

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25390055

研究課題名(和文) 磁性分子マシンに向けたスピンによる動力の生成と制御に関する理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical Study on Generation and Control of Molecular Motion by Spin for Magnetic Molecular Machine

研究代表者

古門 聡士 (KOKADO, SATOSHI)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：50377719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：磁性分子マシンの動力「分子の振動と回転」の生成と遠隔操作に向けて、我々は励起スピンの緩和に関する理論的研究を行った。ここで、緩和はスピン-動力(分子の振動・回転)間相互作用 V を通して起こるとする。この V に対しては「結晶場エネルギーとスピン軌道(SO)相互作用を持つ3d軌道のスピン方向依存性」が重要な役割を担う。また、このような依存性を観測する現象として異方性磁気抵抗(AMR)効果がある。今回我々は3d軌道のスピン方向依存性とAMR効果を理論的に調べた。その結果、3d軌道の形状のスピン方向依存性とAMR比の結晶場効果について新しい知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Toward generation and remote control of the motion "molecular oscillation and rotation" in a magnetic molecular machine, we performed a theoretical study on a relaxation of an excited spin. Here, the relaxation is considered to originate from a spin-molecular motion (oscillation and rotation) interaction V . For this V , spin direction dependence of 3d orbitals with spin-orbit interaction and crystal field plays an important role. In addition, a phenomenon to observe such dependence is the anisotropic magnetoresistance (AMR) effect. In this study, we theoretically investigated the spin-direction dependence of the 3d orbitals and the AMR effect. As a result, we obtained new insights about the spin-direction dependence of shape of the 3d orbitals and the crystal field effect on the AMR ratio.

研究分野：物性理論

キーワード：スピン緩和 スピン-原子振動相互作用 スピン軌道相互作用 結晶場 異方性磁気抵抗効果 摂動理論 厳密対角化

1 . 研究開始当初の背景

運動を正確に遠隔操作できる分子マシンは夢のナノ技術の1つである。このようなマシンは、将来のナノ治療等の作業マシンとして重要な役割を担うと考えられる。しかし、マシンを動かすための動力「分子の振動と回転」については、従来の熱や光による励起では、両者が同時に起き、また回転は方向が定まらない無秩序回転になる傾向がある。その結果、分子は無指向性の運動を行いがちである。また、分子の振動と回転の遠隔操作に関する理論もまだ確立していない。

我々は分子の振動または回転運動を励起スピンの緩和過程の中で起こさせることを考えた。まず緩和はスピン - 動力(分子の振動・回転)間相互作用 V_{S-M} を通して起こるとし、次に V_{S-M} による緩和時の選択則により振動または一方向回転がスピンの向きによって個別に励起されると予想した。

我々の以前の研究から、 V_{S-M} の構築には、「結晶場エネルギー(図1左)とスピン軌道(SO)相互作用を持つ3d軌道のスピン方向依存性」が重要な役割を担うことが分かっている。しかし、このような特性を詳細に調べた例はあまり報告されていない。

一方、3d軌道のスピン方向依存性を実験的に観測する現象として、異方性磁気抵抗(AMR)効果がある。このAMR効果は電気抵抗が磁化方向(スピン方向)に依存する現象である(図1右)[1,2]。AMR効果は測定が比較的容易なことから約160年前から調べられてきた。しかし、抵抗変化率(AMR比)の磁化方向依存性については未解明な部分が多々あった。特に、AMR比の \cos^4 成分についてはその起源がまだ明らかにされていなかった[1]。ここでは電流と磁化の相対角を表す。

2 . 研究の目的

本研究では「結晶場下で且つSO相互作用を持つ3d軌道のスピン方向依存性」およびその依存性を実験的に観測し得る「AMR効果」について理論的研究を行った。

3 . 研究の方法

まず、立方対称または正方対称の結晶場エネルギー Δ (図1左)、交換分裂エネルギー H 、SO相互作用(結合定数は λ) から成る3d電子系ハミルトニアンに対して、3d軌道の波動関数をもとめた。ここで、スピンは xy 面内にあるとし、スピンの向きと x 軸の間の相対角 ϕ とした(図1右)。波動関数をもとめる手法としては、摂動理論による解析計算または厳密対角化による数値計算を用いた。

次にAMR効果については、上記3d軌道を持つ強磁性体のAMR比を調べた。ここで、AMR比は

$$\frac{\Delta\rho(\phi)}{\rho} = \frac{\rho(\phi) - \rho(\pi/2)}{\rho(\pi/2)} \quad (1)$$

