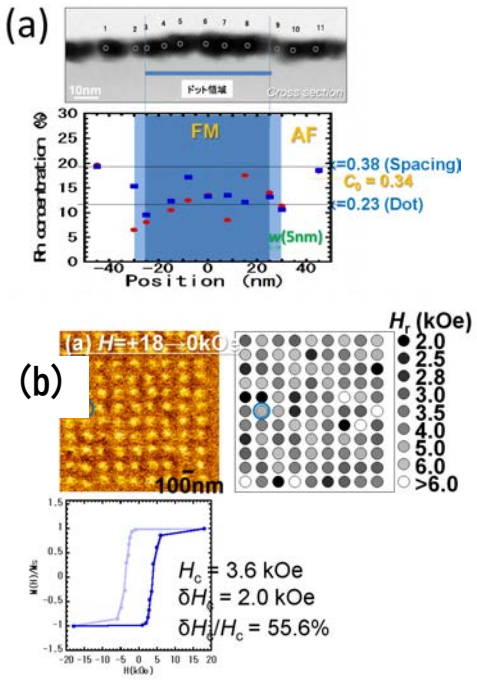


図 3　直径 30nm の FePt ドットの断面 TEM 像。　(a)$L1_0$ 構造[001]配向に起因する格子像が明瞭に観察されるドット　(b) 2 個の結晶粒からなるドット



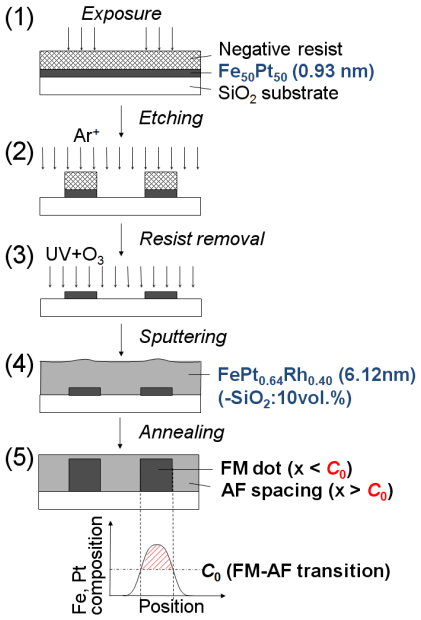


図 4　強磁性-反強磁性パターニングの作製プロセス

図 5　$L1_0$FePtRh 強磁性-反強磁性ナノドットパターンの(a) TEM とドット部の組成変化 (b)MFM 像と反転磁場マップ

原子層制御交互蒸着法による $L1_0$ 型および $L2_1$ 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

磁気記録関連分野では，情報化社会の高度化に伴うさらなる記録密度向上の要求に応えるため，記録デバイスの構成磁性材料として規則合金を活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の発現が期待される $L1_0$ 型規則合金が，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 $L2_1$ 型ホイスラー合金が注目を浴びている．しかしながら，結晶規則度の高い合金薄膜を下地層との拡散を抑えながら結晶配向性良く成長させることはそれほど容易ではなく，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．一般に用いられている合金を原料とした真空蒸着法やスパッタ法，あるいは構成元素を原料とした同時蒸着法や同時スパッタ法とは異なる材料作製法を通じてこの問題を克服する 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 $L1_0$ 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，$L2_1$ 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

前年度に引き続き，原子層制御交互蒸着法を用いた $L1_0$ 型規則合金 FeNi 薄膜の作製を東北大学にて試み，$L2_1$ 型規則合金 Co_2MnSn 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_2MnSn 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

東北大学・高梨グループによりバッファー層および基板温度の適切な選択によって垂直磁気異方性が誘起されることが見出された FeNi 薄膜に対しては，前年度までの ^{57}Fe メスバウアー分光測定から垂直磁気異方性がみられない試料は 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る試料では $L1_0$ 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が，今年度はさらに以下のような知見が得られた．まず，$L1_0$ 型規則合金相の増大や規則度の向上を目指してより高い基板温度での試料作製が試みられたが，基板温度 217 ℃で作製された試料では垂直磁気異方性の著しい低下がみられた．垂直磁気異方性低下の原因として，FeNi 層の規則度の低下および FeNi 層と下地層の相互拡散が疑われたが，メスバウアースペクトル（Fig. 1(a)）には拡散による非磁性相の出現や内部磁場の低下はみら

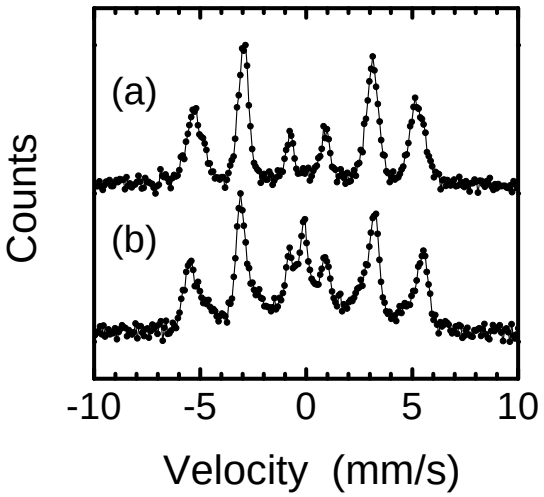


Fig.1　^{57}Fe Mössbauer spectra for FeNi films: (a) [Fe(1 ML)/Ni (1 ML)] x 50 grown at 217 °C, (b) [Fe(3 ML)/Ni (3 ML)] x 17 grown at 187 °C.

