

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654111

研究課題名（和文）グラフェンデバイスを用いた単分子電子スピン共鳴

研究課題名（英文）Single Molecular ESR with Graphen-Based Devices

研究代表者

野尻 浩之（NOJIRI HIROYUKI）

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：80189399

研究成果の概要（和文）：本研究では、グラフェンの2次元電子系と錯体化学的手法で作成される単分子磁石の相互作用を利用した単分子の電子スピン共鳴に関する技術開発を行ってきた。その中で、様々なデバイス構造の検討、吸着による電気抵抗の変化の検証、分子の配置方法の開発等の基本的な特性と要素技術を研究し、これらの研究を通して、3d電子とp電子の相関を利用した電子スピン共鳴技術の進展に繋がる結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：Electron Spin Resonance methods have been developed by using the interaction between the 3d electrons and p-electrons for targeting the single molecular ESR device by using a graphen. Device structures, magento-transport and molecular depositions have been investigated, which lead to the new ESR technique on nano-molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：電子スピン共鳴、グラフェン、スピン操作、コヒーレンス、単分子

1. 研究開始当初の背景

電子スピン共鳴はスピンをコヒーレント操作可能な手法であり、一方、錯体化学で合成される単分子磁石は巨大な合成スピンを持つことから、これらの2つを利用した分子スピン素子の実現が課題となってきた。そのようなシステムが実現すれば、スピンのコヒーレント操作の研究や、その先にある量子Qbitへの展開が実現できる。

実際、我々も含めて幾つかのグループが、単分磁石において電子スピン共鳴によるラビ振動の検出に成功し、コヒーレント操作の第一関門を突破した。しかしながら、長波長の電磁波を用いる限り、1つ1つのQbit=単分子のスピン反転を電磁波の強度変化として検出することは難しく、多数の単分磁石の統計ア

ンサンブル-平たく言えばバルク試料-の応答を研究するしかないため、Qbitへの道は遠い。

その一方で、2次元電子系と分子磁石を組み合わせ、スピン反転を高感度にデバイスの抵抗変化として検出する構想もあり、例えば、GaAsなどの半導体超構造における2次元電子を利用した研究も行われている。しかし、半導体超構造と分子を近接させることは、一般に困難で、双極子相互作用による弱い結合しか得られないのが課題となっている。

このような中で、新しい挑戦的な試みとして、グラフェンに代表されるp電子系に注目して、化学処理あるいは化学結合により3d遷移金属のスピンとp電子の伝導との結合を強くして、伝導検出のESRの新しい手法の開発を試

みることが課題となっている。本研究は、このような認識で計画された。

実際に、単分磁石の磁化反転をグラフェンデバイスで検出したという報告が、最近なされている。これは外部場の掃引による磁化反転の検出で、コヒーレント操作には繋がらない。しかし、グラフェンデバイスによる、単分子の電子スピン共鳴実現のための要素技術は徐々に確立してきており、今後の急速な発展が期待されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、グラフェンに代表される2次元電子系に近接させた単分磁石において電子スピン共鳴による磁化反転がp電子の伝導に与える影響を探索し、3d-2pの結合を通じた伝導検出の単分子ESRの実現に向けた技術と原理を探索することにある。その過程で、単分磁石のデバイス上への誘導技術、電磁波の照射技術等のデバイス構造に関して、理論的ならびに実験的に検討し、有効な電子スピン共鳴デバイスの構造を定める。また、Qbitへの拡張の前提となる応答性や干渉性等の動作条件の検討を行うことで、コヒーレンスやスケラブルな系へ展開するための技術的基盤を検討する。

これまで量子Qbitとしては、ジョセフソン接合等の多電子からなるメソスケールのデバイスが主であった。超伝導というマクロな量子現象を用いるため、安定度には優れているものの、量子力学的な変数を直接操作するわけではない。一方、電子スピン共鳴と単分磁石の組み合わせは、スピンという取り扱いやすかつ明確な量子数を扱うため、その基本的な優位性が認識されている。しかし、単分子スピン操作や実時間でのコヒーレントな操作への道は未確立である。

今回の提案は、グラフェン等の2p電子系と錯体と親和性を用いて、スピン系のデバイスを展開する提案であり、独創的・挑戦的である。このような方向が実現できれば、スピンを用いたQbit 実現への大きなブレイクスルーが得られ、さらに、単分子スピン素子実現への展開が可能になることが期待出来る。

こうした最終目的を実現するためには、幾つかの技術的な課題がある。主なものは、光源の性能、デバイスとの結合、デバイスの構造、単分子磁石のデバイスへの配置、磁気抵抗の検出と感度の向上、などである。本研究では、これらの問題を解決するために、技術的な検討と検証を系統的に行った。

また、原理的な課題としては、

3d電子と2p電子の結合性がある。その中には、結合の機構、関与するp電子の広がり、コヒーレンスの制限要素などがあり、これらの検討のために、有機導体やSiハイブリッド系などにおける結果と比較検討しながら、機構を検討することが必要である。

