

# フラーレンで有機スピントロニクスを拓く

**境 誠司** 超極限環境下における固体の原子制御と新奇物質の探索グループ

携帯電話やパソコンの性能は、年々、急速な勢いで向上している。しかし、それを支えている従来のエレクトロニクス技術は近い将来、限界に突き当たるといわれている。半導体素子の微細化がさらに進むと、量子力学の効果が大きくなり、素子がうまく動かなくなってしまうからだ。その限界を超える技術として期待されているのが、電子のスピンを利用するスピントロニクスや、フラーレンやカーボンナノチューブなどの有機分子を利用する技術である。境 誠司研究員は、この2つの技術を融合させた「有機スピントロニクス」という新しい分野を切り拓き、従来のエレクトロニクス技術の限界を超えようとしている。

## C<sub>60</sub> - 遷移金属化合物の発見

「フラーレンと混ざりにくい遷移金属を組み合わせたときに何が起きるか、やってみないか」。境 誠司研究員が先端基礎研究センターで研究を始めたきっかけは、榎本 洋 元グループリーダーから掛けられた、この言葉だった。2002年のことだ。

フラーレンは、炭素原子がサッカーボールのような形のかご状に集まった有機分子である。このかごの中に金属原子を入れて新しい性質の分子をつくる研究や、カリウムなどのアルカリ金属と組み合わせる超伝導体をつくる研究が、これまで行われてきた。「しかし、フラーレンと混ざりにくい遷移金属を組み合わせる研究は、ほとんど行われていませんでした。混ざりにくいもの同士の弱い相互作用の中で生み出される、何か独特な構造があるかもしれない。そこに興味を抱いたんです」

こう語る境研究員は2003年、真空中で基板の上にフラーレン (C<sub>60</sub>) と遷移金属のコバルトを蒸着

させて、C<sub>60</sub> - コバルト化合物の薄膜をつくることに成功した (図1)。「C<sub>60</sub> と遷移金属が化合物をつくるということ自体が知られていませんでした。しかも、この化合物を含む薄膜を大気中に取り出すと、金属のようにピカピカ光っていたものが数秒のうちに透明になったんです。すごく驚きました。私は大学院ですべて金属材料の研究をしていたのですが、こんな経験は初めてでした。この化合物にはきっと何か面白い性質があるに違いない。そう確信して、この研究にのめり込んでいきました」

## 巨大な磁気抵抗効果を発見

境研究員は、さまざまな C<sub>60</sub> - 遷移金属化合物をつくり、その性質を調べる研究を続けた。そして2006年、C<sub>60</sub> - コバルト化合物の薄膜が、約10K (約 - 263°C) 以下で50 ~ 80%のトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果を示すことを発見した。「夢中で、1ヶ月間くらい実験室にこもって実験を続けていました。すると、その様子を目にした周囲の人たちが、“こ

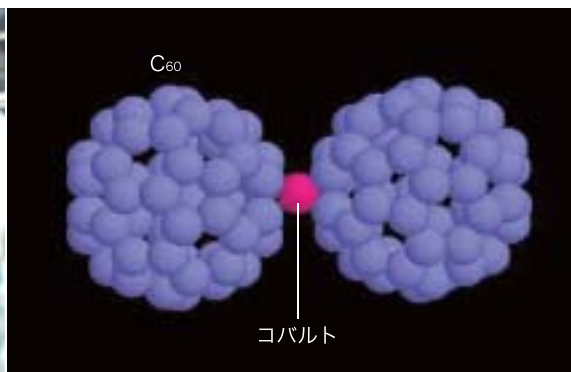
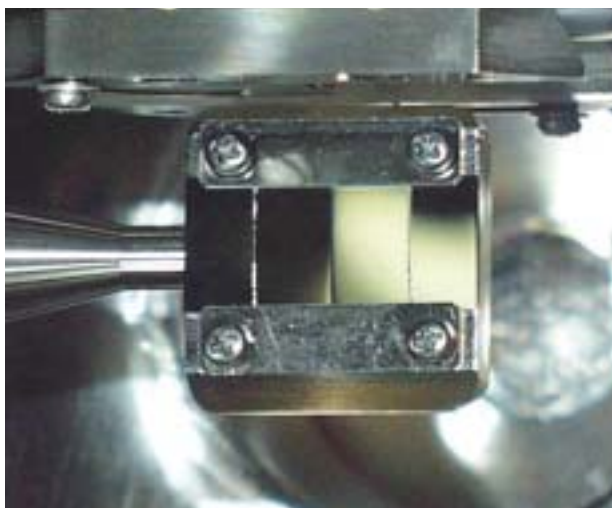
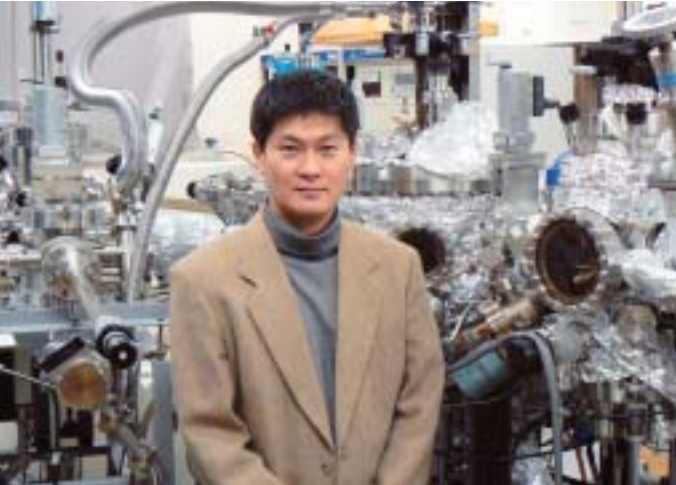