として定義される。ただし、 $\rho(\phi)$ は、電流が

x 方向でスピンと x 軸の相対角 ϕ のときの抵抗率である(図1右)。その表式は

$$\rho(\phi) = \frac{\rho_{\uparrow}(\phi)\rho_{\downarrow}(\phi)}{\rho_{\uparrow}(\phi) + \rho_{\downarrow}(\phi)} \quad (2)$$

である。 $\rho_{\sigma}(\phi)$ は σ スピンの抵抗率であり、ボルツマン理論により

$$\rho_{\sigma}(\phi) = \frac{m_{\sigma}^*}{n_{\sigma} e^2 \tau_{\sigma}(\phi)} \quad (3)$$

として表される。ただし、 m_{σ}^* は σ スピンの電子の有効質量、 n_{σ} は σ スピンの電子の数密度、 e は電荷、 $1/\tau_{\sigma}(\phi)$ は σ スピンの電子の散乱率(遷移確率)である。ここで $1/\tau_{\sigma}(\phi)$ には、自由(s)電子から自由(s)電子への不純物とフォノンによる散乱率、自由(s)電子から3d軌道(上記の波動関数)への不純物による散乱率が含まれた。

4 . 研究成果

ここでは主な成果である、「(1)3d軌道のスピン方向()依存性」、「(2) Strong ferromagnet の $\Delta\rho(\phi)/\rho$ の依存性」、「(3)強磁性体 Fe_3N の $\Delta\rho(\phi)/\rho$ の理論的解析」について報告する。

(1)3d軌道のスピン方向()依存性

まず、摂動計算により3d軌道の波動関数を解析的にもとめた。その波動関数は、注目しているある軌道に別の軌道(混成軌道)が僅かに混ざった状態になり、その混成軌道の確率振幅は \cos^2 または \sin^2 を含む形になった。

(2) Strong ferromagnet の $\Delta\rho(\phi)/\rho$ の依存性

摂動計算による結果として、 $\Delta\rho(\phi)/\rho$ は

$$\frac{\Delta\rho(\phi)}{\rho} = C_0 + C_2 \cos 2\phi + C_4 \cos 4\phi \quad (4)$$

となった。ただし、 $C_0 (= C_2 - C_4)$ 、 C_2 、 C_4 は Δ 、 H 、 λ によって表された。1例として、Strong ferromagnet の C_2 と C_4 を以下に記す。

$$C_2 = \frac{3}{8} \frac{1}{1+r+r_{\gamma}} \times \left[\left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \frac{r_{\gamma} - r_{\varepsilon 1}}{r+r_{\gamma}} - \left(\frac{\lambda}{\Delta+H} \right)^2 \frac{r_{\gamma}}{r+r_{\gamma}} + \left(\frac{\lambda}{\Delta-H} \right)^2 r_{\varepsilon 2} (r+r_{\gamma}) \right] \quad (5)$$

$$C_4 = \frac{3}{32} \frac{r_{\varepsilon 1} - r_{\varepsilon 2}}{1+r+r_{\gamma}} \times \left[\left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \frac{1}{r+r_{\gamma}} - \left(\frac{\lambda}{\Delta-H} \right)^2 (r+r_{\gamma}) \right] \quad (6)$$

ただし、

$$r = \frac{\rho_{S-}}{\rho_{S+}}, \quad r_M = \frac{\rho_{S \rightarrow dM-}}{\rho_{S+}}, \quad r_{\varepsilon 1} = r_{\delta_+}, \quad r_{\varepsilon 2} = r_{+} = r_{-}, \quad r_{\gamma} = r_{x^2-y^2, -} = r_{3z^2-r^2, -} \quad (7)$$

である． $\rho_{s^{+(-)}}$ はアップスピン(ダウンスピン)のs電子から同スピンs電子への散乱によるs-s抵抗率 ρ_{s-DM} はs電子からダウンスピンd軌道($M=\varepsilon_1, \varepsilon_2, \gamma$)への散乱によるs-d抵抗率である(雑誌論文 参照)．ここで， $C_2\cos 2$ 項は混成軌道の確率振幅の実部， $C_4\cos 4$ 項は混成軌道の確率に関係づけられた．