3. 研究の方法と経過

23年度は、電子スピン共鳴の実施のために、以下の要素技術の開発に取り組んだ。

(1) 光源の調整と安定化

- ① 高感度に検出するために不可欠な周波数安定化したサブミリ波発振器の調整
- ② 出力のデバイスへの伝送のための回路の設計と試作、
- ③ デバイスと結合するためのアンテナの構造の検討

このなかで、出力の安定化のために、電源周りの強化が必要なことが判明し、フィルターやシールドなどの工夫を行い、安定度を向上させることに目処をつけた。

また、結合回路では、ループの大きさや、デバイスとの相互関係などを検討して、デバイス上で電磁波が出来るだけ集中するような配置を工夫した。

さらに、最適な周波数を決定するために、試作を行い、周波数に対する結合度、電磁波の集中などの効果を検討して、光源の強度の周波数依存性とあわせて、最適な周波数帯を評価することが出来た。これらを通して、安定して電磁波を結合できる入力系に関してはある程度目処がたった。

(2) グラフェンデバイスの検討

次に、対象となるデバイスの加工方法やサイズの検討も行った。この中では、

- ① 原料となるシートの作成法として、物理的手法に加えて、化学的手法を検討し、その際に残留物等が問題になるかを検討した。
- ② 分子を乗せてから、処理をするために、電極の素材などの検討も行った。

これらの検討から、有用な構造とサイズの設計を進めることが出来た。

(3) 有機 π -d系における結合の検討

さらに、他の3d-p電子結合系として、以下の参照実験から知見を得た。

有機 π -d系におけるESRと伝導の関連に関しては、磁場誘起超伝導現象等で既に知られているが、この場合の関連はあくまでも静的な有効磁場との解釈であったが、共同研究者の大島らは、ESRによる3dスピンの反転が生じると、伝導に変化が起こることを検証した。こ

れは、3d-p電子結合系における伝導検出のESRの有効性の検証に繋がっている。

(4) Siナノポーラス系におけるコヒーレンスの検討

Siナノポーラス系において、3角クラスター{Cu₃}を導入する実験を行い、ナノ細孔に1つの分子クラスターを吸着して形成するハイブリッド系においてパルスEPRの測定によりスピンのコヒーレンスを見出す事に成功した。

スピンコヒーレンスは、微弱な相互作用に敏感であるので、コヒーレンス時間の変化を測定することでクラスター間、あるいはクラスターと周囲のSiナノ物質の相互作用を検討することが可能である。

伝導による結合の変化に関して知見を得るために、Siの伝導性が絶縁体や半導体的な場合において、コヒーレンス時間の比較を行った。その結果、コヒーレンスに関する縦および横緩和時間は、伝導性の変化にあまり敏感でないことが判明した。

この事は、この系における3dとSiのp電子の結合があまり強くないことを示している。その理由としては、ナノ細孔を化学エッチングで作製した場合、分子クラスターの導入は基本的に物理結合であり、結合が双極子相互作用を基本としているためであると考えられ、表面における化学修飾などの検討が今後必要である。しかしながら、Siはデバイスとして長年の実績があるので、単分子スピndeバイスの候補として引き続き検討が望まれる。

(5) 分子クラスターの検討と評価

デバイス上に吸着する対象としてまず最初に、希土類:R-フタロシアニン:Pc分子-RPc系を検討した。この分子は、溶媒に溶けやすく、側鎖等による親和性制御が容易で、平面型構造をしており薄膜面に載せるのに適している。

また磁気モーメントが大きく、g値が通常の電子スピンと大きく異なるので、グラフェンの電子や不純物と共鳴周波数を大きく変えることが出来て、選択的励起に都合がよい。

TbPcを用いて融解度等を調べ、溶媒濃度により結晶の析出がどのように変わるかを調べる条件出しを行った。

平成24年度は前年に引き続き以下のように研究を進めた。

(1) 単分子磁石の吸着の方法の検討

前年に引き続き、単分子クラスターの候補物質と、TbおよびDy-Pc系をもちいて、以下の評価を行った。

- ① 希釈溶液を基板上に滴下して、乾燥により適度な分散を得る条件を探索した。

- ② 分子の配向に関して、評価するために別途滴下により析出した試料の磁化測定により、配向がなされていることを確認した。

- ③ 薄膜に関しては、光反射率の測定より、吸着状態の評価を試みたが、表面の不均質等のためか、十分な変化が計測出来ず、評価に関して課題を残した。

(2) 空洞共振器や伝送系の組立と試験

前年の検討により設計した空洞共振器や伝送系を作成し、既知物質を用いて感度やモードのチェックを行い、正常に動作することを確認した。さらに感度向上のためのガン発振器を導入し、装置への組み込みを行った。

最高周波数で360GHzまでの周波数をカバーすることが可能になり、これを用いて表面での電磁場を増大する開発を行った。その結果、空洞共振器では十分な強度が得られなかった。

