

平成 22 年 6 月 11 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19360290

研究課題名(和文) フラーレン-遷移金属ハイブリッド材料のスピントランスポート機能デザイン

研究課題名(英文) Design of Spin Transport Properties
in Fullerene-Transition Metal Hybrid Materials

研究代表者

境 誠司 (SAKAI SEIJI)

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：10354929

研究成果の概要(和文): フラーレン(C₆₀)-コバルト(Co)系グラニューラ薄膜(C₆₀-Co 化合物中に Co ナノ粒子が分散)の巨大トンネル磁気抵抗(TMR)効果について、組成による Co ナノ粒子の分散状態の変化を反映して最大 1000%の磁気抵抗が生じることを明らかにした。放射光を用いた分光実験の結果、薄膜中の C₆₀-Co 化合物が局在スピンによる磁性を示すこと、同スピンの TMR 効果の温度依存性に大きな影響を与えることが明らかになった。ナノ積層素子の磁気伝導特性を解析した結果、巨大 TMR 効果が、高次コトンネルによるトンネル伝導、及び、ナノ粒子界面(C₆₀-Co 化合物/Co 結晶)で生じるトンネル電子の完全に近いスピン偏極状態(スピン偏極率 80%以上)に起因することが明らかになった。

研究成果の概要(英文): Systematic studies were conducted on the giant TMR effect found in the fullerene(C₆₀)-cobalt(Co) granular thin films, which are composed of a C₆₀-Co compound matrix and Co nanoparticles precipitated therein. It was revealed that the C₆₀-Co films show TMR ratios as high as several 100 % - 1000% reflecting the dispersion state of Co nanoparticles which can be control by the sample composition. Synchrotron X-ray absorption and magnetic circular dichroism studies clarified that there exist localized d-spins in the C₆₀-Co compound matrix, and the localized spins have a predominant effect on the temperature dependence of the TMR magnitude. It was clarified from the analysis of the electrical and TMR properties of the devices with a nano-layered structure that the giant TMR effect at low temperatures is due to higher-order cotunnleing process, which is related to the granular structure of the films, and, more importantly, due to nearly-complete spin polarization (higher than 80% at zero temperature and bias) of tunneling electrons generated at the interface of Co nanoparticle and the C₆₀-Co compound. The nearly-complete spin polarization of tunneling electron is indicated to be a characteristic nature of the present hybrid system realized under the condition of well defined granular structure and independent of device structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2008年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	12,900,000	3,870,000	16,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：ナノ物性、フラーレン、遷移金属、ナノ粒子、磁気抵抗、スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

(1) 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た。今世紀に入り、新たな有望系として π 共役分子やナノ炭素物質のスピントロニクスへの応用が検討され始めた。現在、このような研究は分子スピントロニクスとして注目を集めている。

(2) 研究代表者らは、2006年に C_{60} -Co系グラニューラー薄膜*がCo結晶中のスピン分極率から期待される磁気抵抗率よりも1桁以上大きな巨大TMR効果を示すことを発見した。同効果は、無機系グラニューラー薄膜や分子スピントロニクス材料の磁気抵抗効果としてこれまでに無い大きさであった。

*グラニューラー薄膜：絶縁性の薄膜中に磁性金属ナノ粒子が分散した構造の薄膜

2. 研究の目的

(1) 巨大TMR効果に於ける微視的構造(C_{60} -Co化合物やCoナノ粒子、両者間の界面)の役割を明確にし、同効果のさらなる増大や発現温度の増大を図る。

(2) 電界効果による C_{60} -Co化合物へのスピン偏極キャリア誘起の可能性について検証し、新たなスピントランジスタを提案する。

3. 研究の方法

(1) 組成や積層構造により微視的構造を制御した素子の作製法を確立し、磁気伝導特性の詳細な評価や人為的制御を実現する。

(2) 放射光分光など分光的側面からの研究を行い、 C_{60} -Co化合物や界面の電子・スピン状態や原子構造を明らかにし、得られた知見を素子の微視的構造のデザインに応用する。