図2に C_2 と C_4 の r_γ 依存性を示す．ここでは $r_\gamma=r_\varepsilon, r_{\varepsilon_1}=r_\varepsilon(1+\eta), r_{\varepsilon_2}=r_\varepsilon, H=1\text{eV}, \Delta=0.1\text{eV}, \lambda=0.01\text{eV}, r=0$ とした．摂動計算の結果は厳密対角化計算の結果とよく一致することがわかる．

なお，厳密対角化計算により，正方対称結晶場では $C_4 \neq 0$ ，立方対称結晶場では $C_4=0$ になることもわかった．

(3)強磁性体 Fe_4N の $\Delta\rho(\)/\rho$ の理論的解析

式(5)と(6)の支配的成分を用いて，Strong ferromagnet とみなされている Fe_4N の C_2 と C_4 の温度依存性の実験結果(図3上：温度低下とともに $|C_2|$ と $|C_4|$ が増大)[1]を解析した．

Fe_4N の特性($H \gg \Delta, r \ll 1, r_\gamma \ll 1$)[3]から， C_2 と C_4 の支配的な成分は，それぞれ，

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{3}{8} \left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \frac{r_\gamma - r_{\varepsilon_1}}{r + r_\gamma} = \frac{3}{8} \left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \frac{1 - R_{\varepsilon_1}}{1 + R} \\ &= \frac{3}{8} \left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \frac{1 - R_{\varepsilon_2} - \Delta R_\varepsilon}{1 + R} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} C_4 &= \frac{3}{32} \left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \frac{r_{\varepsilon_1} - r_{\varepsilon_2}}{r + r_\gamma} = \frac{3}{32} \left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \frac{R_{\varepsilon_1} - R_{\varepsilon_2}}{1 + R} \\ &= \frac{3}{32} \left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \frac{\Delta R_\varepsilon}{1 + R} \end{aligned} \quad (9)$$

となった．ただし，

$$\begin{aligned} R_{\varepsilon_1} &= \frac{r_{\varepsilon_1}}{r_\gamma} \propto D_{\varepsilon_1}(E_F), \quad R_{\varepsilon_2} = \frac{r_{\varepsilon_2}}{r_\gamma} \propto D_{\varepsilon_2}(E_F), \\ \Delta R_\varepsilon &= R_{\varepsilon_1} - R_{\varepsilon_2}, \quad R = \frac{r}{r_\gamma} = \frac{\rho_{s-}}{\rho_{s \rightarrow d-}} = \frac{\rho_{s-}^{\text{imp}} + \rho_{s-}^{\text{ph}}}{\rho_{s \rightarrow d-}^{\text{imp}}} \end{aligned} \quad (10)$$

である．ここで， $D_{\varepsilon_1}(E_F)$ はフェルミ準位 E_F 上の $d\varepsilon_1$ 軌道の部分状態密度， $D_{\varepsilon_2}(E_F)$ は E_F 上の $d\varepsilon_2$ 軌道の部分状態密度を表す．さらに， ρ_{s-}^{imp} は不純物によるs-s抵抗率， ρ_{s-}^{ph} はフォノンによるs-s抵抗率， $\rho_{s \rightarrow d-}^{\text{imp}}$ は不純物によるs-d抵抗率である．

C_2 は $d\varepsilon$ 軌道と $d\gamma$ 軌道の部分状態密度の差に比例し， C_4 は $d\varepsilon$ 軌道内の部分状態密度の差に比例することがわかる．これらの係数を用いて実験結果[1]を解析した結果，温度低下とともに正方歪みが増大するとき実験結果を再現できることがわかった(図3)．

今後は，本成果(結晶場下で且つSO相互作用を持つ3d軌道のスピン方向依存性など)をもとに， V_{S-M} の構築とモデル物質の提案を進めていきたいと考えている．

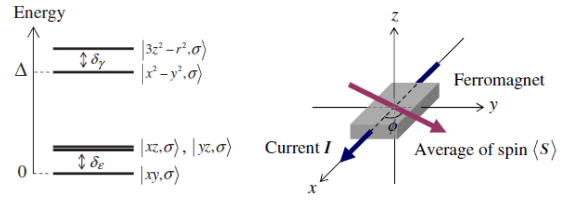


図1. 左図：正方対称結晶場下の3d軌道のエネルギー準位．右図：AMR効果．電流はx方向であり，磁化(スピン)はxy面内にあるとする．は磁化とx軸との相対角である．

