



Title	分子を介したスピン依存伝導と巨大磁気抵抗の観測
Author(s)	白石, 誠司
Citation	大阪大学低温センターだより. 2007, 137, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/4846">https://hdl.handle.net/11094/4846</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 分子を介したスピン依存伝導と巨大磁気抵抗の観測

基礎工学研究科 白石 誠 司 (内線6426)

## 1. はじめに

近年、応用への強い関心とも相まって「スピントロニクス」なる分野が活況を呈している。スピントロニクス分野は1988年のFe/Cr人工格子において発現したGMRを契機に大きく発展したが、現在では磁性金属のみならずGaMnAsなどの希薄磁性半導体も含めた形で急速な発展を遂げており、優れた業績が次々と発表されている。ところで、このスピントロニクス分野に分子材料を取り入れようという「分子スピントロニクス」なる新領域が近年徐々に注目を浴びている。分子スピントロニクス分野は1999年の塚越らによる多層カーボンナノチューブ(MWNT)を介したスピン依存伝導の観測<sup>[1]</sup>に端を発していると言ってもよいが、その背景として分子が軽元素からなるゆえにスピン軌道相互作用が小さいことから、分子中に注入したスピンの緩和時間が長いことが期待でき、それを利用した新奇なスピン素子の創成に期待が集まっていることにある。しかしながらその後7年が経過し、MWNT以外にも単層カーボンナノチューブ(SWNT)<sup>[2]</sup>、T6<sup>[3]</sup>、Alq<sub>3</sub><sup>[4]</sup>、SAM<sup>[5]</sup>など様々な分子を介したスピン依存伝導の報告があったにもかかわらず大きな進展が見られず、これら報告されたデータの再現性と信頼性が低いという問題がある。極言すると、2005年あたりからSWNTで報告された幾つかの結果<sup>[6,7]</sup>を除けば、ほとんどの結果は再現性・信頼性に欠けると言っても過言ではない。我々の研究室は2004年4月の発足以来、分子スピントロニクス分野の本格的な創成を目標の1つに掲げ、SWNTやC<sub>60</sub>フラーレンなどを対象材料として鋭意研究を行ってきたが、その過程で上記の問題の起源が、(1)磁性体/分子界面での大きな接触抵抗ゆえに真の磁気抵抗(MR)効果に起因する信号をマスクし、いわゆるspuriousな信号をMRに起因する信号と解釈してしまっていること、(2)強磁性体/分子界面が制御よく形成されないことによってMRの起源が不明確になっていること、(3)磁性電極の磁化過程の議論がなされず得られたMR効果“らしきもの”の起源に関する議論がないこと、などにあることを理解するに至った。そこで今回C<sub>60</sub>、ルブレン、Alq<sub>3</sub>など分子材料を用いてCoナノ粒子との間で、クラスター科学の領域で提案されていたナノコンポジット(分子マトリクス中に磁性ナノ粒子が分散したもの<sup>[8]</sup>)を形成することで、上記の界面の問題を回避するとともにギャップ間に多くのjunctionを形成することでトータルの信号強度を増すことで信号のS/Nを上げてMRに起因する信号を確実にdetectすることを目指し、さらに磁性体の磁化過程と観測されるMR効果の相関を詳細に検討した。

## 2. 実験

分子-Coナノ粒子ナノコンポジット素子の作製は以下のような実験によって行った。まずガラス基板上にAu(40 nm)/Cr(10 nm)の非磁性電極をフォトリソグラフィーによって作製する。電極間に分子とCoを共蒸着によって薄膜形成する。Co粒子を酸化から守るためにC<sub>60</sub>およびSiOからなる保護膜を蒸着し、さらにその上にZEP-520Aレジストを塗布する。レジストを固めるために180度で30分ほど真空中でアニールして完成となる(図1)。

