

整理番号	2024-J-061	報告者氏名	石川 裕也
------	------------	-------	-------

研究課題名

低次元磁性体による THz スピントロニクスデバイス開発

<代表研究者> 機関名：福井大学遠赤外領域開発研究センター
職名：講師 氏名：石川 裕也

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は、ポスト 5G 情報通信システムにおいて、これまでに無い膨大な情報通信量となることが予想されていることから、高周波応答が可能なデバイスとなりうる試料探索を行った。これらが実現可能となるのは、従来の半導体中の電荷を利用したエレクトロニクスに電子が持つスピン自由度を加えたスピントロニクスデバイスである。これまでにスピントロニクスは強磁性体の局在スピン制御により盛んに研究が行われてきたが、10 GHz 程度の共鳴周波数であることや動作速度がナノ秒程度であることがデバイス開発のボトルネックとなっていた。一方、反強磁性体は共鳴周波数が THz オーダーにあるが極小磁化のためデバイスとしての物性評価はこれまでに進展がなかった。そこで、本研究では反強磁性体を対象とし、網羅的な磁気共鳴測定によりスピントロニクスデバイス候補物質を見出すことを目的とし遂行した。

本研究で取り扱った試料は、磁気相関が一、二次元的な低次元反強磁性体である。特に三角格子や梯子型と呼ばれる磁気構造を持つものは、幾何学的なスピン配置により着目している系において最適化の条件が互いに競合することから、磁化プラトーやスピリキッド等の量子効果が発現し、一般的なものとは異なる性質を示す。本研究では、三角格子構造を持つ $S=1/2$ 金属ジチオレン錯体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 及び梯子構造を持つ $S=1/2$ $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ (Henmlite) を候補物質として電子スピン共鳴 (ESR) による物性探索を行った。三角格子構造を持つ金属ジチオレン錯体では、 $B//c$, 129 GHz, 6.0-0.24 K の領域にて ESR 測定を実施し、4.43 T 及び 4.6 T 近傍にて信号を観測した。4.43 T 近傍の ESR 信号は線幅 300 Oe 程度である一方、高磁場側となる 4.6 T 近傍では 80 Oe 程度であることがわかり、これまでに X-band 等では観測されていなかった 2 つの信号を観測することに成功した。共鳴周波数から試料中の磁性イオン周辺における異方性を示す g 因子はそれぞれ約 2.01, 2.08 であることから、光源の高周波化により THz 領域での応答を示すことが明らかになった。一方、1.9 K 以下では信号が消失しており、物性的な興味を持たれているスピン液体の挙動は示さず、低温領域ではスピン一重項となることが示唆された。

梯子構造を持つ Henmlite では、同様に 130 GHz, $B//b^*$, 100 - 2 K の領域において低周波領域では観測されなかった 8 本の磁気共鳴信号を観測した。これらの複数の分裂については磁性イオンである Cu に付随する水素の位置によって交換相互作用が異なることが明らかになり、磁気構造の異方性を示す g 因子は約 2.25 であることから光源の高周波化により THz 領域での応答を示すことが明らかになった。

これら二つの物質は高周波応答可能であることがわかった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

- 1) "Recent Progress on Development of High-Frequency Electron Spin Resonance Apparatus of FIR-UF", 2024/10/17, The 9th International Workshop on Far-Infrared Technologies (IW-FIRT2024) and Symposium on Frontier of Terahertz Science (S-FTS2024).
- 2) "Development and application of ESR system using a millimeter-wave band high power light source gyrotron", 2024/10/21, Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2024 (APES2024).
- 3) "Evaluation Techniques Using a Millimeter-wave band Electron Spin Resonance", 2024/11/12, The 2nd International Conference USN Kolaka 2024 (ICUSN2024).
- 4) "Developments and applications of ESR apparatus using a millimeter-wave band high power light source gyrotron", 2025/01/16, 2025 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan (TPS).
- 5) "Development of millimeter-wave band multi frequency ESR systems", 2025/03/16, JSPS Core-to-Core Program Second Symposium of "Asian Research Network for Terahertz Molecular Science.