図1 C<sub>60</sub> - コバルト化合物のサンプルと構造模式図  
コバルト原子がフラーレン分子の間を架橋している。



**境 誠司 (さかい せいじ)**

1973年、福岡県生まれ。工学博士。2001年、筑波大学大学院博士課程修了。日本学術振興会特別研究員(2000-2002年)を経て、2002年、先端基礎研究センター研究員。専門は材料工学。

れはすごいことになる！」と騒ぎ始めたんです」

このような注目を浴びたのは、磁気抵抗効果が、スピントロニクスでの応用が期待されている現象だからだ。まずスピントロニクスとは何か、境研究員に解説してもらった。

「今までのエレクトロニクスでは、例えば半導体トランジスタに、電流が流れている、流れていないという2つの状態を、“0”と“1”に対応させて計算しています。主に電子の電荷の性質しか利用していないんです。電子にはスピンという自転に似た性質もあります。このスピンを持つことで、電子は磁力と作用するのです。このスピンの向きには、上向きと下向きの2つの状態があります。電流が流れているか、流れていないかだけでなく、上向きスピンの電子が流れているか、下向きスピンの電子が流れているかを、磁力などを使って区別したり制御したりできれば、1つの電子でより多くの情報を運ぶことができるようになります。このように電荷とスピンという電子の両方の性質を利用しようというのが、スピントロニクスです。

今までのエレクトロニクスは、トランジスタなどの素子をどんどん微細化することで発展してきました。しかしそれも、そろそろ限界が近いといわれています。そこで、微細化だけに頼るのではなく、電荷とスピンを両方利用することで、飛躍的に高い機能を持つデバイスをつくる。それがスピントロニクスの狙いなんです」

では、具体的にスピンをどのように利用するのか。スピントロニクス実現の鍵を握る TMR 素子の原理を見てみよう(図2)。TMR 素子は3層構造を持ち、強磁性体層の間に絶縁体が挟まれている。この強磁性体と絶縁体の境界(界面)では、電子のスピンの一方の向きに偏った状態が生じるようにしておく。そこに適当な磁力を加えて2つの強磁性体層の磁化の向きをそろえると、絶縁層を飛び越えてたくさんのトンネル電流が流れる(電気抵抗が小さい)。逆向

きにすると、トンネル電流が流れにくくなる(電気抵抗が大きい)。このように磁化の向きで電気抵抗が変わる現象が、磁気抵抗効果だ。

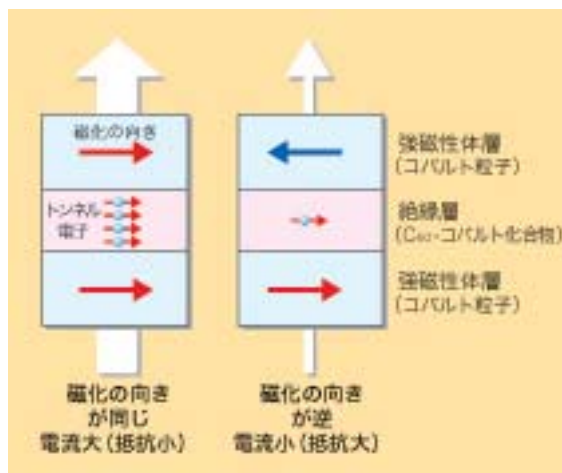
このトンネル電流の流れ方の違いを“0”と“1”に対応させて、素早く情報を書き込んだり、読み出したりする MRAM (磁気ランダムアクセスメモリ) の開発が行われている。強磁性体が磁化された状態は電源を切っても保たれるので、記録された情報は消えない。MRAM が実現できれば、例えば消費電力が極めて少ないパソコンができるだろう。

最近、MRAM の試作品が発表され始めた。しかし、その記憶容量はまだ大変小さい。「原因の1つは磁気抵抗効果が小さいことです。つまり、トンネル電流の流れ方にあまり差がなく、信号を読み取りにくいので、素子をたくさん集積できないのです」と境研究員は説明する。

現在開発されている一般的な TMR 素子では、スピンの向きをそろえても電気抵抗は20%ほどしか減少せず、磁気抵抗効果は小さい。それをいかに大きくできるか、その激しい研究・開発競争が繰り返されている中、境研究員が作製した C<sub>60</sub>-コバルト化合物の薄膜は、50~80%という大きな磁気抵抗効果を示したのだ。

「当初、サンプルをつくっては共同研究を行っている大学の研究室に持ち込み、磁気抵抗を測定してもらっていました。しかし、磁気抵抗効果は1%以下にしかありません。あきらめないで、その後は自分たちで磁気抵抗を測りながらいろいろなサンプルをつくるうちに、大きな磁気抵抗効果を示す条件を

**図2 TMR 素子の構造**



見つけたのです。この物質の可能性を信じて、興味を持って実験を続けたのがよかったのだと思います」

**フラレンでスピンを操る**

なぜ、境研究員が開発した薄膜は、50～80%という大きな磁気抵抗効果を示すのか。この薄膜は、絶縁層となるC<sub>60</sub>-コバルト化合物の中に、強磁性体層となるコバルト粒子が平均3nmの間隔で分散している。「C<sub>60</sub>-コバルト化合物とコバルト粒子の境界（界面）付近のスピンの状態に秘密があるのだと思います。トンネル電流は、一方の界面付近から発生してもう一方の界面に流れます。例えば界面付近のスピンの向きがそろっているほど、コバルト粒子の磁化の向きを変えたときに、トンネル電流の変化が大きくなると考えられます。しかし、この薄膜では、電圧が変化しても磁気抵抗が大きく増減することなど、それだけでは説明できない振る舞いも見られます。有機分子フラレンが特別な役割を果たしているようです」

今後の課題は、発見した現象のメカニズムを詳しく調べ、磁気抵抗効果を100%に近づけるとともに、高い効果が現れる温度を室温に近づけることだ。「温度を上げると、界面付近のスピンの向きがランダムになり、磁気抵抗効果が下がるのだと考えられます。組成や構造を工夫することで、室温でも界面付近のスピンのそろった状態にする必要があります」

100%の巨大磁気抵抗効果が実現できれば、どの

ようなデバイスが可能になるのだろう。「大きな記憶容量のMRAMが実現できるでしょう。ただしMRAMはスピントロニクスへの入り口にすぎません。その先の目標は、磁気抵抗効果にトランジスタの電流増幅機能を組み込んだ“スピントランジスタ”です。スピントランジスタを使えば、現在よりはるかに処理速度が速く、消費電力が少ない演算装置ができます。そのほかにも、磁場によって回路を書き換えることができます。例えば1つの回路が、あるときは演算装置、あるときはメモリーになるのです」

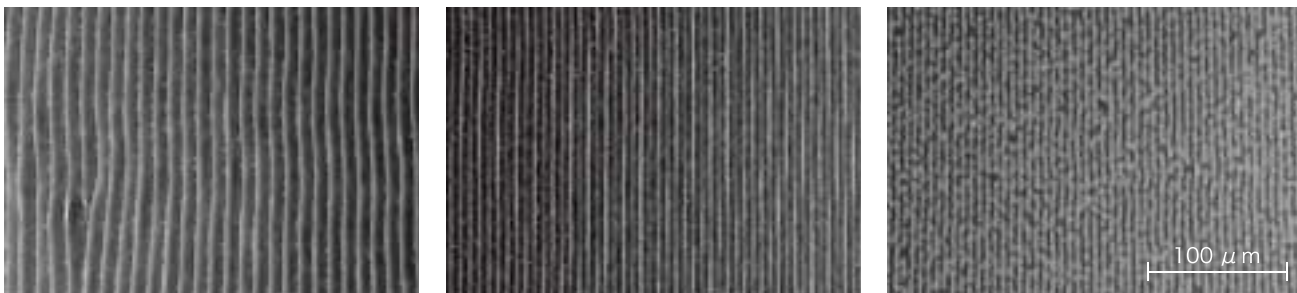
スピントロニクスが実現できれば、まったく新しい発想の情報機器が生まれることだろう。

**有機分子で限界を超える**

フラレンのような有機分子の利用は、無機材料を用いてきた従来のエレクトロニクスの限界を超える方法の1つとして期待されている。「今の半導体素子は、原子・分子がたくさん集まったときにできる電子構造（バンド構造）を利用しています。それをどんどん微細化してナノスケールにすると、量子力学の効果が大きくなり、電子構造が変わり、素子がうまく動かなくなってしまうのです。逆に、その量子力学の効果を利用して、新しい機能を生み出す研究が行われています。しかし、素子の厚さや幅がわずかに違うだけで性質が変わってしまうので、ナノスケールの素子を大量生産して、きちんと動かすのは大変難しいことだと思います」