れず，不規則合金化が垂直磁気異方性低下の原因であることを示唆する結果が得られた．一方，Fe 層と Ni 層の繰り返し単位を 1 原子層から 3 原子層に増やした試料においては，垂直磁気異方性の低下とともに飽和磁化の低下がみられた．この試料のメスバウアースペクトル（Fig.1(b)）には非磁性成分が現れ，非磁性 γ-Fe の形成が飽和磁化低下の一因であることが示された．これらの情報を今後の試料作製にフィードバックすることにより，より大きな垂直磁気異方性が実現されるものと期待される．なお，$L2_1$型規則合金 Co_2MnSn 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，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．

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．

研　究　課　題　名
ホイスラー合金におけるハーフメタル物質の探索

研究代表者名
鹿児島大学・大学院理工学研究科・重田 出

研究分担者名
鹿児島大学・大学院理工学研究科・廣井政彦
東北大学・金属材料研究所・桜庭裕弥，高梨弘毅

１．はじめに

本研究では，高スピン分極率のホイスラー合金を創製し，そのホイスラー合金と超伝導体の接合界面で生じるアンドレーエフ反射とスピン三重項超伝導体による近接効果の役割について統一的な結論を導出することを目標とする。従来の研究はCoなど単体金属の多結晶強磁性体を用いたジョセフソン効果やスピン三重項超伝導状態の研究が主流であった。本研究では，ハーフメタル強磁性体と期待されるホイスラー合金を用いたフルエピタキシャル強磁性体／超伝導体構造の多層膜を用いて，スピン分極率やスピン三重項超伝導状態を検証するという点に特徴があり，スピントロニクス分野への超伝導体の素子応用を見据えた研究に取り組もうとするものである。

２．研究経過

本年度は研究の第一段階として，金属系超伝導体の中で高い超伝導転移温度と超伝導臨界磁場を有するNbN薄膜を成膜し，成膜条件の最適化に取り組んだ。ハーフメタル型ホイスラー合金Co_2MnSi (CMS)と超伝導体NbNの多層膜化と素子化を目的としているため，NbN薄膜は基板過熱を行わずに，N_2とArの混合ガス中における反応性スパッタリングにより成膜した。次いで，MgO基板/NbN/CMS構造のフルエピタキシャル多層膜を作製し，その多層膜のX線回折やRHEEDによる結晶構造評価を行った。NbNとCMSの接合界面の制御が重要であるため，超高真空マルチスパッタ装置を用いてin situで多層膜の作製を行った。そして，この多層膜を用いてアンドレーエフ反射用素子を作製して輸送特性の評価を行った。

３．研究成果

成膜時のN_2ガス流量を変化させたNbN薄膜の電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度変化を図 1 に示す。N_2ガス流量により $\rho(T)$ と超伝導転移温度T_cが系統的に変化していることがわかる。そして，N_2ガス流量の減少と共にT_cが増加して，N_2ガス流量が 5.9%のときにNbNの最大のT_{c0} = 16.0 Kを得ることができ，NbN薄膜の成膜条件の最適化に成功した。T_{c0} = 16.0 KのNbN薄膜に平行に磁場Hを印加したときの磁場中での電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度変化を図 2 に示す。磁場Hを増加させるとT_cが低下するが超伝導転移幅ΔTはほとんど変化しなかった。この上部臨界磁場 $H_{c2}(T)$ の温度変化を図 3 に示す。ここで，NbN薄膜に対して，磁場Hを平行($H \perp c$)と垂直($H \parallel c$)の 2 方向に印加して測定を行った。また，図 3 の破線は次式(1)を用いて求めた。

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0)\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{\alpha}, \qquad (1)$$