ポスター発表

- 1) "高出力光源ジャイロトロンを用いた磁化検出型多周波 ESR 装置の開発と応用", 2024/11/02, 第63回電子スピンスイェンス学会年会 (SEST2024)
- 2) "Development of mm-wave band multi frequency ESR systems", 2025/06/14, The 10th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2025).
- 3) "超低温高周波領域における $S=1/2$ 三角格子金属ジチオレン錯体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dit})_2]_2$ の ESR 測定", 2025/09/16, 日本物理学会 2025 年年次大会.

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

□ 本研究の目的

本研究は、ポスト 5G 情報通信システムにおいて、これまでに無い膨大な情報通信量となることが予想されていることから、高周波応答が可能なデバイスとなりうる試料探索を行った。これらが実現可能となるのは、従来の半導体中の電荷を利用したエレクトロニクスに電子が持つスピン自由度を加えたスピントロニクスデバイスである。これまでにスピントロニクスは強磁性体の局在スピン制御により盛んに研究が行われてきたが、10 GHz 程度の共鳴周波数であることや動作速度がナノ秒程度であることがデバイス開発のボトルネックとなっていた。一方、反強磁性体は共鳴周波数が THz オーダーにあるが極小磁化のためデバイスとしての物性評価はこれまでに進展がなかった。そこで、本研究では反強磁性体を対象とし、網羅的な磁気共鳴測定によりスピントロニクスデバイス候補物質を見出すことを目的とし遂行した。

□ 本研究の経過

本研究の具体的な研究対象は、磁気相関が一、二次元的な低次元反強磁性体である。特に三角格子や梯子型と呼ばれる磁気構造を持つものは、幾何学的なスピン配置により着目している系において最適化の条件が互いに競合することから、磁化プラトーやスピリキッド等の量子効果が発現し、一般的なものとは異なる性質を示すことが知られている。スピントロニクスデバイスとして機能させるためには非磁性薄膜のスパッタが必要であることから、比較的試料に平面が出ているものを選定する必要があった。そのため、当初計画していた 4 種の磁気構造 1)ダイヤモンド鎖、2)ジグザグ鎖、3)デルタ鎖、4)梯子鎖の中で、4)の梯子鎖構造を持つ $S=1/2$ $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ (Henmilite)と、典型的な三角格子を持つ $S=1/2$ 金属ジチオレン錯体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の試料を先行的に用いて測定を行うこととした。

1) $S=1/2$ 金属ジチオレン錯体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は有機磁性体であり、磁性イオンとなる $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ dimer が三角格子を形成しており(図 1)、さらに A 層と B 層の 2 種類が存在している。同様の試料では EtMe_3As 、 EtMe_3P 、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ があり、デバイス候補としての発展性や汎用性もあることに着目し本研究の対象とした。 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ はこれまでに X-band (約 9 GHz)近傍での測定報告があり、100 K-2 K 近傍までの温度領域において磁気相転移がなく、磁化も同様の温度域では変化がないため、スピントロニクスに向けては広範囲の温度領域において安定的な ESR 信号で得られることが期待された。核磁気共鳴による報告では 19.4 mK までの温度領域において磁気相転移等が観測されておらず、磁性イオンが液体のように振る舞う”スピン液体”の初の現実物質として注目を集めている試料である。