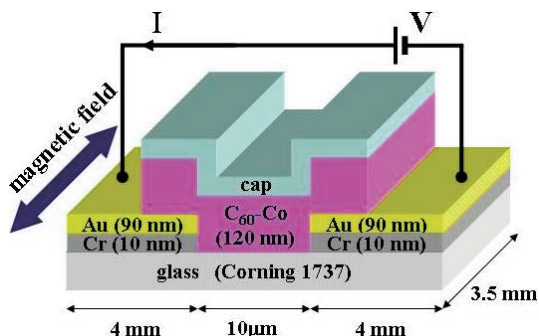


図1 C<sub>60</sub>-Coナノコンポジット素子の概略図

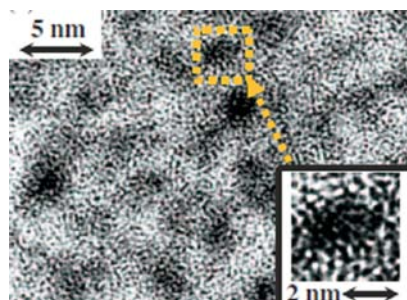


図2 C<sub>60</sub>-CoナノコンポジットのTEM像

まずナノコンポジットが狙い通りにC<sub>60</sub>分子マトリクス中にCoナノ粒子が均等に分散されたものになっているかどうかを確認するために図2に示すように透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。図中の黒い部分がCo粒子であり直径がおよそ2-3 nm、粒子間隔が1-2 nmであることがわかる。これはX線回折から求められた粒子の粒径・間隔がそれぞれ2 nm、1.5-2.2 nmであることからよい一致を示していると言える。さらにCo粒子間のパーコレーションはなくC<sub>60</sub>を介した伝導が実現できる系であると結論できる。またラマン分光からC<sub>60</sub>がそのサッカーボール構造を維持している、即ちダメージがないことが確認された。

次に伝導特性を図3に示すが、I-V特性が線型領域である10 mVの領域での抵抗の温度依存性は所謂ホッピング伝導性を示した。これはC<sub>60</sub>がトンネルバリアとして働いていることを示唆している。この素子を用いて4.2 Kと290 KでMR効果を測定した結果が図4である。図の実線が抵抗率の磁場依存性、

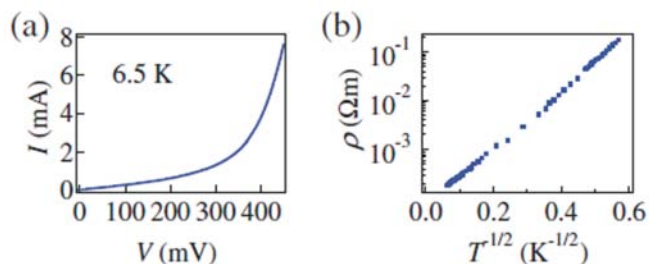


図3 (a) 6.5 KでのI-V特性 (b) 抵抗率の温度依存性

がSQUIDで測定したCo粒子の磁化を飽和磁化で規格化したものである。

図から分かるようにMRカーブと規格化されたCoの磁化がよい一致を

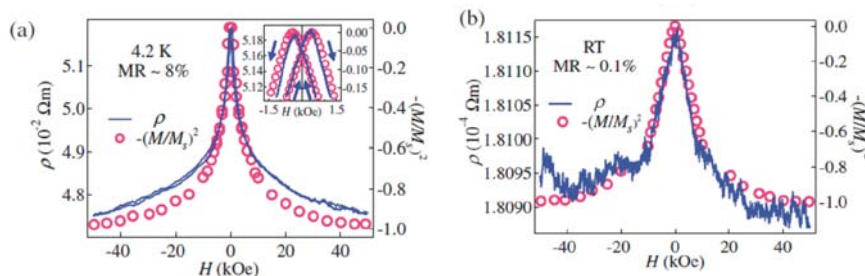


図4 C<sub>60</sub>-CoのMR効果とCoの磁化 (a) 4.2 K, (b) 290 K

示す。これは観測されたMR効果がCoの磁化に起因したものであり、これまでの構造解析と併せると“C<sub>60</sub>を介したCoの磁化に起因するスピン依存伝導の観測に成功した”と結論できた。さらに室温でも0.1%とMR比は小さいもののCoの磁化に起因するスピン依存伝導が観測できたことから室温における分子を介したスピン依存伝導の観測に世界で初めて成功したと結論できた<sup>[9]</sup>。また、MRの起源が明確であるスピン依存伝導の観測という意味でも曖昧さの無い結果を得たという意味でも特筆すべきものであると考えている。

