

巨大トンネル磁気抵抗効果を示す フラーレン-コバルト (C₆₀-Co) 薄膜の分光解析

Spectroscopic Analysis of C₆₀-Co Films with Giant Tunnel Magnetoresistance

松本 吉弘 極限環境場物質探索グループ

Yoshihiro Matsumoto Research Group for Material Design and Experiments under Extreme Conditions



- 巨大トンネル磁気抵抗効果を示す C₆₀-Co 薄膜の電子/スピン状態について、放射光軟X線による分光解析を行いました。
- 薄膜中に生じた C₆₀-Co 化合物中の Co 3d 軌道に、電子スピンの偏り (局在スピン) が存在することが明らかとなりました。
- C₆₀-Co 化合物中の局在スピンの磁氣的応答を考慮すると、トンネル磁気抵抗効果の大きさと温度変化を説明できることが分かりました。この結果は、C₆₀-Co 化合物中の局在スピンの働きにより、巨大トンネル磁気抵抗効果が生じることを示唆しています。
- Electronic and spin states of the C₆₀-Co films with giant tunnel magnetoresistance (TMR) effect were investigated by soft X-ray spectroscopy.
- It was revealed that the spin-polarized Co 3d states (localized d-spins) exist in a C₆₀-Co compound generated in the C₆₀-Co films.
- The magnitude and temperature dependences of the giant TMR effect was found to be well explained by considering the magnetic response of the localized d-spins, which possibly modulate the spin polarization of tunneling electrons.

概要

2006年以降、私たちは炭素原子60個がサッカーボール型に集まった有機分子フラーレン (C₆₀) と遷移金属原子のコバルト (Co) を超高真空下で基板上に同時に蒸着させて作製したフラーレン-コバルト薄膜 (C₆₀-Co 薄膜) が、低温で巨大なトンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) を生じることを明らかにしてきました。本研究では、その発現機構を明らかにするために C₆₀-Co 薄膜の電子/スピン状態について放射光軟X線による分光解析を行いました。その結果、薄膜中に生じたフラーレン-コバルト化合物 (C₆₀-Co 化合物) 中の Co 3d 軌道に電子スピンの偏り (局在スピン) が存在することが分かりました。さらに、この局在スピンの働きにより、薄膜中を流れる電子 (伝導電子) のスピンの向きの偏り (スピン偏極率) が低温で著しく増大することが、巨大 TMR 効果発現の原因であることが示されました。

本研究は、原子力機構先端基礎研究センター (境 誠司)、自然科学研究機構分子科学研究所 (横山利彦教授)、東北大学金属材料研究所 (高梨弘毅教授、三谷 誠司准教授 (現、物質・材料研究機構 主席研究員))、および東京大学大学院理学研究科 (島田敏宏准教授) との共同で行われました。本成果は、Chemical Physics Letters 誌に掲載されています [1]。

1. 研究の背景

近年、電子の持つ電荷に加えてスピンを情報の処理や伝達に利用することで、飛躍的に高い集積度や機能性を持った電子デバイスを実現しようとする研究が盛んに行なわれています。このようなスピンを利用した新しいエレクトロニクス技術は「スピントロニクス」と呼ばれ、将来の高度情報化社会の中樞を担うことが期待されています [2]。スピントロニクス・デバイスの主要な動作原理に磁気抵抗効果があります。磁気抵抗効果とは、素子に磁場を加えた

際に電気抵抗が変化する現象であり、スピンの向き(上向き/下向き)によって伝導電子の流れ易さが異なる場合に生じます。

スピントロニクスの研究は、これまで無機系材料を対象に行われてきましたが、今世紀に入り、有機分子を用いた材料や素子について磁気抵抗効果が発見され、有機分子によるスピントロニクス(分子スピントロニクス)として注目を集めています[3,4]。分子スピントロニクス材料では、有機分子が炭素などの軽元素で構成されているためスピン-軌道相互作用が小さく、長い時間・距離に渡って電子のスピンの向きを保持しながら輸送(スピン輸送)する能力に優れることや、有機分子の特徴である光や電界などの様々な外的作用への応答性を利用してスピン輸送を制御できる可能性が期待されています。このようなスピン-デバイスを実現するためには、始めに有機分子を用いた材料で大きな磁気抵抗効果を実現することが重要となります。しかし、これまでに報告された磁気抵抗効果の大きさ(磁気抵抗率)(用語1)は無機系材料と比較して小さなものでした [5-7]。