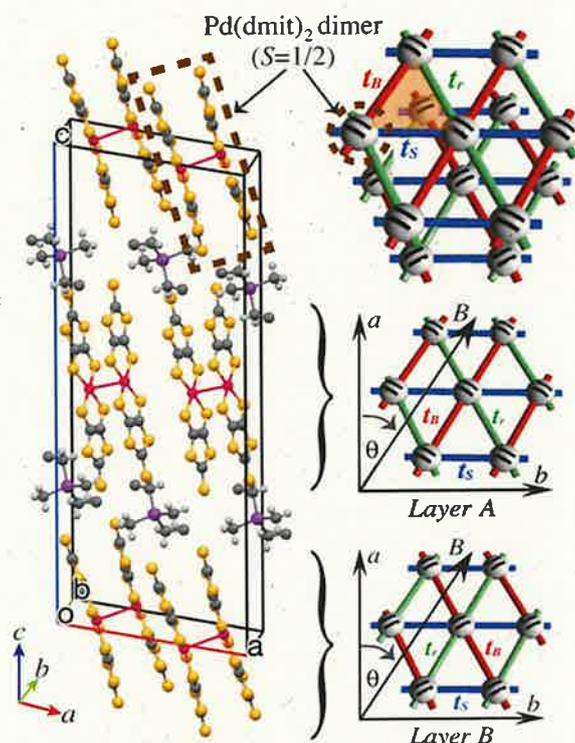


図 1. $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の結晶構造。

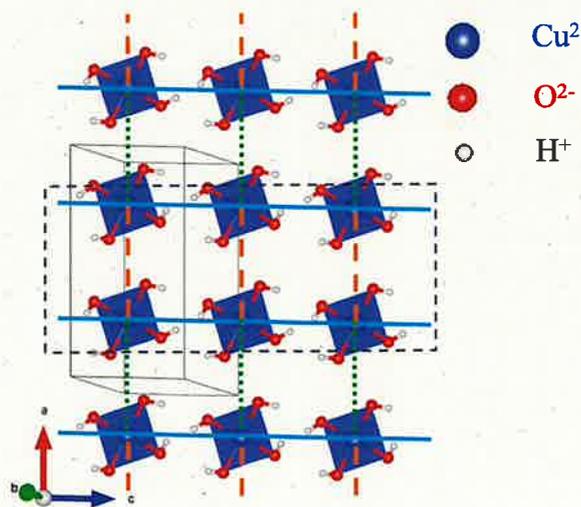


図 2. Henmilite の結晶構造。

2)もう一方の試料である $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ (Henmlite)は天然鉱物であり、磁性イオンである Cu^{2+} が梯子構造を持っており、比較的平面度の高い試料が得られやすいことから先行的に測定を実施した(図 2)。Henmlite も同様に X-band 帯における ESR 測定では、1 K 近傍まで磁気相転移が観測されておらず、広範囲の温度領域において安定的な ESR 信号が得られることが期待された。

ESR 測定には当初ジャイロトロン光源を用いた測定を行っていたが、測定温度領域が広範であることや比較的光源の安定度及び測定感度の高い 9-T の超伝導磁石及び Active Multiplier Chain を光源に用いて測定を行った。

□ 本研究の結果及び考察

1) $S = 1/2$ 金属ジチオレン 錯体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

三角格子構造を持つ金属ジチオレン錯体では、 $B//c$, 129 GHz, 6.0–0.24 K の領域にて ESR 測定を実施し、4.43 T 及び 4.6 T 近傍にて信号を観測した(図 3)。4.43 T 近傍の ESR 信号は線幅 300 Oe 程度である一方、高磁場側となる 4.6 T 近傍では 80 Oe 程度であることがわかり、これまでに X-band 等では観測されていなかった 2 つの信号を観測することに成功した。共鳴周波数から試料中の磁性イオン周辺における異方性を示す g 因子はそれぞれ約 2.01, 2.08 であることから、光源の高周波化により THz 領域での応答が可能であることを示している。このことから、THz 領域で応答可能なスピントロニクスデバイスの候補となりうると考えられる。一方、物性の観点から興味を持たれているスピン液体状態に関しては、3 K 以下において磁化と比例関係にある積分強度と半値全幅が急激に減少し、1.9 K 以下では双方の ESR 信号が消失している(図 4,5)。これは、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ dimer がスピン一重項的な振る舞いをしていくことが示唆されており、既報の NMR 等の結果と矛盾した結果となることがわかった。