ここで分子の果たす役割を考えてみたい。前述のようにこの素子では分子へのスピン注入ではなく、分子を介したスピン依存伝導が生じている。換言すれば分子はトンネルバリアとして働いていることになる。図5にMR比のバイアス電圧依存性を示すが、通常のMR効果がバイアス電圧を増加すると単調に減少するのに反して、むしろ増加する傾向さえ見える。このような機構はMitaniらがCo-Al-Oという絶縁酸化物をバリアにした類似の系で提案しているように<sup>[10]</sup>、Co粒子間のco-tunneling現象でよく説明できる。我々の系でも同様に現象が生じるためにMR比がバイアス電圧に対して大きな減少を示さないと考えられる。一方MR比の温度依存性は絶縁酸化物系と分子系では大きな相違を見せる。一言で言うと、分子系におけるMR比の温度依存性は極めて大きくC<sub>60</sub>系でも4.2-300 Kで2桁もの減少を示す(図6)。この理由はまだ全く分かっていないが、分子は本質的に内在するキャリアが少ないために室温付近でしか分子の伝導が通常観測されないことなどから考えると、室温に近づくほどに分子が伝導に関与しだすことでスピン注入が実現するのだが同時にスピン情報を殺す方向に作用するという可能性なども考えられなくもない。ともかくこの現象に関しては今後の多角的な研究が待たれるところである。

分子の役割を考える上で重要な結果が、分子をC<sub>60</sub>からルブレンに変更することで得られたので最後にそれについて述べたい。ルブレン分子はテトラセン分子にベンゼン環4つが官能基として付加された誘導体であるが、近年、単結晶成長技術の確立やそれに伴う電界効果トランジスタの試作と大きな(分子系では最大の)移動度の報告などホットな材料の1つである<sup>[11]</sup>。我々はC<sub>60</sub>からルブレンに分子材料を変更した他は同様の素子作製プロセス・評価を行い、得られたルブレン-Coナノコンポジット素子のスピン依存伝導によるMR効果を測定したところ、4.2 Kで78%という大きなMR比が得られた<sup>[12]</sup>。これはC<sub>60</sub>系での値(8.5%)のほぼ10倍に相当する(図7)。このようなナノコンポジット系におけるMR比はJulliereのモデルを修正した形でのモデルで記述でき理論的なMR比はCoのスピン偏極率をPとしたときに(1-P<sup>2</sup>)/P<sup>2</sup>で記述できることが知られているが<sup>[13]</sup>、ここでPは0.34とすると理論的上限は高々13%程度になってしまい、我々の結果を説明できない。前述の

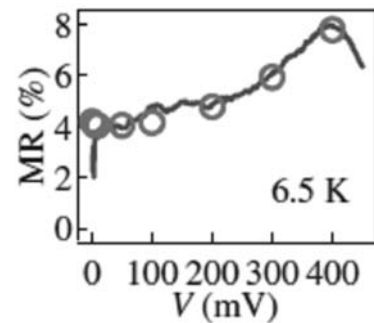


図5 MR比のバイアス依存性

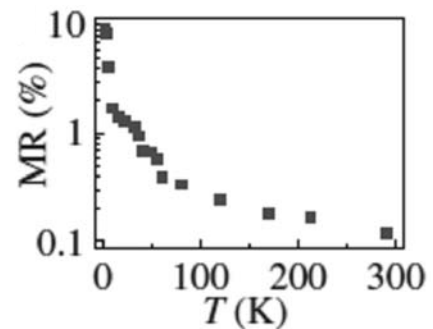


図6 MR比の温度依存性

co-tunneling効果によってCo-Al-Oでも25%程度のMR比は得られているので、co-tunneling現象も一つの可能性ではあるものの、最近SakaiらによってC<sub>60</sub>系で400%近いMR比も報告されていることから<sup>[14]</sup>、分子系特有のMR比のエンハンス効果があるのではないかと期待されている<sup>[15]</sup>。このエンハンス効果は低温で顕著であることが特徴で、全ての報告において室温でのMR比は0.1-0.2%程度に減少するのもまたこの系の大きな特色である。また、我々のグループではさらに別の分子に変更することでナノコンポジット素子の検討を行っているが、MR比は10%程度(4.2 K)であるが、Alq3分子を用いた素子でも同様のスピン依存伝導現象が観測されたことを付記しておく<sup>[16]</sup>。MR比の温度依存性は他の分子同様であった。

