

2D10

単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス of 最前線

(東北大院理) ○山下 正廣

Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Quantum Magnets

(Tohoku University) ○ Masahiro Yamashita

エレクトロニクスが電子の電荷の自由度に基づくのに対して、スピントロニクスは電子のもつ電荷とスピンの自由度に基づいており、21世紀のキーテクノロジー（ナノテクノロジー）として基礎と応用の両面から盛んに研究されている。従来のスピントロニクスにおいて、磁石は遷移金属からなる古典磁石（バルク磁石）が用いられている。ところが「ムーアの法則」によれば1.5年毎に記録容量は2倍に増加しており、古典磁石を最終的にはナノサイズ迄小さくする必要がある。しかしながら、古典磁石はナノサイズでは磁石として働くことは不可能であり、単なる常磁性となる。そこで我々の研究の特徴は磁石に21世紀のナノ磁石と呼ばれている「単分子量子磁石」を用いるところにある。これは単核～多核金属クラスター錯体から構成されており、 $|D|S^2$ (D =一軸異方性、 S =スピン量子数) からなる2重井戸型ポテンシャルを持っており、ブロッキング温度以下で一方の井戸にスピンの凍結するために磁石のような振る舞いをし、非常に遅い緩和や量子トンネル効果が観測されることから、高密度記録素子や量子コンピューターへの開発が期待されている。このような「単分子量子磁石」を用いて、(1)単分子メモリー、(2)近藤効果、(3)負の磁気抵抗と巨大磁気抵抗(GMR)、(4)トンネル磁気抵抗(TMR)、(5)電界トランジスター(FET)、(6)DNA量子コンピューターの基礎、などの研究を行っている。

我々が取り扱っている「単分子量子磁石」は、多層型フタロシアニン-ランタノイド(III)錯体である(図1)。図2はダブルデッカー型フタロシアニン Tb(III)単分子量子磁石の走査型トンネル顕微鏡(STM)で観測されたものであり、上下のフタロシアニンが 43° ずれているために8個の明るいスポットが観測される。この場合、図3のように近藤ピークが観測される。中央図の分子にSTMで電子を注入すると、上下

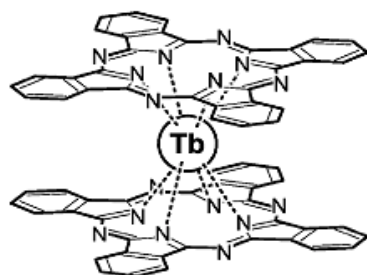


図1. TbPc₂

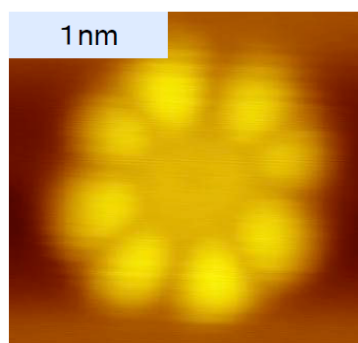


図2. TbPc₂ の STM

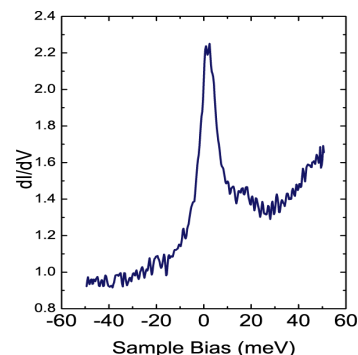
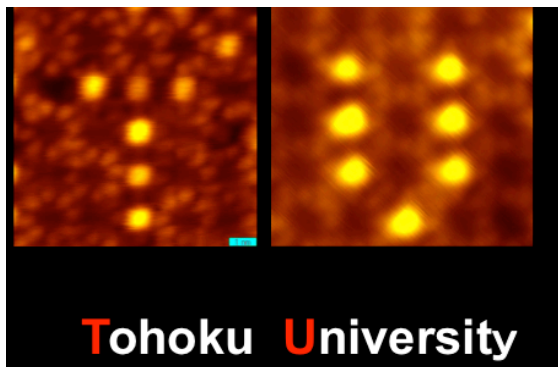


図3. 近藤ピーク

のフタロシアニンのズレが 30° と小さくなり、近藤ピークが消滅する。このような近藤ピークの出現と消去は可逆的に起こるために、近藤ピークを1個の情報と考えると、1個の分子に1個の情報の書き込みと消去を可逆的に起こすことが可能となったわけである。つまり、単分子メモリーの作成に成功したわけである。

金基盤上の単層の Pc_2Y 上に、Cs 原子を蒸着させる。Cs 原子が乗っている Pc_2Y は Cs の 6s 電子と配位子の π ラジカルが一重項を作るために近藤ピークは観測されない。



その次に Cs 原子を、パルス電流を用いて注入することにより取り除くと、配位子上に π ラジカルが現れ、再び近藤ピークが観測される。つまり Cs 原子をマニピレーションすることにより近藤ピークの出現と消去を繰り返して行っており、これも単分子メモリー動作と言えよう。次に STM でパルス電流を注入することにより、Cs 原子を飛ばして、

左図のように東北大学(Tohoku University) のイニシャルの T と U を書くことにも成功した。

Pc_2Tb を電解酸化することにより部分酸化型一次元錯体 $\text{Pc}_2\text{TbCl}_{0.6}$ の単結晶を得ることに成功した。この化合物は 10K 以下でヒステリシスを示した。また、室温の電気伝導度が $20 \Omega \text{ cm}^{-1}$ であり、ヒステリシスが観測される 10K 以下でも $0.1 \sim 0.01 \Omega \text{ cm}^{-1}$ の高伝導性である。磁気抵抗を測定したところ、8K 以下で初めて負の磁気抵抗を観測することに成功した。これは一次元に積層したフタロシアニン配位子間上の π 伝導電子と局在単分子量子磁石との間の f- π 相互作用によるものである。しかし、負の磁気抵抗は約 2% と大変小さな値であった。つまり f- π 相互作用であるためである。

そこで、Co 基盤上に TbPc_2 を蒸着させ、Cr 端子を用いて磁気抵抗を測定したところ、約 200% の巨大磁気抵抗を観測することに世界で初めて成功した。これは単分子量子磁石を用いた世界で初めての GMR である。

次に、金基盤上に Co フィルムを載せ、その上に TbPc_2 を蒸着させ、Cr 端子を用いて、3 スピン系を構築した。2 スピン系の場合、トンネル磁気抵抗 (TMR) ではスピンの上下の向きが 2 通りなので、バタフライ型の TMR が観測されるのが通常のことである。しかし、我々は 3 スピン系を用いることによりダブルバタフライ型のトンネル磁気抵抗 (TMR) の観測にも世界で初めて成功した。

以上のように、単分子量子磁石を用いた GMR と TMR の発見により、「ムーアの限界」を打ち破ることが可能となった。

References

- [1] T. Komeda, M. Yamashita, et al., *Nature Commun.*, 2, 217(2011)
- [2] K. Katoh, M. Yamashita, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 9967(2009)
- [3] Z. Wei-Xiong, M. Yamashita, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 6908(2012)
- [4] T. Komeda, M. Yamashita, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 651(2013)