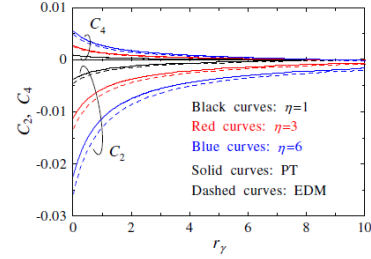


図2. 正方対称結晶場を持つ Strong ferromagnet の C_2 と C_4 の r_γ 依存性．実線：摂動計算(PT)によって得た式(5)と(6)，破線：厳密対角化(EDM)による結果．

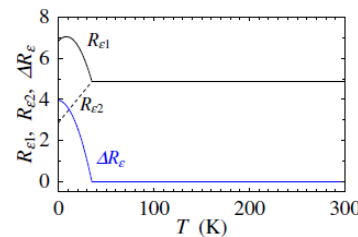
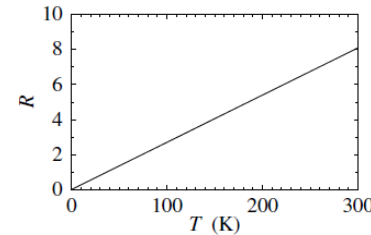
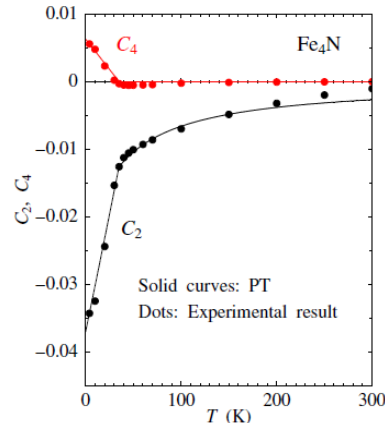


図3. 上図：強磁性体 Fe_4N の C_2 と C_4 の温度(T)依存性．実線：摂動計算(PT)によって得た式(8)と(9)，点：実験結果[1]．中図：式(10)内の R の T 依存性．下図：式(10)内の $R_{\varepsilon_1}, R_{\varepsilon_2}, \Delta R_\varepsilon$ の T 依存性．

<引用文献>

- [1] M. Tsunoda *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 113003 (2010).
[2] S. Kokado *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 024705 (2012).
[3] S. Kokado *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 172410 (2006).

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

- Diyang Zhao, Shuang Qiao, Yuxiang Luo, Aitian Chen, Pengfei Zhang, Ping Zheng, Zhong Sun, Minghua Guo, Fu-kuo Chiang, Jian Wu, Jian-Lin Luo, Jianqi Li, Satoshi Kokado, Yuyu Wang, and Yonggang Zhao
Magnetoresistance behaviors of conducting filaments in resistive-switching NiO with different resistance states
ACS Applied Materials & Interfaces **9** (2017) 10835 - 10846. 査読有り
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.6b16458>
- Kazuki Kabara, Masakiyo Tsunoda, and Satoshi Kokado
Magneto-transport properties of pseudo-single-crystal Mn₄N thin films
AIP Advances **7** (2017) 056416-1 - 056416-6. 査読有り
<http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4974065>
- Satoshi Kokado, Yuya Sakuraba, and Masakiyo Tsunoda
Spin polarization ratios of resistivity and density of states estimated from anisotropic magnetoresistance ratio for nearly half-metallic ferromagnets
Jpn. J. Appl. Phys. **55** (2016) 108004-1 - 108004-3. 査読有り
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.108004>
- 角田匡清, 鹿原和樹, 古門聡士
逆ペロブスカイト型遷移金属窒化物薄膜の電流磁気効果
まぐね (Magnetics Jpn.) **11** (2016) 125 - 132. 査読有り
http://www.magnetics.jp/publication/magne/mag_2016_11_03/
- Kazuki Kabara, Masakiyo Tsunoda, and Satoshi Kokado
Transverse anisotropic magnetoresistance effects in pseudo-single-crystal γ' -Fe₄N thin films
AIP Advances **6** (2016) 055818-1 - 055818-5. 査読有り
<http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4943923>
<http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4943923>
- Kazuki Kabara, Masakiyo Tsunoda, and

Satoshi Kokado

- Anomalous Hall effects in pseudo-single-crystal γ' -Fe₄N thin films
AIP Advances **6** (2016) 055801-1 - 055801-5. 査読有り
<http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4942550>
- Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda
Twofold and Fourfold Symmetric Anisotropic Magnetoresistance Effect in A Model with Crystal Field
J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 094710-1 - 094710-18. 査読有り
<http://journals.jps.jp/doi/abs/10.7566/JPSJ.84.094710>
- Kazuki Kabara, Masakiyo Tsunoda, and Satoshi Kokado
Annealing Effects on Nitrogen Site Ordering and Anisotropic Magnetoresistance in Pseudo-Single-Crystal γ' -Fe₄N Films
Appl. Phys. Express **7** (2014) 063003-1 - 063003-4. 査読有り
<http://iopscience.iop.org/article/10.7567/APEX.7.063003>
- Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Hirayama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, S. Li, Y. K. Takahashi, and K. Hono
Quantitative analysis of anisotropic magnetoresistance in Co₂MnZ and Co₂FeZ epitaxial thin films: a facile way to investigate spin-polarization in half-metallic Heusler compounds
Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 172407-1 - 172407-5. 査読有り
<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4874851>
- Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda
Anisotropic magnetoresistance effect of a strong ferromagnet: magnetization direction dependence in a model with crystal field
phys. stat. solidi (c) **11** (2014) 1026 - 1032. 査読有り
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ps.sc.201300736/abstract>
- Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda
Anisotropic Magnetoresistance Effect: General Expression of AMR Ratio and Intuitive Explanation for Sign of AMR Ratio
Advanced Materials Research **750-752** (2013) 978 - 982. 査読有り
<https://www.scientific.net/AMR.750-752.978>

[学会発表](計 32 件)

- Satoshi Kokado, Yuya Sakuraba, Masakiyo Tsunoda
Relational expression between spin polarization ratio and anisotropic magnetoresistance ratio for nearly half-metallic ferromagnets

81th DPG (Deutsche Physikalische Gesellschaft) Spring Meeting
Technische Universität Dresden, Dresden,
Germany

(2017年3月20日)

Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda

【招待講演】Intuitive Explanation of Anisotropic Magnetoresistance (AMR) Effect and Necessary Condition for Half-Metallic Ferromagnet “Negative AMR”
清華大学理学部物理学科セミナー
清華大学理学部物理学科, 北京市, 中国
(2017年1月6日)

Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda

【招待講演】Intuitive Explanation of Anisotropic Magnetoresistance (AMR) Effect and Necessary Condition for Half-Metallic Ferromagnet “Negative AMR”
Seminar at School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology
School of Materials Science and Engineering,
Guilin University of Electronic Technology,
Guilin, China

(2017年1月4日)

Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda

【招待講演】Theoretical Study on Anisotropic Magnetoresistance Effects in Ferromagnets

International Symposium on Innovative Materials and Physics

ウロンゴン大学超伝導・電子材料研究所,
ニューサウスウェールズ州, オーストラリア

(2016年11月22日)

古門 聡士, 角田 匡清

【招待講演】強磁性体の異方性磁気抵抗効果とスピン分極率に関する理論的研究
株式会社豊田中央研究所セミナー
株式会社豊田中央研究所, 長久手市, 愛知県

(2016年10月14日)

Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda

Theoretical Study on Twofold and Fourfold Symmetric Anisotropic Magnetoresistance Effect

APS (American Physical Society) March Meeting 2016

Baltimore Convention Center, Baltimore,
Maryland, USA

(2016年3月17日)

角田 匡清, 鹿原和樹, 古門 聡士

【招待講演】 Fe_4N 擬単結晶薄膜の異方性磁気抵抗効果と異常ホール効果
電子情報通信学会磁気記録・情報ストレージ研究会

大阪大学工学研究科, 吹田市, 大阪府

(2015年10月22日)

古門 聡士, 角田 匡清

【招待講演】 Fe_4N 薄膜の異方性磁気抵抗

効果: 理論的研究

みちのく磁性談話会

宮城蔵王ロイヤルホテル, 刈田郡, 宮城県

(2015年6月6日)

Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Hirayama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, S. Li, Y. K. Takahashi, and K. Hono

【招待講演】Novel approach to investigate spin-polarization in half-metallic Heusler compounds via anisotropic magnetoresistance effect

The 59th Annual Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference, Honolulu, Hawaii, USA

(2014年11月3-7日)

他 23 件

〔その他〕

ホームページ等

古門研究室のホームページ

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tskokad/>

静岡大学教員データベース

<https://tdb.shizuoka.ac.jp/RDB/public/default2.aspx?id=10335&l=0>

東北大学研究者紹介

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/2d38facafb7796ce6bea4ad4ec927cdd.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古門 聡士 (KOKADO, Satoshi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 50377719

(2) 研究分担者

角田 匡清 (TSUNODA, Masakiyo)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 80250702