解決法として、表面インピーダンスを測定する平行線路を試みた結果、一定の強度の増強を確認した。その一方で、この系は安定度が悪く、測定に困難が生じた。

その原因が、結合の問題か、周波数の安定度なのか検討した結果、結合部分におけるマッチングが支配的であることを示す結果を得て、一定の改善を行った。しかし、ノイズのさらなる低減と根本的な解決のために、周波数の微調整機構が必要なことが判明したが、現有の光源の周波数調整精度には限界が有り、今後の課題として残された。

(3) スピン反転による磁気抵抗の検出

磁気抵抗に関して、照射と非照射による変化の測定を試みた。この際、熱ノイズを押さえるために、極低温の実験を行う必要があるが、低温寒剤の供給不足により、十分な検討が困難であったために、冷凍機等における測定を行った。

冷凍機では、温度が10 K程度までしか下がらず、また機械的振動により、電磁波とデバイスの結合が安定しないために、有意な結果が得られなかった。この点に関しては、状況の改善をまって再検証が必要である。

4. 研究成果とまとめ

本研究では、最終的な単分子における電子スピン共鳴の検出には至らなかったものの、グラフェンに代表される2次元電子系に近接させた単分磁石において電子スピン共鳴による磁化反転がp電子の伝導に与える影響と単分子検出を実現するための要素技術の検討を行い、3d-2pの結合を通した伝導検出の単分子ESRの実現に向けた技術に関して一定の進展が得られた。主な成果としては

- (1) 電磁波光源の安定化等の電源の必要条件の検討と性能の実証
- (2) 空洞共振器や平行線路等の電磁波の結合デバイスの構造の検討と、性能の制限因子の探求
- (3) 有機導体における3d-p電子の結合とスピン反転の伝導に対する影響との比較による結合機構の検討
- (4) Siデバイスを利用した3d-p電子結合系実現の検証とコヒーレンス測定の実証実験。結合機構の検討
- (5) 希土類フタロシアニンの分散や薄膜形成に関する条件の検討と最適化
- (6) 評価系の組立と高周波化の実現
- (7) システムのノイズ要因の検討とその対策の検証
- (8) 磁気抵抗の測定と評価
これらの研究を通して、コヒーレントな2次元電子系と分子スピンの結合利用したESR手法の開発に関して、技術面の検証に向けた進展が得られた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (査読有り、計 3 件うち招待論文 1 件)

(1) Breakdown of the Field-induced Superconductivity by Dynamical Spin Reversal, Y. Oshima, H. Nojiri, S. Uji, J. S. Brooks, T. Tokumoto, H.-B. Cui, R. Kato, A. Kobayashi and H. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **86**(2012) 024525-1-7.

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.024525

(2) Molecular Magnetism of M_6 Hexagon Ring in D_{3d} Symmetric $[(MCl)_6(XW_9O_{33})_2]^{12-}$ ($M = Cu^{II}$ and Mn^{II} , $X = Sb^{III}$ and As^{III}), T. Yamase, H. Ishikawa, H. Abe, K. Fukaya, H. Nojiri and H. Takeuchi, *Inorg. Chem.* **51**(2012) 4606-4619. DOI: 10.1021/ic202513q

(3) THz Electron Spin Resonance on Nanomagnets(招待), H. Nojiri and Z. W. Ouyang, *Terahertz Sci. Technol.* **5**(2012) 1-10.

URL:

<http://www.tstnetwork.org/shownews1.asp?id=19>

[学会発表] (計 5 件)

(1) 国際会議 (3 件、うち招待講演 2 件)

① Application of THz ESR on Molecular Magnets(招待), H. Nojiri, 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2012), 2012.10.14, Beijing, China.

② The Electron Spin Resonance on

Nano-Magnets(招待), H. Nojiri, The 3rd Shenzhen International Conference on Advanced Science and Technology (SICAST 2011), 2011.11.22, Shenzhen, China.

③ Coherent Manipulation of Electron Spins in $\{Cu_3\}$ Spin Triangle Molecules, K. -Y. Choi, Z. X. Wang, H. V. Tol, N. Dalal, H. Nojiri, P. Kumar, P. Lemmens, B. S. Bassil, U. Kortz, The 50th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology(SEST2011), 2011.11.17, Sendai, Japan.

(2) 国内会議 (2 件)

① 磁化検出 ESR の開発と応用, 野尻浩之, M. L. Baker, 田中卓也, 日本物理学会第 68 会年次大会, 2013.3.26, 東広島市.

② π -d 系分子性導体 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ における絶縁化機構の解明, 大島勇吾, 山下智史, 野尻浩之, H. -B. Cui, 加藤礼三, 小林昭子, 小林速男, 日本物理学会 2011 秋季大会, 2011.9.22, 富山市.

[図書] (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.hfpm.imr.tohoku.ac.jp/>

<http://obelix.physik.uni-bielefeld.de/~schnack/molmag/highlights.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野尻 浩之 (NOJIRI HIROYUKI)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号: 80189399

(2) 研究分担者

なし

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

なし

()

研究者番号: