

フラーレン-コバルト薄膜のスピンの依存伝導と構造

○境 誠司¹, 菅井 勇^{1,2}, 松本吉弘¹, 三谷誠司², 高梨弘毅², 榎本 洋¹,
平尾法恵³, 矢板 毅³, 馬場祐治³, 前田佳均^{1,4}

¹原子力機構先端基礎, ²東北大金研, ³原子力機構量子ビーム, ⁴京大エネルギー

E-mail: sakai.seiji@jaea.go.jp

[緒言]

理化学研究所の塚越らによる炭素ナノチューブ(CNT)-遷移金属(TM)接合系に於ける磁気抵抗効果の発見[1]以来、有機分子と遷移金属の複合系を利用したスピン輸送が検討されるようになった。最近の量子化学計算による報告[2]で CNT-TM 系で完全に近いスピン分極状態の出現が予測されるなど、有機分子-遷移金属系による巨大磁気抵抗効果の実現が期待されてきた。しかし、これまでに CNT[1]やフラーレン(C₆₀)[3]、PTFE[4]と遷移金属の系について報告された磁気抵抗の大きさは 5-30%以下で、代表的な無機系トンネル磁気抵抗(TMR)材料である Co-アルミ酸化膜薄膜(磁気抵抗:30%以下)[5]や最新の MgO 障壁を用いた薄膜(磁気抵抗:70%)[6]と比較して微小であった。2006 年、境らは交互蒸着法で作製した C₆₀-Co 薄膜が約 10K 以下の温度で最大 80%の巨大な磁気抵抗効果を示すことを見いだした[7,8]。電気伝導度の温度依存性や磁気的特性から、C₆₀-Co 薄膜の電気伝導性が Co ナノ粒子間のトンネル伝導に起因することが結論されたが、磁気抵抗の大きさは Co 結晶のスピン分極率で説明できないほど大きく、印加電圧が大きな条件で磁気抵抗が電圧の増大と共に増大する傾向が見られるなど、観測された特性は既知の無機系材料と大きく異なるものであった。

最近の研究で、上記の交互蒸着法と比較して均質・等方的な試料が得られる共蒸着法を用いて作製した C₆₀-Co 薄膜について、低-高電圧領域に渡る電気伝導性と磁気抵抗効果の測定を行い、さらに大きな磁気抵抗を観測し、磁気抵抗が電圧に依存して大きく増減する振る舞いを明らかにした。C₆₀-Co 薄膜の特異なスピン依存伝導現象のメカニズムの解明には、有機分子-遷移金属系の電子的・磁気的構造に関する知見に基づく議論が不可欠であり、放射光等による分析研究の進展に強い期待感がある。本系の構造に関する現在までの知見は限定的であるが、講演では、スピン依存伝導の最新の結果と併せて報告することで、研究者の興味を喚起したい。

[実験]

C₆₀-Co 薄膜(膜厚: 50-500 nm)は、超高真空(10⁻⁷ Pa)中で C₆₀ (99.99%, 昇華精製)と Co(99.99%)を MgO(001)単結晶基板上に共蒸着して作製した。薄膜の組成は、各物質の蒸着レートを精密に制御して x=0-30 (C₆₀Co_x; x は C₆₀ 分子当りの Co 原子数を表す)の範囲で調製した。成膜した試料は、大気暴露による水分子の吸着や酸化などの状態変化[9]を避けるため、表面に適当な酸化保護層(SiO₂, Ag)を追蒸着した後、各実験に用いた。薄膜中の C₆₀ 基領域の構造は、顕微ラマン分光法、X 線吸収分光法及び陽電子消滅測定により調べた。電気伝導性と磁気抵抗効果の測定は、基板上に蒸着した銀電極による二端子法(ギャップ長: 30-250μm)を用いて、測定温度: 2-300K、印加磁場: 0-5T の範囲で行った。磁気抵抗は、電気抵抗の最大値に対する磁場印加による電気抵抗の変化率として定義した。

[結果]

以下に、例として、組成が $C_{60}Co_{11}$ の C_{60} -Co 薄膜(膜厚 50nm, ギャップ長 $30\mu m$)の磁気抵抗効果について実験結果を示す。ラマンスペクトルの解析[8]と電気/磁気的特性から、試料は C_{60} -Co 化合物($C_{60}Co_5$)の薄膜中に Co ナノ粒子(平均粒径: 2nm)が平均 2nm の間隔で分散した状態(グラニューラー状態)であることが分かった。 C_{60} -Co 化合物の原子構造について、Co 原子が Co-C 結合により C_{60} 分子間を架橋したポリマー状の錯体化合物であることが、X 線吸収微細構造の解析[10]や量子化学計算[11]で示されている。図 1、図 2 に異なる印加電圧で得られた磁気抵抗-磁場曲線と印加磁場が 5 テスラでの磁気抵抗の電圧依存性を示す。磁気抵抗は電圧に対して複雑な依存性を示し、図 2 に於いて、測定温度が 2K での磁気抵抗は、電圧 $\sim 0V$ での値 70% から電圧の増大と共に大きく減少して約 7V で極小値 45% に達すると、より高い電圧領域では電圧と共に増大して最大 90% に達した。本研究で得られた 90% の磁気抵抗はグラニューラー薄膜として世界最高の値である。ここで、試料への印加電圧を薄膜中の Co ナノ粒子/ $C_{60}Co$ 化合物/Co ナノ粒子のトンネル接合毎の電圧降下(平均値)に換算すると上記の電圧範囲で数 mV の値が見積もられた。僅か数 mV の電圧降下の範囲で磁気抵抗が 2 倍にも増減するような強い依存性は本系で初めて見いだされた現象である。また、印加電圧 0V の付近での磁気抵抗(70%)は、トンネル磁気抵抗効果の理論モデル(Julliere model)でスピン分極率の効果により生じ得る磁気抵抗の上限 50%(分極率 100%時)[12]を超えており、これは電圧による磁気抵抗増減の効果以外に本系の電子的構造に由来する増長機構の関与を示唆している。単純なスピン分極の効果で説明できない磁気抵抗の大きさや電圧に敏感な増減のメカニズムは未解明であるが、Co ナノ粒子を無機絶縁体(アルミ酸化物等)中に分散した薄膜では類似の現象が観測されないことから、 C_{60} -Co 化合物自体若しくは C_{60} -Co 化合物と Co ナノ粒子の界面領域のフェルミレベル付近の電子的構造やスピン分極状態、磁気的応答との関連が推察される。