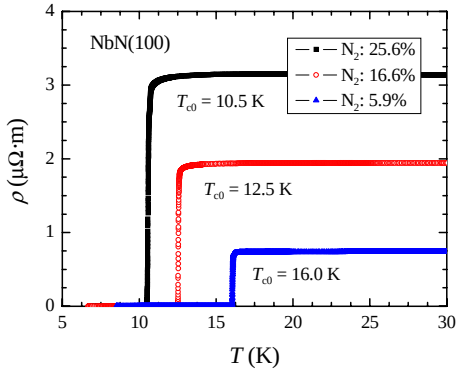


図 1　超伝導転移温度のN_2ガス流量依存性

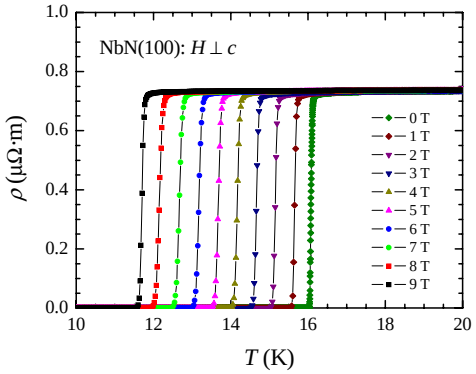


図 2　電気抵抗率の磁場存性

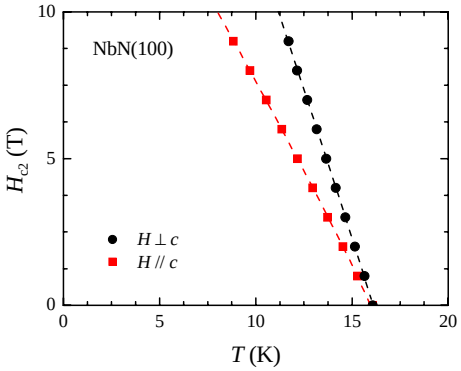


図 3　上部臨界磁場の温度依存性

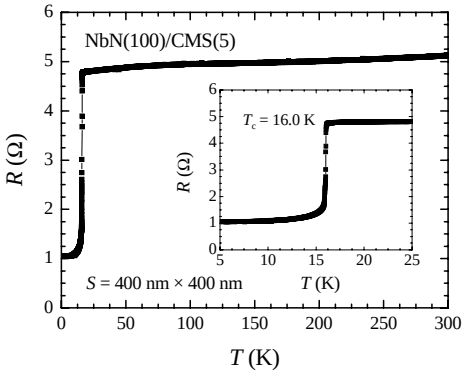


図 4　接合抵抗の温度依存性

ここで，$H_{c2}(0)$は絶対零度での上部臨界磁場を表す。図 3 から$H_{c2}(0)$は平行磁場のとき$H_{c2}(0)$ = 31.8 T，垂直磁場のとき$H_{c2}(0)$ = 19.3 Tという値が得られた。

NbN薄膜の最適な成膜条件を得ることができたので，in situでNbN(100 nm)/CMS(5 nm)構造の多層膜を成膜した。X線回折とRHEEDの測定から，MgO基板上にNbNとCMSがエピタキシャルに成長していることを確認した。さらに，室温におけるNbN(100 nm)/CMS(5 nm)多層膜の磁化曲線の測定から，ほぼ 5 nmのCMS薄膜に相当する飽和磁化の値が得られた。そこで，電子ビーム描画装置を用いて，40 nm×40 nm～400 nm×400 nmのアンドレーエフ反射用素子を作製した。接合面積が 400 nm×400 nmの接合抵抗 $R(T)$ の温度変化を図 4 に示す。NbN(100 nm)/CMS(5 nm)の接合抵抗を測定しているため，超伝導転移温度以下でも約 1 Ωの抵抗が残っているがT_c = 16.0 Kと見積もることができた。NbN(100 nm)とNbN(100 nm)/CMS(5 nm)のT_cを比較することで，CMS成膜後にもNbNの超伝導性はほとんど変化していないことが確認できた。次いで，微分コンダクタンス $\sigma(V)$ とゼロバイアスコンダクタンス σ_0 の温度依存性を図 5 と図 6 に示す。図 5 から $\sigma(V)$ はゼロバイアスに大きなピークをもつ構造をもつことが明らかになった。さらに，図 6 においてT_c付近で σ_0 の急激な減少がみられる。スピン分極率が高いCMSと超伝導体NbNの接合の場合，理論的には超伝導ギャップΔ_0の内側で $\sigma(V)$ の大きな減少が予想されるが，それとは逆の結果となった。現在，この実験結果を解釈するためのモデルを検討中である。

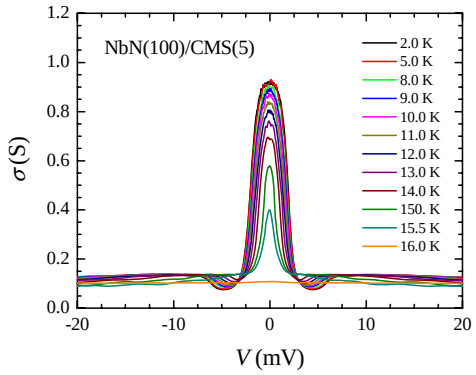


図 5　微分コンダクタンスの温度依存性

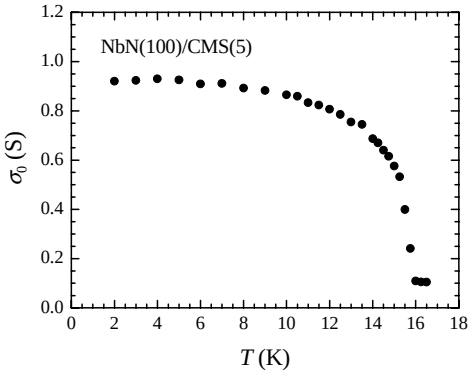


図 6　ゼロバイアスコンダクタンスの温度依存性

今後は，本年度得られた研究成果を元に素子特性の改善を行うことで，拡張 Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK)モデルによる解析からスピン分極率を決定できると考えられる。さらに，CMS 以外のハーフメタル型ホイスラー合金についても同様の研究を進めながら，スピン三重項超伝導状態の検証実験にも取り組む予定である。

4．ま と め

金属系超伝導体 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 CMS の多層膜を成膜し，アンドレーエフ反射用素子の作製を行った。次いで，その素子の輸送特性を調べた。NbN の成膜条件の最適化と，フルエピタキシャル NbN/CMS 多層膜の素子化にも成功した。そのアンドレーエフ反射用素子の微分コンダクタンス特性は，ゼロバイアスに大きなピーク構造をもつことが明らかになった。今後も素子特性の改善を行いながら研究を継続することで，アンドレーエフ反射法による CMS のスピン分極率測定や，ハーフメタルと超伝導体の接合界面での物理現象が明らかになるものと期待される。

研　究　課　題　名
多重双安定性化合物における電子状態の外場制御

研究代表者名
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・大塩 寛紀

研究分担者名
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、志賀拓也、三ツ元清孝、松本卓士、飯島史周、東北大学・多元物質科学研究所・星野哲久