2. 研究の経緯

これに対して、私たちは C_{60} -Co化合物中に直径1-2nm程度のCo結晶粒(Coナノ粒子)が分散した構造(グラニューラー構造)を持つ C_{60} -Co薄膜(図1)が、低温で巨大なTMR効果(用語2)を生じる事を発見しました[8,9]。観測された磁気抵抗率は、最大で約90%に達し、これは、これまでに報告された有機分子を用いた材料や代表的な無機系グラニューラー薄膜(Co-Al-O薄膜)の磁気抵抗率(10~20% [10])と比べて著しく大きな値です。同効果は、無機系材料のTMR効果について知られている磁性金属(この

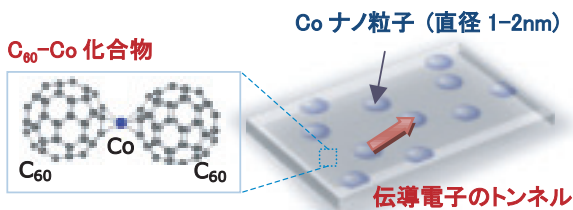


図1 グラニューラー構造の C_{60} -Co薄膜の模式図。 C_{60} -Co化合物中にCoナノ粒子が分散し、Coナノ粒子間を伝導電子がトンネルすることでTMR効果が生じます。

Fig.1 Schematics of the C_{60} -Co film with a granular structure where Co nanoparticles are dispersed in the C_{60} -Co compound matrix. TMR effect is caused by electron tunneling among the Co nanoparticles.

場合、Coナノ粒子)の磁性の働きでは説明できず、特異な現象の機構解明が待たれていました。

3. 研究の内容

C_{60} -Co薄膜は、 C_{60} 分子に対するCo原子の量 x ($C_{60}Co_x$)に応じて、 $x \leq 5$ では C_{60} -Co化合物のみが生成し、 C_{60} -Co化合物中のCo濃度が飽和に達する $x > 5$ では、 C_{60} 分子と結合できないCo原子が膜中にCoナノ粒子として析出して、グラニューラー構造を形成することが分かっています[11]。これを踏まえ、本研究では x の大きさが異なる試料($C_{60}Co_x$)に対して放射光軟X線によるX線吸収分光(用語3)、および、X線磁気円二色性分光(用語4)を行い、薄膜中の C_{60} -Co化合物とCoナノ粒子を区別した電子/スピン状態の解析を行いました。

図2に純粋なCo薄膜および $C_{60}Co_x$ 試料のCo 2p→3d内殻励起によるX線吸収スペクトルを示します。 C_{60} -Co化合物に対応する $C_{60}Co_{4.3}$ 試料では、青線で示される3d軌道に由来する複数の成分(A_0 - A_3)が検出されました。これらの成分は、Co薄膜で観測されるCo結晶による成分(B)とはエネルギー位置が異なっており、化合物中でC原子とCo原子が結合(C-Co結合)することでCo 3d軌道の配置が変化(多重項分裂)して生じた状態であると考えられます。グラニューラー構造の $C_{60}Co_x$ ($x > 5$)試料では、析出したCoナノ粒子に対応する成分(網かけ)がX線吸収スペクトル中に現われてきます。

図3 (a)に C_{60} 薄膜および $C_{60}Co_x$ 試料のC 1s→2p内殻励起によるX線吸収スペクトルを示します。

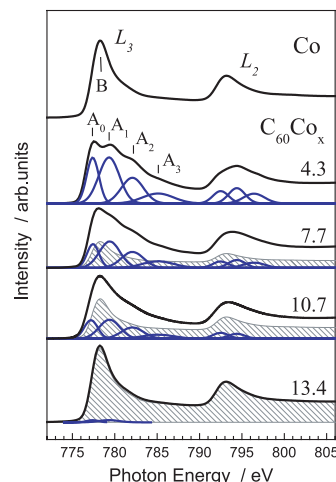


図2 Co薄膜および $C_{60}Co_x$ 試料のCo 2p→3d内殻励起X線吸収スペクトル。

Fig.2 XAS spectra of the Co and $C_{60}Co_x$ films in the Co 2p→3d core excitation ($L_{3,2}$ -edge) region.