4. 研究成果

(1) 組成に応じて薄膜中のCoナノ粒子の分散状態が変化することで、トンネル伝導におけるコトンネルの次数が変化し、同次数を反映する磁気抵抗率の大きさが変化することを明らかにした。

(2) C_{60} -Co系に固有な物性として、薄膜中の C_{60} -Co化合物/Coナノ粒子界面で生じるトンネル電子のスピン偏極率が低温・低電圧下で80%以上に達することが示された。本成果は、分子-遷移金属複合系についてスピントロニクス応用に重要な著しいスピン偏極状態の発現を初めて示したものである。

(3) 超高真空中で C_{60} とCoを蒸着することで自発的に生成する C_{60} -Co化合物(グラニ

ュラー薄膜の主成分)中に、 C_{60} の π 軌道と混成し、磁場に対して常磁性的に振る舞う局在dスピンが存在することを発見した。局在dスピンの熱揺らぎによるスピン散乱がTMRの温度に伴う減少を生じることを明らかにした。

(4) 超高真空中で C_{60} 薄膜を蒸着する際に可視光(波長470nm)を照射しながら行うことで、二個の C_{60} 分子が共有結合した C_{60} ダイマー(二量体)が規則的に配列した二量体結晶が成長することを発見した。

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15件)

V. Lavrentiev, V. J. Vacik, H. Naramoto, S. Sakai, Self-Assembling Hybrid Nanoparticles During Simultaneous Deposition of Co and C_{60} on Sapphire, J. Nanoscience and Nanotechnology, 査読有, 9, 2009, 4305-4310.

Y. Matsumoto, S. Sakai, Y. Takagi, T. Nakagawa, T. Yokoyama, Y. Shimada, S. Mitani, K. Takanashi, H. Naramoto, Y. Maeda, X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism in codeposited C_{60} Co films with giant tunnel magnetoresistance, Chem. Phys. Lett., 査読有, 470, 2009, 244-248.

H. Tanimoto, K. Yamada, H. Mizubayashi, Y. Matsumoto, H. Naramoto, S. Sakai, Uniformly dimerized C_{60} film prepared by deposition under in-situ photoirradiation, Applied Physics Letters, 査読有, 93, 2008, 151919-1-3.

P. Avramov, S. Sakai, H. Naramoto, K. Narumi, Y. Matsumoto, Y. Maeda, Theoretical DFT Study of Atomic Structure and Spin States of the $Co_x(C_{60})_n$ ($x=3-8$, $n=1,2$) Complex Nanoclusters, J. Phys. Chem. C, 査読有, 2008, 112 13932-13936.

S. Sakai, I. Sugai, S. Mitani, K. Takanashi, Y. Matsumoto, H. Naramoto, P. V. Avramov, S. Okayasu, Y. Maeda, Giant tunnel magnetoresistance in codeposited fullerene-cobalt films in the low bias-voltage regime, Appl. Phys. Lett.,

査読有, 91, 2007, 242104-1-3.

S. Sakai, H. Naramoto, P. V. Avramov, T. Yaita, V. Lavrentiev, K. Narumi, Y. Baba, Y. Maeda, Comparative study of structures and electrical properties in cobalt-fullerene mixtures by systematic change of cobalt content, *Thin Solid Films*, 査読有, 515, 2007, 7758-7764.

S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi, H. Naramoto, P. V. Avramov, V. Lavrentiev, K. Narumi, Y. Maeda, Magnetic and Magnetotransport Properties in Nanogranular Co/C₆₀-Co Film with High Magnetoresistance, *Mater. Trans.*, 査読有, 48, 2007, 754-758.

P. V. Avramov, H. Naramoto, S. Sakai, K. Narumi, V. Lavrentiev, Y. Maeda, Quantum Chemical Study of Atomic Structure Evolution of the Co_x/C₆₀ (x < 2.8) Composites, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 111, 2007, 2299-2306.