１．はじめに

遷移金属多核錯体は、様々な分子修飾が可能な有機配位子と多様な電子状態をもつ金属イオンを組み合わせることにより、多彩な物性を示す機能性材料の構築が可能である。我々はこれまでに、架橋性金属錯体と有機架橋配位子や金属イオンを組み合わせることにより、様々なホモおよびヘテロ金属多核錯体の構築に成功してきた。特に構築素子となる金属錯体の配位子場や酸化還元電位を制御することで、外場により動的に電子状態が変化する化合物群を合成した。例えば、多段階のスピン平衡錯体や、電荷移動誘起スピン転移を起こす化合物群では、温度や光、圧力などによって、磁気的性質や光学的性質などが大きく変化し、双安定性を示すことを明らかにしている。双安定性物質は同じ温度で２つの熱力学的に安定な状態（相）をもつ化合物であり、外場による電子状態変換など分子スイッチング素子として期待される物質群である。その外場による相転移のダイナミクスに関する研究は、機能性材料開発研究を行う上で重要であり、外場により自在に電子状態を制御できる金属多核錯体の物質開発が望まれている。これまでに我々は、双安定性部位を分子内に複数個以上有する多重双安定性化合物を合成し、多段階の状態変化に関して報告している（”Multiple Bistability and Tristability with Dual Spin-State Conversions in $[Fe(dpp)_2][Ni(mnt)_2]_2 \cdot MeNO_2$”, Nihei, M.; Tahira, H.; Takahashi, N.; Otake, Y.; Yamamura, Y.; Saito, K.; Oshio, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3553–3560.）。

本研究では、新しい多重双安定性材料の開発を目的として、電子移動を伴うスピン転移現象を示すシアン化物イオン架橋コバルト－鉄集積型錯体に着目し、温度変化に伴うスピン転移挙動および誘電応答の変化に関して研究を行った。さらに、光などの外場による物性のスイッチング挙動に関しても検討を行った。

２．研究経過

コバルトイオンと鉄イオンからなるシアン化物イオン架橋集積型金属錯体では、温度・光・圧力・湿度・ゲスト分子などの多様な外場（摂動）によって、電子移動に伴うスピン転移を示すことが分かっており、分子スイッチング素子をはじめとして様々な応用が期待される。これまでに我々は、シアン化物イオン架橋コバルト－鉄４核錯体［Co_2Fe_2］の構築に成功し、電子移動に伴うスピン転移によって、Co(II)-NC-Fe(III)からなる高スピン状態と Co(III)-NC-Fe(II)からなる低スピン状態の２つの状態間の可逆な変換が可能な化合物の合成に成功している（”Thermally Two-stepped Spin Transitions Induced by Intramolecular Electron Transfers in a Cyanide-bridged Molecular Square”, Nihei, M.; Sekine, Y.; Suganami, N.; Oshio, H., *Chem. Lett.*, **2010**, 978–979. Editor's Choice）。

本研究では、これまでの研究をもとに、シアノ架橋コバルト－鉄集積型錯体の電子移動に伴うスピン転移現象の制御と、物性のスイッチングにもとづく、磁性・誘電性および光学的性質などが互いに絡み合った複合物性物質開発を目的として、化合物の系統的合成や特殊条件下での物性測定を行った。これらの研究によって、多彩な複合物性を示す分子性多重双安定性化合物を合理的に構築する設計指針の確立を行い、多重安定性による新しい分子スイッチング素子としての応用の可能性について検討した。

３．研究成果

シアノ架橋コバルト－鉄４核錯体に関する研究

様々な補助配位子をもちいることで、一連のシアン架橋コバルト－鉄４核錯体［Co_2Fe_2］の構築に成功した。置換基の違いによって Co(II)-NC-Fe(III)からなる高スピン状態をもつ化合物や、Co(III)-NC-Fe(II)からなる低スピン状態をもつ化合物、および電荷移動スピン転移によって２つの状態をとりうる化合物の合成に成功した。系統的に合成した一連のシアン架橋コバルト－鉄４核錯体[Co_2Fe_2]の磁気挙動および電気化学的性質を調べた結果、電子移動を伴うスピン転移現象はコバルトイオンおよび鉄イオンの酸化還元

電位に密接に関係していることがわかり、配位子の選択によって制御可能であることが分かった。また、溶液中でも pH に依存した電子移動を伴うスピン転移現象を示すことがわかった（"Controlled Intramolecular Electron Transfers in Cyanide-Bridged Molecular Squares by Chemical Modifications and External Stimuli", Nihei, M.; Sekine, Y.; Suganami, N.; Nakazawa, K.; Nakao, A.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Oshio, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 3592–3600.）。

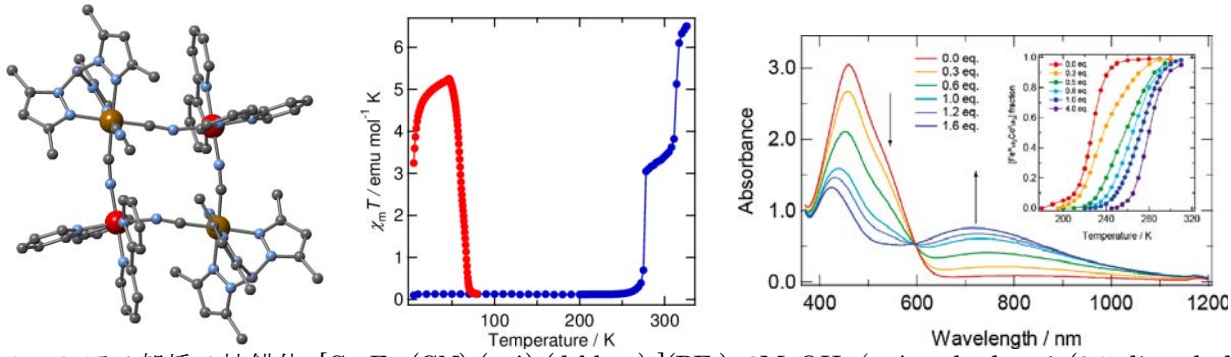


図１　シアノ架橋４核錯体 $[Co_2Fe_2(CN)_6(tp^*)_2(dtbbpy)_4](PF_6)_2 \cdot 2MeOH$（tp* = hydrotris(3,5-dimethyl pyrazol-1-yl)borate, dtbbpy =4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine）（左）と磁気挙動（中央）および酸添加による溶液中でのスピン状態変化（右）

シアノ架橋コバルト－鉄一次元鎖錯体に関する研究

配位子としてキラル４座配位子をもちいることで、キラルなシアノ架橋コバルト－鉄一次元鎖錯体 $[Co^{II}((R)\text{-pabn})][Fe^{III}(tp)(CN)_3](BF_4)$（Htp = hydrotris(pyrazolyl) borate), (*R*)-pabn = (*R*)-N2,N2'-bis(pyridin-2-yl methyl-1,1'-binaphtyl-2,2'-diamine)）を合成した。この化合物の磁気測定の結果、室温付近で大きなヒステリシスをもつ電子移動に伴うスピン転移現象を示すことがわかった。このシアノ架橋コバルト－鉄一次元鎖錯体は格子中に存在する溶媒分子の脱離によって、転移温度が変化することがわかった。また、極低温域で光照射を行うことで、スピン転移が起こり、一次元鎖スピン構造に基づく遅い磁化緩和現象が観測された。この化合物は電子移動に伴うスピン転移前後で電気伝導性が変化し、高温域で半導体、低温域で絶縁体となることが分かった。

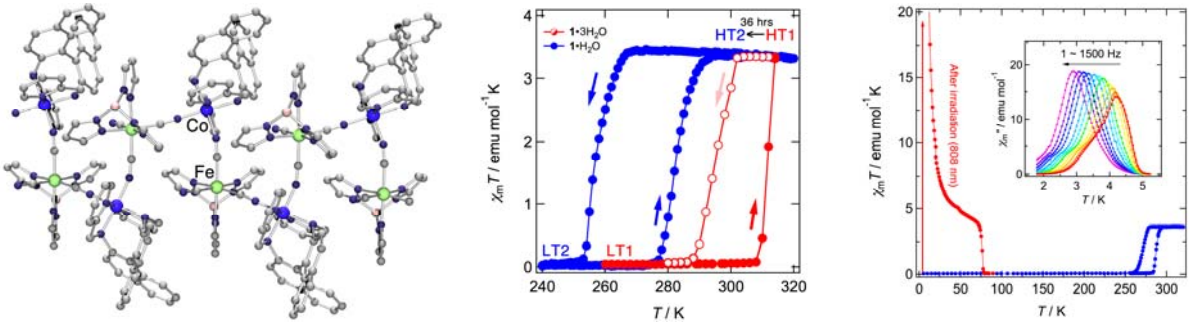


図２　コバルト－鉄一次元鎖錯体 $[Co^{II}((R)\text{-pabn})][Fe^{III}(tp)(CN)_3](BF_4)$（左）、磁気挙動（中央）、および光照射前後の磁気挙動（右）

４．ま と め

様々な配位子をもちいてシアノ架橋コバルト－鉄４核錯体の系統的な合成を行い、コバルトイオンおよび鉄イオンの酸化還元電位の差に基づくスピン状態の違いについて検討を行った。一連の化合物の詳細な物性測定の結果、電子移動に伴うスピン転移現象は補助配位子によって制御可能であることが分かった。また、溶液中でも酸の添加によって電子移動を伴うスピン転移現象を発現させることができた。

キラルな４座配位子をもちいて、シアノ架橋コバルト－鉄一次元集積型錯体の合成に成功し、室温付近でヒステリシスを伴うスピン転移現象を観測した。極低温域において、光照射を行うことで電子移動を伴うスピン転移を起こし、一次元スピン構造に基づく遅い磁化緩和を観測した。

研　究　課　題　名

$Ln_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ (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

１．はじめに

2008 年に，Dutton と Battle 等により，$Nd_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ の結晶構造と磁気特性に関する報告[1]がなされた。その報告によれば，5.8K 以下の温度領域において $Nd_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ の交流磁化率 χ_{AC} が周波数依存性をもつ結果から，$Nd_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ がスピングラス状態を示す事が示唆されているが，その一方で同酸化物の Nd イオンのすべてを，磁気モーメントを持たない La イオンで置換した $La_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ の場合には，Nd の場合と同じ結晶構造をもつにもかかわらず，χ_{AC} の周波数依存性は見られずスピングラス状態が確認されていない。この相違は，希土類イオンの相違(磁気モーメントやイオン半径)と相関をもつだろうという見解があるものの，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よくわかっていないのが現状である。

このような理由から，本研究では，磁気モーメントを持たない La と Nd がブレンドされた $Nd_{18-x}La_xLi_8Fe_5O_{39}$ や La と同様に磁気モーメントを持たないがイオン半径の小さな Y と Nd がブレンドされた $La_{18-x}Y_xLi_8Fe_5O_{39}$，さらに 18 個の Nd を小さなイオン半径をもつ Sm ですべて置換した $Sm_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ を合成し，その結晶構造解析と磁気的特性の測定を行なうこと事により，スピングラス状態と構造的な因子もしくは磁気的な因子の関係について調べることを目的としている。

２．研究経過

測定用の試料として，$Nd_{18-x}La_xLi_8Fe_5O_{39}$，$Sm_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ 及び，$Y_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ 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，上記試料は，Nd，La，Sm，Y の差なく同一の結晶構造をもつことがわかった。同時に，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→Y)に伴い収縮する事がわかった。さらなる詳細な構造内のイオン(原子)間距離については現在調査している。

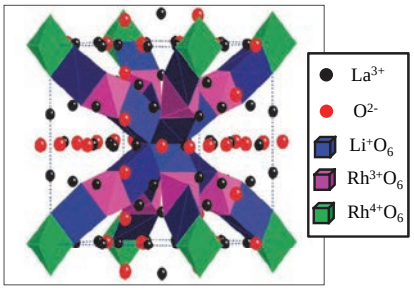


図 1 $Ln_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ (Ln = 希土類イオン)の結晶構造

試料の直流磁化率 χ_{DC} 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_{AC} 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。La と Nd が 12：6 の比率にブレンドされた試料である $Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ の場合の直流及び交流磁化率の温度依存性の結果を図 2 及び 3 に示す。図 2 に示される交流磁化率 χ_{AC} の温度依存性の結果から，χ_{AC} が周波数依存性を持つことが確認されるため，同図中の▼で示された 2.7K 付近に見られる転移がスピングラス転移であることが示唆される。その一方で，図 3 に示される直流磁化率 χ_{DC} の温度依存性の測定結果を見ると，スピングラス転移に対応する磁気転移が 2.7K に見られると同時に，7.8K 付近に別の転移も確

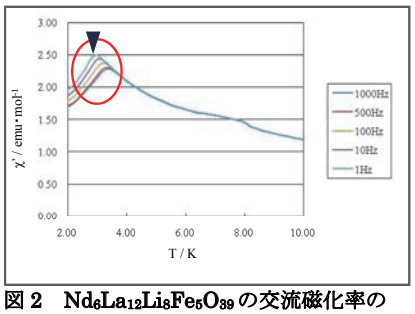


図 2　$Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ の交流磁化率の温度・周波数依存性

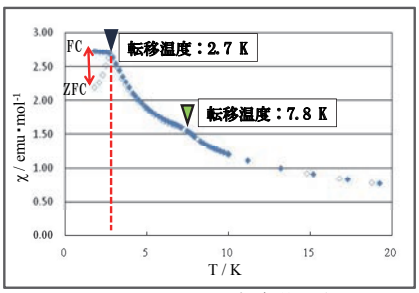


図 3　$Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ の直流磁化率 χ_{DC} の温度依存性

認される。この 7.8K の転移はスピングラスを示さない $La_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ に見られる磁気転移(7.8K)と同じものであると考えられる。これらの結果は，La と Nd がブレンドされた $Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ 試料が X 線測定的には単一の相で，単一の構造を持つように思われるが，磁気的測定結果から見るとスピングラスを示す $Nd_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ とスピングラスを示さない $La_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ がブレンドされた磁気的性質を示しているようにも見える。より詳細に見ると，この $Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ 試料のスピングラス転移温度(2.7K)は Nd のみからなる $Nd_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ のスピングラス転移温度(5.75K)よりも低いことも明らかとなっており，均一な Nd と La のブレンドがスピングラス状態の発生に関与しているとも考えられる。

３．研究成果

本 $Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ 試料について，1.6K 以上の温度領域でパルス強磁場下での ESR スペクトルの測定を行なった。まず，昨年度に測定したスピングラス転移を示す $Nd_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ 試料及びスピングラス転移を示さない $La_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ 試料の ESR スペクトル(共鳴周波数は，135GHz)を図 4 に示す。同図より，両試料について 4.8T 付近に点線で示される吸収ピークが見られるが，同図左側に示されるスピングラス転移を示す $Nd_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ 試料の場合，吸収ピーク位置(T: テスラ)は，スピングラス転移温度(5.8K)を境に低磁場側にシフトしていることがわかる。対して，同図右側に示される $La_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ 試料ではピーク位置のシフトを確認できない。このような状況において，今回測定した $Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ 試料の ESR 吸収スペクトル(共鳴周波数を **190GHz**)を図 5 に示す。同図より 3 本の吸収ピークが観測される。これら 3 本吸収ピークの内 7T 付近に見られる吸収ピークが，図 4 で見られる 4.8T 付近の吸収ピークに相当している。$Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ 試料は 2.7K 付近にスピングラス転移を示すので，この吸収ピークが 2.7K 前後でシフトしているかどうか調べたところ，非常に小さなシフトが見られた。これらの結果は，$Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ 試料のスピングラス状態が Nd と La の平均的ブレンド状態に依存しており，構造中において Nd と La がオーダーしていないことを示していると思われる。次に，図 5 で見られる 3 本の吸収ピーク位置(T:テスラ)の周波数依存性を図 6 に示す。図 5 において 7T 付近に見られる吸収ピークの場合(◆)，0 を通る直線となっているため，この吸収が関与するエネルギーレベルの差は，0 磁場では，0(差がない:縮退している)であることを示している。これに対して，図 5 において 4.6T 及び 2.6T に見られる吸収ピークについては，両直線ともに 0 を切る直線となっていないため，これら 2 つの吸収が 0 磁場においてすでにエネルギー差が存在するエネルギーレベル間で起こっていることが示唆される。現時点では，これら 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。