C_{60} 薄膜のスペクトル中に、幾つかのピーク構造が見て取れます。これらのピークは、 C_{60} 分子の π 軌道によるもので、低エネルギー側から順に LUMO (最低非占有分子軌道), LUMO+1, +2, +3 の状態に帰属されます [12]。 C_{60} -Co 化合物に相当する $C_{60}Co_x$ ($x \leq 5$) 試料では、 x の増加に伴い、各ピークの幅が広がり、スペクトルの形状がなだらかになりました。これは C-Co 結合の形成により、 C_{60} 分子の形状が歪んだことによります。併せて、LUMO のピーク位置が高エネルギー側へ移動し、強度が減少しました (図 3 (b))。これは、LUMO が電子により占有された結果と考えることができ、 C_{60} -Co 化合物中で、Co 原子から C_{60} 分子の LUMO に電子の移動が生じることを示しています。 $C_{60}Co_x$ ($x > 5$) 試料では、 x の増加に伴うピーク位置の移動は観測されませんが、LUMO のピーク強度は x と共にさらに減衰していきます。これは、グラニューラー構造の薄膜中では、 C_{60} -Co 化合物と Co ナノ粒子の界面において、Co ナノ粒子と C_{60} -Co 化合物中の LUMO の間で電子の移動が生じていることを意味しています。

図 4 に X 線磁気円二色性分光の測定結果を示します。本研究では、入射する放射光の円偏光方向を固定して、試料に加える磁場の方向を反転させて測定を行いました (図 4 (a))。対象となる物質にスピンの存在する場合、磁場の方向を反転させると、上向き/下向きスピンの数の差に比例するように X 線吸収スペクトルの強度 (μ^-/μ^+) が変化します。この強度の差 ($\mu^- - \mu^+$) を X 線磁気円二色性 (XMCD) といいます。本研究では $2p \rightarrow 3d$ 内殻励起によって、Co $3d$ 軌道のスピン状態を調べました。

図 4 (b) に磁場 50kOe、試料温度 6K で測定した X 線磁気円二色性分光の結果を示します。 C_{60} -Co 化合

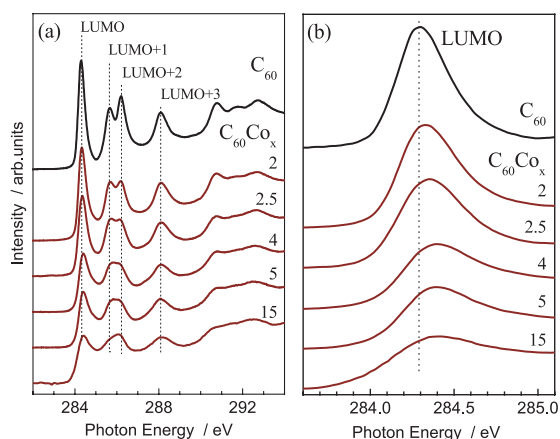


図 3 (a) C_{60} 薄膜、 $C_{60}Co_x$ 試料の C $1s \rightarrow 2p$ 内殻励起 X 線吸収スペクトル、および (b) LUMO ピーク近傍の拡大図

Fig.3 (a) XAS spectra of the C_{60} and $C_{60}Co_x$ films in the C $1s \rightarrow 2p$ excitation region, and (b) enlarged figure near the LUMO peak.

物に相当する $C_{60}Co_{4.3}$ 試料で XMCD シグナルが検出されました (赤線)。検出されたシグナルは、Co 結晶のシグナル (破線) とはピークの形状や位置が明らかに異なっており、X 線吸収スペクトルに於ける C_{60} -Co 化合物に固有な成分 (A_0, A_1) のエネルギー位置の近傍に存在します。このことは、 C_{60} -Co 化合物中の Co 原子の $3d$ 軌道に、磁場に応答するような電子のスピン向きが偏った状態 (局在スピン) が存在することを意味しています。一方、 $C_{60}Co_x$ ($x > 5$) 試料の X 線磁気円二色性スペクトルのピーク位置は、薄膜中の Co ナノ粒子が増加するにつれて Co 結晶のピーク位置に近づくことが分かりました。