[学会発表](計 51 件)

境 誠司, 松本 吉弘, 圓谷 志郎, 菅井 勇, 高梨 弘毅, 三谷 誠司, 榎本 洋, 前田 佳均, フラーレン-コバルト系薄膜に於ける高スピンの偏極トンネル電流, 日本金属学会 2010 年春期大会(第 146 回), 2010 年 3 月 28-30 日, つくば.

圓谷 志郎, 境 誠司, 松本 吉弘, 榎本 洋, 高梨 弘毅, 前田 佳均, 顕微ラマン分光法によるグラフェン/磁性金属界面の相互作用の評価, 日本金属学会 2010 年春期大会(第 146 回), 2010 年 3 月 28-30 日, つくば.

松本 吉弘, 境 誠司, 圓谷 志郎, 永松 伸一, 北條 育子, 藤川 高志, 島田 敏宏, 榎本 洋, 前田 佳均, 横山 利彦, 巨大 TMR 効果に影響を及ぼす C₆₀-Co 化合物の電子/スピン状態(II), 2010 年春季 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 17-20 日, 平塚.

Y. Matsumoto, S. Sakai, S. Entani, Y. Takagi, T. Nakagawa, S. Nagamatsu, T. Shimada, H. Naramoto, T. Yokoyama, Y. Maeda, Magnetic properties of C₆₀-Co compound in granular C₆₀-Co films with giant TMR effect, 11th Joint MMM-Intermag Conference, Jan. 14-17, 2010, Washington, DC, USA.

S. Sakai, Y. Matsumoto, S. Entani, I. Sugai, K. Takanashi, Y. Takagi, T. Nakagawa, T. Yokoyama, T. Shimada, H. Naramoto, Y. Maeda, Giant tunnel magnetoresistance and interface spin-polarization in granular C₆₀-Co films, International IMR Workshop on Group IV Spintronics, Oct. 5-6, 2009, Sendai, Miyagi,

Japan.

(招待講演)

境 誠司, 松本 吉弘, 圓谷 志郎, 菅井 勇, 三谷 誠司, 高梨 弘毅, 榎本 洋, 前田 佳均, グラニューラ-C₆₀-Co 薄膜の巨大 TMR 効果と高スピン偏極界面, 2009 年秋季 第 70 回応用物理学学会学術講演会, 2009 年 9 月 8 日 - 9 月 11 日, 富山.

境 誠司, フラーレン-Co ハイブリッド系グラニューラ薄膜の磁気伝導現象と電子・スピン状態, 日本金属学会分科会シンポジウム「スピントロニクス・ナノ磁性材料の進展と将来展望」, 2009 年 1 月 6 日, 仙台. (招待講演)

S. Sakai, Y. Matsumoto, S. Mitani, K. Takanashi, Y. Takagi, T. Nakagawa, T. Yokoyama, T. Shimada, H. Naramoto, Y. Maeda, Giant TMR effect and spin states in fullerene-cobalt hybrid films, 2nd Topical Meeting on Spins in Organic Semiconductors (SPINOS 2009), Salt Lake City, Feb. 4-7, 2009, Utah, USA.

(招待講演)

Y. Matsumoto, S. Sakai, H. Naramoto, T. Nakagawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, T. Shimada, N. Hirao, Y. Baba, Y. Maeda, Electronic and Spin States of C₆₀-Co Thin Films Studied by XPS and X-ray Magnetic Circular Dichroism, Materials Research Society(MRS) 2008 Fall Meeting, Dec. 1-5, 2008, Boston, USA.

S. Sakai, Y. Matsumoto, I. Sugai, S. Mitani, K. Takanashi, Y. Takagi, T. Nakagawa, T. Yokoyama, H. Naramoto, Y. Maeda, Giant TMR effect in granular-structured C₆₀-Co hybrid films, Materials Research Society(MRS) 2008 Fall Meeting, Dec. 1-5, 2008, Boston, USA.

境 誠司, 松本 吉弘, 菅井 勇, 三谷 誠司, 高梨 弘毅, 榎本 洋, 岡安 悟, 前田 佳均, 巨大トンネル磁気抵抗を示す C₆₀-Co 薄膜の磁気伝導特性の系統的評価, 2008 年秋季第 69 回応用物理学学会学術講演会, 2008 年 9 月 2-5 日, 愛知.