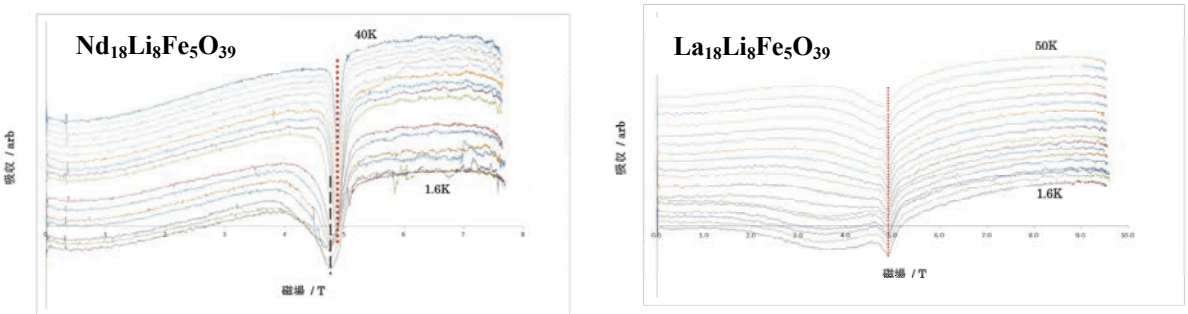


図 4　$Nd_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ 及び $La_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ の ESR スペクトル(135GHz)

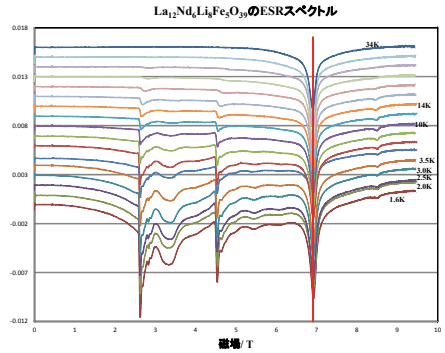


図 5 $Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ の ESR スペクトル(190GHz)

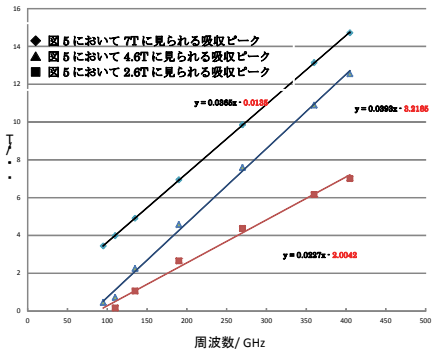


図 6 $Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ の吸収ピーク磁場の周波数依存性

４．ま と め

Nd の一部を La で置換した $Nd_6La_{12}Li_8Fe_5O_{39}$ の合成，構造解析，直流・交流磁化率測定及び，パルス強磁場下での ESR スペクトルの測定を行なった結果，本物質では Nd と La は均一な混合状態にあり，またそのスピングラス状態は，La の混入により徐々に破壊されることが示唆された。

Reference

1: S. Dutton, P. D. Batrle, F. Grandjean, G. J. Long, K. Oh-ishi, Inorg. Chem. 2008, 47, 11212-11222.

研　究　課　題　名
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、スピン系励起源として高エネルギー超短パルス光照射した後の、強く結合した伝導・局在電子磁性に基礎を置く磁性体内での超短時間領域エネルギー伝達機構解明に重点を置き検討を行った。

２．研究経過

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、電子・格子・磁気系間でのエネルギーおよび角運動量高速伝達プロセス・特性時間に関する知見を得るため、非断熱・非平衡過程が顕在化するサブ ps 時間領域を中心に超短パルス・レーザー照射に対する光学・磁気的応答からの検討を中心課題とした。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、光・磁気ダイナミクスを、半値全幅 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光・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．非平衡過程における電子/格子系の応答特性の違いを検証するため、GdFeCo 磁性層厚は 20nm 固定とし、隣接非磁性金属層（AlTi:10nm）の有無、また中間誘電体層（SiN:5nm）の有無による応答の違いを観測した。いずれの場合も、磁気応答は大きく次の二つの時間領域に分かれた。

a）高速階段状減磁過程（～1ps）

b) a)に続く歳差運動を伴う磁化回復過程（～数百 ps）

前者は強磁性共鳴周期よりも非常に短く、時定数には層構成による顕著な違いは見られなかった。また、減磁量は、隣接金属層の付加により減少するが、誘電体絶縁層を挿入するとほぼ元に戻り、また、サブ ps での急峻な反射率変化が出現する事より、急峻な電子温度上昇に相関を持つと考えられる。一方、続く数百 ps レンジでは、層構成依存の磁化歳差運動が明確に見られ、誘電体中間層を有する場合においてもフォノン熱特性に起因すると考えられる歳差運動周波数の違いが生じる事を明らかにした。

参考文献「Film structure dependence of demagnetization time scale of RE - TM GdFeCo alloy thin films」T. Sato, A. Tsukamoto, et. al., J. Magn. Soc. Jpn. (2011).

２．前年度報告した超短パルス光誘起歳差スイッチ過程における、遷移金属、希土類元素それぞれの磁化ダイナミクスにつき、放射光を用いた元素選択超高速分光計測により検討した。I) 遷移金属（Fe）の減磁時定数（100±25fs）は希土類（Gd）のそれ（430±100fs）に比べ早く、II) 基底状態において互いに反強磁性結合する Fe、Gd が励起後 1ps 程度の非平衡において、一時的に平行スピン状態を経由する事が明らかとなった。

参考文献「Transient ferromagnetic-like state mediating ultrafast reversal of antiferromagnetically coupled spins」I. Radu, A. Tsukamoto, et. al., Nature, 472 (2011) 205.