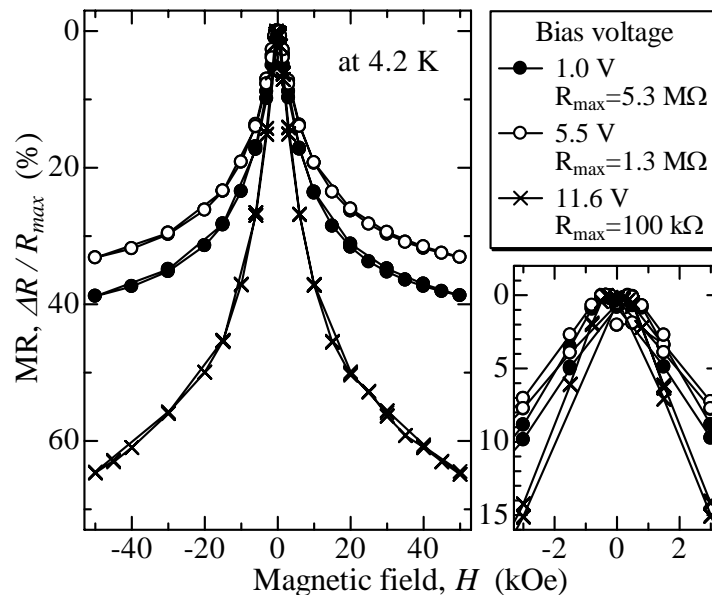


図 1 異なる電圧(1.0, 5.5, 11.6 V)で測定した磁気抵抗(MR)-磁場曲線(左)と低磁場部分の拡大図(右下)

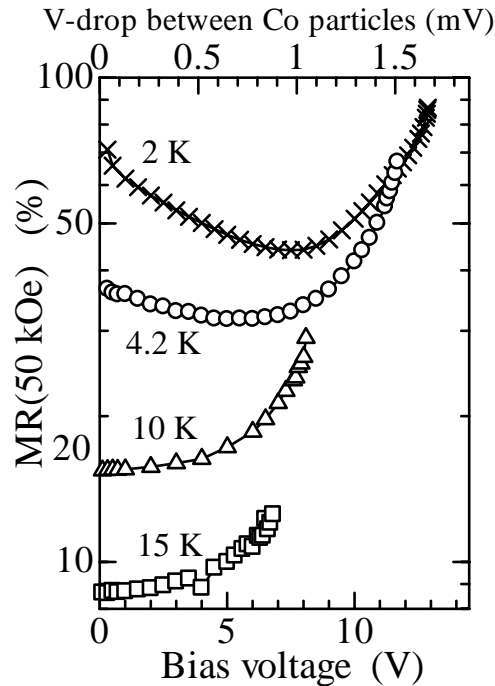


図2 磁気抵抗(MR)の印加電圧依存性
 x軸には、印加電圧を Co ナノ粒子/C₆₀-Co 化合物/Co ナノ
 粒子の接合当たりの電圧降下に換算した値(上側)を併記

[文献]

- [1] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar and H. Ago, *Nature* **401** (1999) 572.
- [2] C. K. Yang, J. Zhao and J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 257203-1.
- [3] S. Miwa, S. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki, *Jap. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L717.
- [4] H. Y. Kwong, M. H. Wong, Y. W. Wong and K. H. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 173109.
- [5] S. Mitani, H. Fujimori and S. Ohmura, *J. Mag. Mag. Mater.* **165** (1997) 141.
- [6] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando, *Nature Mater.* **3** (2004) 868.
- [7] S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi, H. Naramoto, P. V. Avramov, K. Narumi V. Lavrentiev and Y. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 113118.
- [8] S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, I. Sugai, K. Takanashi, H. Naramoto, P. V. Avramov, V. Lavrentiev, K. Narumi and Y. Maeda, *Mater. Trans.* **48** (2007) 754.
- [9] S. Sakai, H. Naramoto, P. V. Avramov, T. Yaita, V. Lavrentiev, K. Narumi and Y. Maeda, *Thin Solid Films*, in press.
- [10] S. Sakai, H. Naramoto, V. Lavrentiev, K. Narumi, M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Yaita and Y. Baba, *Mater. Trans.* **46** (2005) 765.
- [11] P. Avramov. H. Naramoto, S. Sakai, K. Narumi, V. Lavrentiev and Y. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 2299.
- [12] J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 11927.