さらに、 C_{60} -Co 化合物中の局在スピンによる XMCD シグナル強度の温度に対する依存性を調べた結果、シグナル強度に比例する局在スピンの向きの偏りの大きさとグラニューラー構造の C_{60} -Co 薄膜が示す TMR 効果による磁気抵抗率の温度依存性の間に相関があることが明らかになりました。

図 5 に、 C_{60} -Co 化合物中の局在スピンの向きの磁場による偏りの影響で Co ナノ粒子間をトンネル効果により移動する伝導電子のスピン偏極率が変化する

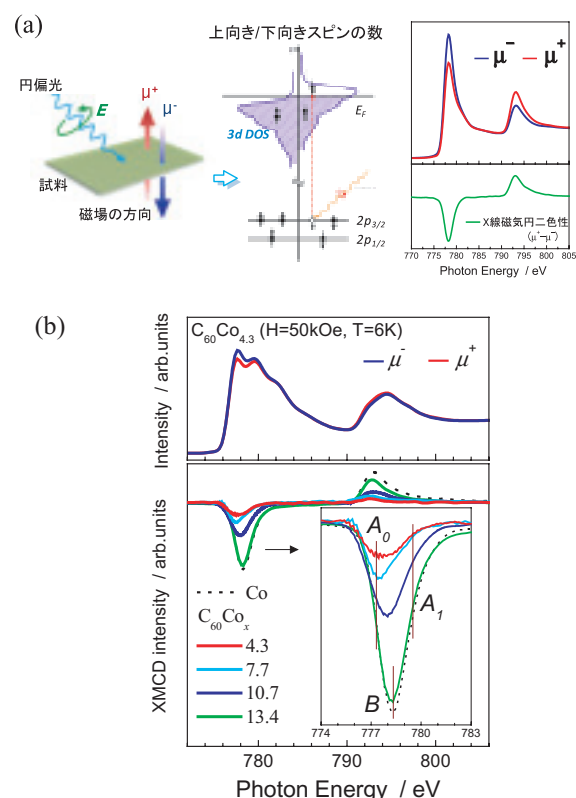


図 4 (a) X 線磁気円二色性分光の模式図、および (b) 磁場 50kOe、温度 6K で測定した $C_{60}Co_x$ 試料と Co 薄膜の X 線磁気円二色性スペクトル

Fig.4 (a) Schematics of X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy, and (b) XMCD spectra of the $C_{60}Co_x$ samples measured under the high magnetic field ($H=50kOe$) and low temperature ($T=6K$).

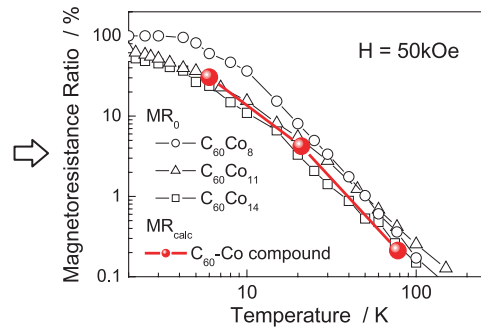
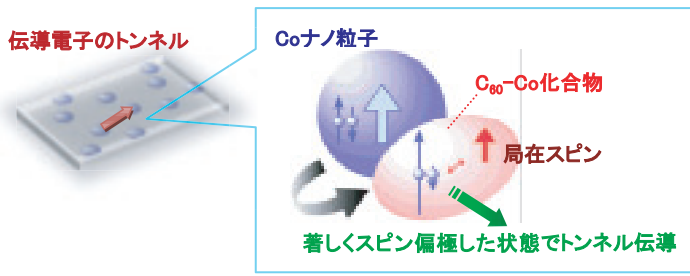


図5 C₆₀-Co 化合物の XMCD シグナルの強度から見積もった TMR 効果の理論に基づく磁気抵抗率の計算値 (MR_{calc}) とグラニューラー構造の C₆₀-Co 薄膜の磁気抵抗率 (MR₀) の温度依存性。
 Fig.5 Temperature dependences of the theoretically calculated magnetoresistance ratio (MR_{calc}) from the XMCD intensity of the C₆₀-Co compound and the measured magnetoresistance ratio (MR₀) for the granular C₆₀-Co films under H=50kOe.