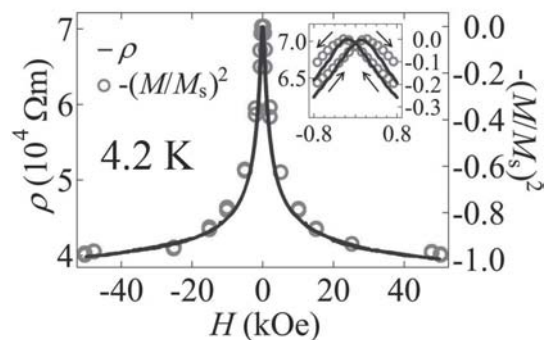


図7 ルブレン系でのMR効果(4.2 K)

### 3. おわりに

これまで述べてきたように従来MRの起源やスピン依存伝導の信頼性について多くの議論があった分子スピントロニクスであったが、我々の研究によってようやく信頼性ある結果を得ると同時にそのサイエンスについて突っ込んだ議論ができる場が提供できるようになってきたと言えよう。しかしながら本文でも述べたように多くの未知の現象が分子ナノコンポジット素子に限定しても存在する。さらに分子スピントロニクスの本丸とも言うべき、分子へのスピン注入のスピン自由度の制御、という大きな目標が残っている。漸く分子スピントロニクスの面白さが本格的に味わえるようになってきた今日このごろ、ますます張り切って日夜研究に邁進する日々を送っている我々である。

### 謝辞

本稿の内容は基礎工学研究科・鈴木義茂研究室における研究が中心となっており、本研究は鈴木義茂教授・水口将輝助手・新庄輝也特任教授(京大名誉教授)などスタッフの方々をはじめ、三輪真嗣君・草井悠さん・田邊真一君といった学生諸君との共同研究によって行われたものである。また、SQUID測定では低温センター及び森本正太郎助手に大変お世話になり、ここに深甚なる謝意を表したい。本研究はNEDO産業技術研究助成・旭硝子財団研究助成の援助によって行われた。

### 参考文献

- [ 1 ] K. Tsukagoshi, B.W. Alphenaar and H. Ago, Nature 401, 572 ( 1999 )
- [ 2 ] J-R. Kim, H.M. So and J-J. Kim, Phys. Rev. B66, 233401 ( 2002 )
- [ 3 ] V. Dediu, M. Murgia, F.C. Matocotta, C. Taliani and S. Barbanera, Solid State Comm. 122, 181 ( 2002 )
- [ 4 ] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny and J. Shi., Nature 427, 821 ( 2004 )

- [ 5 ] T.X. Wang, H.X. Wei, Z.M. Zeng, X.F. Han, Z.M. Hong and G.Q. Shi, Appl. Phys. Lett. 88, 242505 ( 2006 )
- [ 6 ] S. Sahoo, T. Kontos, J. Furer, C. Hoffmann, M. Graeber, A. Cottet and C. Schoenenberger, Nature Phys. 1, 99 ( 2005 )
- [ 7 ] N. Tombros, S.J. van der Molen and B.J. van Wees, Phys. Rev. B73, 233403 ( R )( 2006 )
- [ 8 ] H. Zare-Korsaraki and H. Micklitz, Euro. Phys. J. B 40, 103 ( 2004 )
- [ 9 ] S. Miwa, M. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 45, L717 ( 2006 )
- [ 10 ] S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Maekawa and H. Fujimori, Phys. Rev. Lett. 81, 2799 ( 1998 )
- [ 11 ] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podozorov, E. Menard, R. L. Willet, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, Science 303, 1644 ( 2004 )
- [ 12 ] H. Kusai, S. Miwa, M. Mizuguchi, T. Shinjo, Y. Suzuki and M. Shiraishi, in submission.
- [ 13 ] M. Julliere, Phys. Lett. A 54, 225 ( 1974 )
- [ 14 ] S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi, H. Naramoto, P. V. Avramov, K. Narumi, V. Lavrentiev and Y. Maeda, Appl. Phys. Lett. 89, 113118 ( 2006 )
- [ 15 ] C-K. Yang, J. Zhao and J. P. Lu., Phys. Rev. Lett. 90, 257203 ( 2003 )
- [ 16 ] S. Tanabe, S. Miwa, M. Mizuguchi, T. Shinjo, Y. Suzuki and M. Shiraishi, in preparation.