では、有機分子にはどのような利点があるのだら

500倍



4000倍 3D表示



図3 C<sub>60</sub>とインジウムが交互に並んだしま模様 膜の組成などの条件を変えることで、さまざまな幅のしま模様ができる。



う。「有機分子には、ナノスケールの分子自体の電子構造に利用価値の高いものがあるんです。そのような有機分子によって、ナノスケールでもきちんと動く素子ができる」と期待されています」

その有用な電子構造を持つ有機分子の代表が、フラーレンである。これまでフラーレンには優れた光学的・電気的性質があることが知られていたが、境研究員による巨大な磁気抵抗効果の発見によって、スピントロニクス材料としても優れた性質があることが実証された。つまり今回の発見は、有機とスピントロニクスという従来のエレクトロニクスの限界を超えるための2つの有望な技術を融合させた「有機スピントロニクス」の可能性を拓くものだ。

「フラーレンと遷移金属を組み合わせる研究は始まったばかりです。面白い機能を示す材料が、これからはどんどん出てくると思います。新しい材料の研究は、自分の研究室だけで進めていても駄目です。互いに批判し合えるオープンな環境が必要なんです。今、日本原子力研究開発機構の放射光関連や陽電子ビームのグループと協力するとともに、大学などとの研究協力の輪も広がっています。巨大な磁気抵抗効果の発見など私たちの研究を核にして、大きな研究の輪ができようとしています。いずれは、学会に有機スピントロニクスという新しい分野を築いていきたいと思っています」

### 自己組織化現象の発見

有機スピントロニクスを発展させるには、新しい材料の探索とともに、加工技術の開発も大きな課題だ。「半導体の微細加工技術の多くは、有機分子には使えません。有機分子の構造が壊れてしまうからです。有機分子でデバイスを組み立てる、よい方法論がまだないんです」

境研究員らは、その方法論のヒントとなる面白い現象を見つけた。「 $C_{60}$ と遷移金属の化合物をつくる時、実験でよく使うインジウムがたまたまサンプルに付いていました。それを知らずに膜をつくったら、しま模様ができただけです。実験は人間の手でやるものなので、偶然、面白い現象が見つかることがあります。そのときも、これは何だろうと思い、詳しく調べてみることにしました」

境研究員は、 $C_{60}$ と遷移金属の化合物の一端にインジウムの薄膜を付けて、それを加熱しながら、薄膜とインジウムが反応する様子を顕微鏡で観察した。「インジウムが薄膜と反応しながら広がっていく波面は、進んでは止まるという動きを、脈打つ



ように一定の時間間隔で繰り返します。こうしてインジウムと $C_{60}$ がきれいに並んだ周期的な構造ができました。条件を変えると、いろいろなパターンのしま模様ができます(図3)。現在、しまの周期は2~数十マイクロメートルの範囲でコントロールすることができます。この幅を可視光の波長(約0.8~0.4マイクロメートル)くらいにできれば、太陽電池のような光デバイスや、有機分子による微細な素子の作製技術に応用できるかもしれません」

このように物質同士が自然と集まり、ある構造を形づくる現象を、自己組織化という。自己組織化は、工学だけでなく、さまざまな科学分野で大きな注目を集めている。「このしま構造の形成は“散逸系の自己組織化”といわれる現象で、人工的に安定な構造が得られた例はほとんどないんです。一方、自然の中ではポピュラーな現象で、シマウマのしま模様の形成などは同じ分類になります。この現象をもっと詳しく知りたいのですが、材料分野ではあまり研究例がなく、生物学などで文献を探しています」

フラーレンの発見は、宇宙に漂う星間分子の研究がきっかけだったという。境研究員の好奇心も材料研究の枠を飛び越え、新たな分野と交わり、さらに大きな発見をもたらすことだろう。

(立山 晃/フォトンクリエイト)

#### ●参考資料

2006年9月22日プレスリリース

「フラーレン-コバルト化合物を含むナノグラニューラ薄膜に巨大な磁気抵抗効果を発見—フラーレンのスピントロニクス分野への応用を拓く—」

New field of spintronics by organic molecule based systems  
Seiji Sakai

Group for material design under extreme fields

Dr. Sakai and his colleagues have found an anomalously large magnetoresistance effect for the hybrid systems of fullerene,  $C_{60}$ , and transition metal, Co. This finding, together with the finding of the self-organizing micro-pattern formation of  $C_{60}$  and metals, could be a milestone for organic-spintronics and contribute toward the development of organic electronics.