松本 吉弘, 境 誠司, 榎本 洋, 中川 剛志, 高木 康多, 横山 利彦, 島田 敏宏, 三谷 誠司, 高梨 弘毅, 前田 佳均, 巨大トンネル磁気抵抗効果を示す C₆₀-Co 共蒸着薄膜の電子・磁気状態, 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 24-27 日, 福岡.

境 誠司, 菅井 勇, 三谷 誠司, 松本 吉弘, 高梨 弘毅, 榎本 洋, Pavel Avramov, 岡安 悟, 前田 佳均, C₆₀-Co 薄膜のトンネル磁気抵抗効果の組成依存性, 日本金属学会 2008 年春期(第 142 回)大会, 2008 年 3 月 28 日, 東京.

Y. Matsumoto, S. Sakai, H. Naramoto, N. Hirao, Y. Baba, I. Sugai, K. Takanashi, S. Okayasu, Y. Maeda, The Electronic Structures of Fullerene - Transition Metal Hybrid Material, 2008 Materials Research Society (MRS) Spring Meeting, Mar. 24-28, 2008, San Francisco, USA.

S. Sakai, I. Sugai, S. Mitani, Y. Matsumoto, K. Takanashi, H. Naramoto, P. V. Avramov, S. Okayasu, Y. Maeda, Large Tunnel Magnetoresistance in Co-evaporated C₆₀-Co Thin Films, 2007 Materials Research Society(MRS) Fall Meeting, Nov. 26-30, 2007, Boston, USA.

I. Sugai, S. Sakai, S. Mitani, Y. Matsumoto, K. Takanashi, H. Naramoto, P. V. Avramov, S. Okayasu, Y. Maeda, Large Magnetoresistance Effect in C₆₀-Co Nanogranular Thin Films, 52nd Magnetism and Magnetic Materials Conference, Nov. 5-9, 2007, Tampa, USA.

境 誠司, 菅井 勇, 三谷 誠司, 松本 吉弘, 高梨 弘毅, 榎本 洋, 岡安 悟, 前田 佳均, フラーレン-コバルト薄膜の磁気抵抗効果と構造, 日本応用磁気学会第 31 回学術講演会 2007 年 9 月 11-14 日 東京.

〔その他〕

ホームページ等

<http://asrc.jaea.go.jp/>

プレス発表

フラーレン-コバルト化合物を含むナノグラニューラー薄膜に巨大な磁気抵抗効果を発見 - フラーレンのスピンロニクス分野への応用を拓く -, 境 誠司, 日本原子力研究開発機構プレス発表, 平成 18 年 9 月発表

フラーレン-コバルト薄膜の巨大な磁気抵抗効果の起源を解明 - 有機分子のスピンが流れる電子のスピンを偏らせる -, 松本 吉弘, 境 誠司, 日本原子力研究開発機構プレス発表, 平成 21 年 1 月発表

6 . 研究組織

(1)研究代表者

境 誠司 (SAKAI SEIJI)

日本原子力研究開発機構・

先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号 : 10354929

(2)研究分担者

三谷 誠司 (MITANI SEIJI)

物質材料研究機構・

磁性材料センター・グループリーダー

(H20→H21:連携研究者)

研究者番号 : 20250813

馬場 祐治 (BABA YUJI)

日本原子力研究開発機構・

量子ビーム応用部門・グループリーダー

(H20→H21:連携研究者)

研究者番号 : 90360403

アブラモフ パベル (AVRAMOV PAVEL)

Kirensky Institute of Physics・教授

研究者番号 : 00414582

松本 吉弘 (MATSUMOTO YOSHIHIRO)

日本原子力研究開発機構

先端基礎研究センター・研究員

研究者番号 : 80455287

圓谷 志郎 (ENTANI SHIRO)

日本原子力研究開発機構

先端基礎研究センター・博士研究員

研究者番号 : 40549664

(3)連携研究者

6 (2) 参照