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、超短パルス光照射後の磁化応答に、特徴的な時間領域が存在する事を明らかにし、光励起スピン系応答に、電子系、フォノン系のエネルギー伝達時間スケールとの相関を示唆する知見を得た。

研　究　課　題　名

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

最近、ナノ磁性体・低次元量子スピン系・強相関電子系の強磁場下で発現する新しい量子現象として、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。これらの量子現象の本質的な発現機構を解明するためには、比熱や磁化率などの基本的な物性測定だけでは不足で、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ナノチューブの磁場誘起現象に焦点をあてて研究を進めた。

２．研究経過

以前から実験が進められている３本鎖スピンナノチューブ系について、これまでの理論計算では、スピンギャップや磁化プラトーという量子現象が予測されていたが、これらの現象はまだ発見されていない。しかし、磁化曲線の非自明な振る舞いから、何らかの新しい磁場誘起現象が起きてる可能性が示唆され、その詳細を解明するため、研究代表者・坂井が数回金研・野尻グループを訪問し、試料の詳細を聴取するとともに、具体的な３本鎖スピンナノチューブ系の理論模型を構築し、その数値対角化によるシミュレーションを実行して、新しい磁場誘起量子現象の理論予測とその検証実験の提案を行った。

３．研究成果

３本鎖スピンナノチューブ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することが理論的にわかった。さらに、この磁場誘起朝永・ラッティンジャー液体相において、カイラル秩序相あるいはカイラル液体相も実現する場合があることが示された。これらの新奇な量子現象は、放射光 X 線などの量子ビームを用いた円２色性（circular dichroism）の実験で直接検証できることから、スピンナノチューブの強磁場円２色性実験による検証実験を提案した。

４．ま と め

本研究では、３本鎖スピンナノチューブにおいて、カイラル秩序やカイラル液体という新奇な量子現象が磁場によって誘起されることを数値シミュレーションにより理論的に示すことに成功した。今後はこれを検証するために、スピンナノチューブの強磁場円２色性実験の計画を進めたい。

研　究　課　題　名
遷移金属炭化物を用いた分子スピントロニクスの研究

研究代表者名
物質・材料研究機構・三谷誠司

研究分担者名
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の制御が難しく、良く理解されていないことにあると考えられている。

本研究では、well-defined な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。研究の第一段階は、Fe や Co の炭化物を中心に適切な強磁性炭化物を創製することであり、その後、分子スピントロニクス素子の作製、機能発現の研究を行う。

２．研究経過

高周波マグネトロンスパッタ法を用いて、熱酸化シリコン基板や MgO(100)単結晶基板上に Fe 炭化物薄膜の作製を行った。相の安定性などを調べる目的で、熱処理による構造変化のその場観察等も行った。平行して、C_{60}-Co グラニュラー薄膜のトンネル磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性および温度依存性について解析等を行い、そのメカニズムの理解を試みた。

３．研究成果

スパッタ法において、条件を適切に選ぶことによって Fe-C 系薄膜を成長させることができた。As-deposited 状態では bcc の単一相（固溶体）であったが、ポストアニーリングによって複雑な構造を有する炭化物が生成していることを確認した。Fig. 1 にその反射高速電子線回折（RHEED）像を示す。Bcc の基本構造も残っていることから、表面に炭化物が偏析している可能性がある。このことは、必ずしも問題ではなく、膜内部が Fe に近い強磁性を保ち、表面がナノカーボンに近い構造（共有結合性）を有していれば、スピン注入電極に用いる強磁性体として興味が持たれる。

C_{60}-Co グラニュラー薄膜のトンネル磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性および温度依存性については、種々の実験データと理論モデル（現象論を含む）を比較し、一定の理解を得た。特に強い温度依存性については、intrinsic な起源が見当たらず、バイアス電圧依存性との比較検討より、界面の乱れが温度依存性に寄与していると推察される。

４．ま と め

新しいスピン注入電極としての Fe-C 系薄膜の創製を行った。今後、構造および物性の評価を進め、分子スピントロニクス素子への応用を目指す。C_{60}-Co グラニュラー薄膜のスピン依存伝導については、微視的理解には不十分な部分が残っているものの、現象の整理が進んだ。

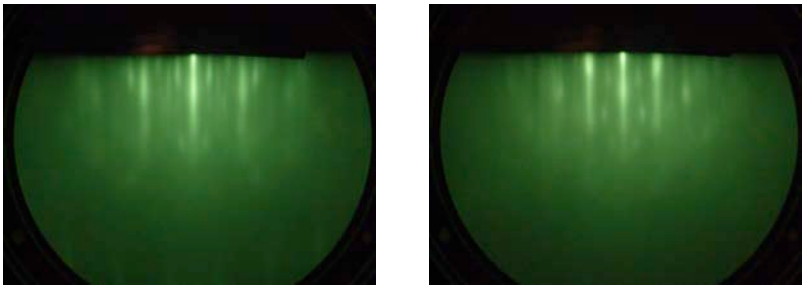


Fig. 1. RHEED patterns of Fe-C thin films grown on a MgO(001) substrate; left //$[100]_{MgO}$ azimuth, right //$[110]_{MgO}$ azimuth.