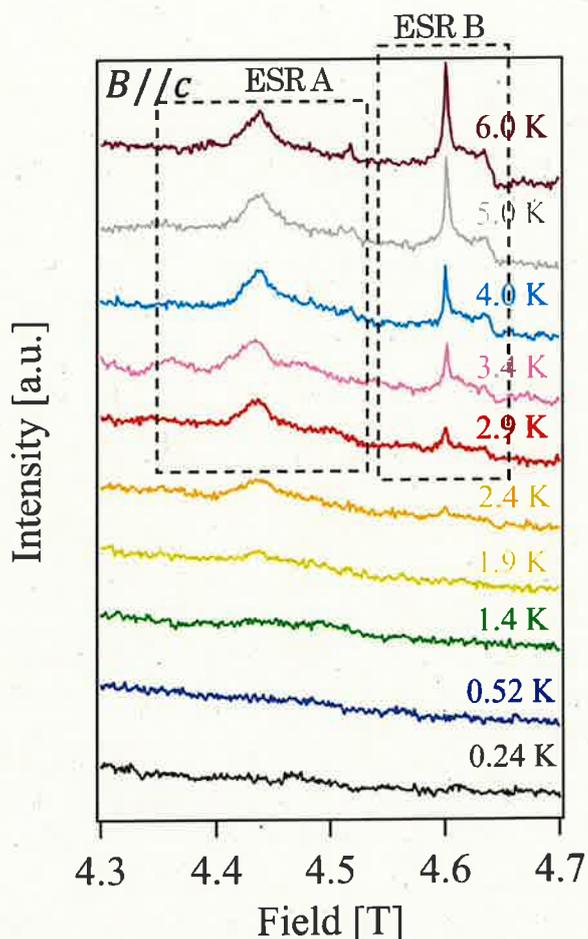


図 3. $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の ESR スペクトル。

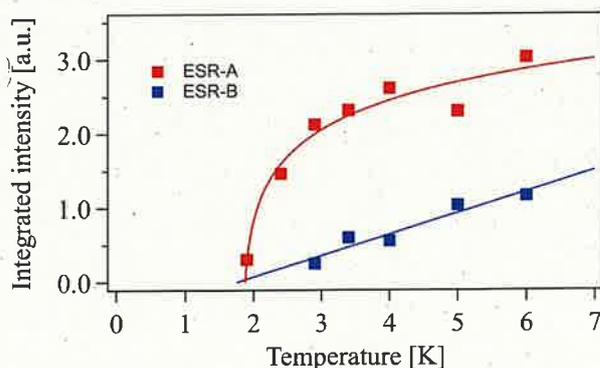


図 4. $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の積分強度。

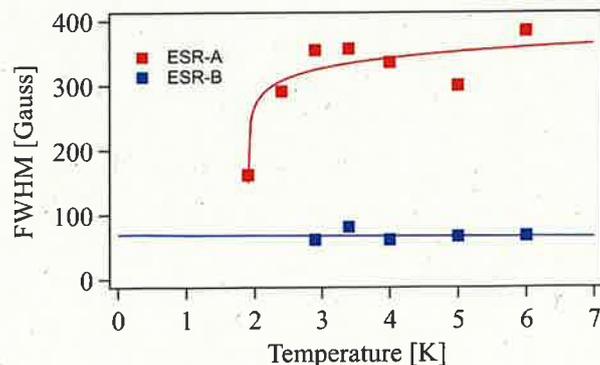


図 5. $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の半値全幅。

2) $S=1/2$ $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ (Henmilite)

梯子構造を持つ Henmilite では、同様に 130 GHz、 $B//b^*$ 、100 – 2 K の領域において低周波領域では観測されなかった 8 本の磁気共鳴信号を観測した(図 6)。これらに対し、ローレンチアンによるフィッティングを試みたところ、8 つの異なる g 因子を用いることで説明が可能であることが示唆された(図 7)。さらに、これらは低温化するに従い、この分裂幅は大きくなり、スペクトルの両裾が広がっていることが明らかになった。これらのピークのシフト量は磁化に比例していることが示唆された一方、この分裂は磁化率の極大や相互作用よりも十倍以上高い温度から始まっており、これまでの ESR 研究例には無い結果となった。

スペクトル強度の異なる信号が複数される理由については、強度が小さいピークが低磁場及び高磁場側に大きくシフトしていることから、反強磁性相互作用と強磁性相互作用双方が含まれることによる Exchange splitting がこの要因として挙げられる。