ることを考えた場合に、TMR 効果の理論 [10,13,14] から予測される磁気抵抗率の計算値 (MR_{calc}) とグラニューラー構造の C₆₀-Co 薄膜に関する磁気抵抗率の実験値 (MR₀) の温度依存性を示します。ここで、MR_{calc} は、伝導電子のスピンの偏極率が低温で 100% (完全にスピンの偏った状態) にまで増大する場合について計算を行いました。このような条件で計算した MR_{calc} は、MR₀ と広い温度範囲に渡って一致することがわかり、このことは、C₆₀-Co 化合物中の局在スピンの、低温では伝導電子のスピンの偏極率を著しく増大するために、巨大 TMR 効果が生じることを示唆しています。

4. 成果の意義と波及効果

本成果は、分子スピントロニクス材料のスピンの伝導現象への有機分子性の領域の寄与を、世界で初めて実験的に明らかにしたものです。これは、分子スピントロニクス材料の新たな設計指針を与えるものであり、今後、同指針を踏まえたマテリアルデザインが行われることで、室温での巨大磁気抵抗効果の実現など分子スピントロニクス研究の発展に繋がることが期待できます。

5. 今後の予定

C₆₀-Co 化合物中の局在スピンの伝導電子のスピンの偏極状態に作用する微視的なメカニズムを明らかにするため、C₆₀-Co 化合物/Co ナノ粒子界面の電子/スピン状態について、理論計算を含めた分光解析を行う予定です。

参考文献

- [1] Y. Matsumoto, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **470**, 244 (2009).
- [2] S.A. Wolf, *et al.*, Science. **294**, 1488 (2001).
- [3] A.R. Rocha, *et al.*, Nat. Mater. **4**, 335 (2005).
- [4] W.J.M. Naber, *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, R205 (2007).
- [5] K. Tsukagoshi, *et al.*, Nature **401**, 572 (1999).
- [6] Z.H. Xiong, *et al.*, Nature **427**, 821 (2004).
- [7] J.R. Petta, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 136601 (2004).
- [8] S. Sakai, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 113118 (2006).
- [9] S. Sakai, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **91**, 242104 (2007).
- [10] S. Mitani, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2799 (1998).
- [11] S. Sakai, *et al.*, Thin Solid Films **515**, 7758 (2007).
- [12] A.J. Maxwell, *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 7312 (1998).
- [13] M. Julliere, *et al.*, Phys. Lett. A **54**, 225 (1975).
- [14] J. Inoue and S. Maekawa, Phys. Rev. B **53**, R11927 (1996).

用語の説明

1. 磁気抵抗率

物質の電気抵抗が磁場により変化する現象を磁気抵抗効果と呼び、その変化の大きさが磁気抵抗率となります。本研究では、磁気抵抗率 (MR) を電気抵抗の変化量 (ΔR)、および電気抵抗の最大値 (R_{max}) によって $MR = \Delta R / R_{max}$ で定義しています。

2. トンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果)

磁気抵抗効果の中で、絶縁性の領域 (絶縁層) で隔てられた強磁性金属/絶縁層/強磁性金属構造における界面間の電子のトンネルによる電気伝導度が、強磁性金属の相対的な磁化方向に依存して変化する現象を指します。

3. X線吸収分光

1s, 2p などの電子の詰まった内殻とフェルミ準位以上の非占有状態のエネルギー差に相当するエネルギーの光

(放射光など) を物質に照射すると、内殻電子はそのエネルギーを吸収し非占有状態に光学遷移します。その遷移の確率は対象となる内殻と非占有状態の数の積に比例し、吸収強度に表れます。入射光のエネルギーを変化させながら吸収強度を測定し、非占有状態の数 (状態密度) を観測する手法を X 線吸収分光と言います。

4. X線磁気円二色性分光

磁化した物質 (磁性体) に X 線を照射した際、その吸収強度が磁化に対する左右円偏光により異なる現象を X 線磁気円二色性と呼びます。この手法は磁性体を構成する各元素を特定し、かつ電子の軌道を選択したフェルミ準位近傍のスピンの状態の直接的情報を獲得できるため、磁性研究の新しい強力な手法として注目を集めています。