また、複数の分裂の起因について解析を試みたところ、磁性イオンである Cu^{2+} に付随する水素位置の無秩序化による交換相互作用のランダムネスを考慮することにより説明が可能であることがわかった。水素位置の向きのパターンとして、水素位置が c 軸方向に倒れることにより次近接相互作用である J_2 が小さくなり、最近接相互作用である J_1 が大きくなる。もう一方のパターンとして、水素位置が b 軸方向を向くことにより、次々近接相互作用である J_2 が大きくなり、最近接相互作用の J_1 が小さくなる二つのパターンが存在することが考えられる。ESR で観測されているこれらの異常の一部は、この水素位置の局所的な無秩序かによる交換相互作用のランダムネスによってエネルギー順位が Zeeman 分裂し、 $S=1$ 内の遷移を観測している可能性があると考えられる。

磁気構造の異方性を示す g 因子は約 2.25 であることから光源の高周波化により THz 領域で応答可能であること示しており、さらに広範囲の温度領域に渡り秩序化しないことから、スピントロニクスデバイスの候補となりうると考えられる。

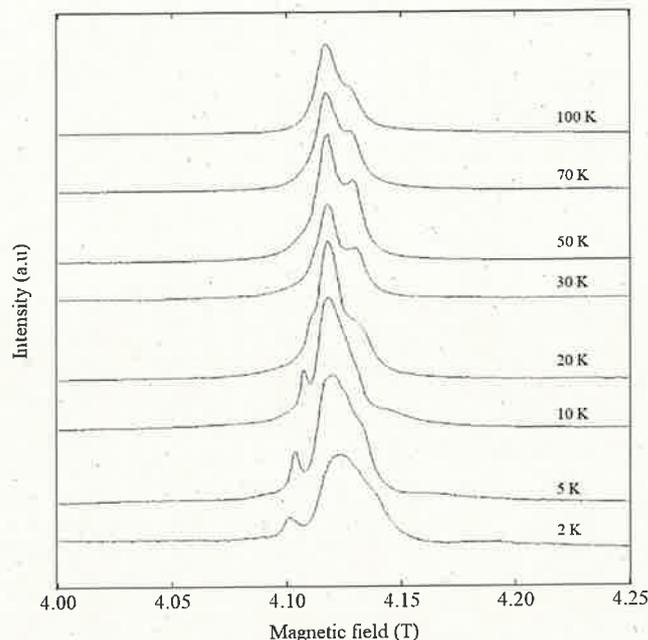


図 6. Henmilite の ESR スペクトル。

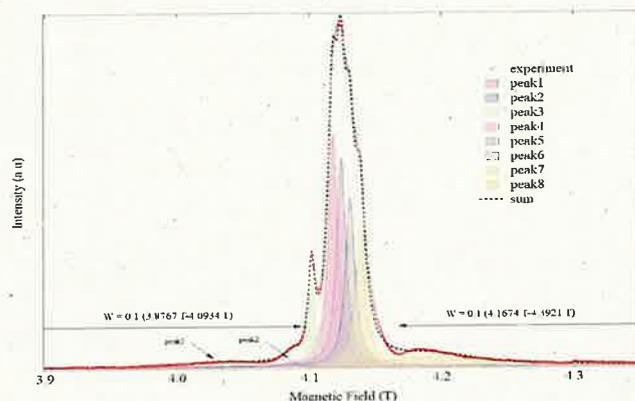


図 7. Henmilite の ESR スペクトル(フィッティング)。

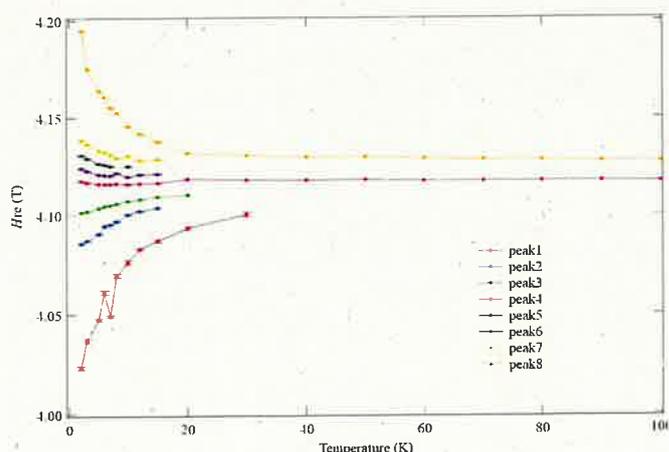


図 8. Henmilite の共鳴磁場の温度依存性。