

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750120

研究課題名(和文)有機分子半導体/金属強磁性体界面の電子状態制御による垂直磁気異方性の増大

研究課題名(英文) Perpendicular magnetic anisotropy enhanced by tuning electronic structure of organic-semiconductor/metallic-magnet interface

研究代表者

張 憲民 (Zhang, Xianmin)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：60580347

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子と金属磁性体界面における電子状態の変化が、保磁力や飽和磁化などの磁気特性に及ぼす影響を調べた。またその磁気特性の印加電圧に対する変化を調べた。コバルト超薄膜上に、有機半導体であるC60、Alq3、Rubreneを積層すると、保磁力が変化し各々40, 30, 150eであった。これは磁性体界面と分子の結合の違いを反映したものと考えられる。またこの結果を用いて有機半導体を中間層とする接合を作製し、C60の場合室温で最大5%、Alq3では室温で最大8%の磁気抵抗比を得た。

研究成果の概要(英文)：We have studied the effect of molecules/magnetic materials interface interactions on magnetic properties, such as coercivity, magnetization and so on. Importantly, it was found that the coercivity of Co film was 40, 30, 15 and 640 Oe when deposited on C60, Alq3, and Rubrene molecular films, respectively. This reflects the different electronic couplings at the interface of ferromagnetic metal with different molecules. Based on these results, we developed the organic spin valve device and obtained one of the highest magnetoresistance ratio (5% for C60 and 8% for Alq3 based spin valve) at room temperature reported so far.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能 トンネル接合

1. 研究開始当初の背景

有機デバイスは、比較的安価で製造できる上、さまざまな分子の組み合わせによって電子状態が容易にチューニングできるというメリットがある。近年、有機半導体と磁性体を組み合わせたいわゆる有機スピントロニクスデバイスが、基礎的および応用的な観点から興味を持たれている。多くの有機スピントロニクスデバイスは金属磁性体に有機半導体を接合した異種界面を有しており、その界面特有の性質や機能性についての基礎的な研究が望まれている。また、スピントロニクス分野では、スピンを異種の材料に注入するいわゆるスピン注入(スピン流)の研究が精力的に行われている。非磁性金属内に注入されたスピンは容易に緩和するが、炭素など軽元素からなる有機半導体の場合は、キャリアの感じるスピン軌道相互作用が弱く、スピン緩和時間は非常に長い。したがって、有機半導体に対するスピンの注入や、非常に長いスピン拡散長を利用した新しい機能性を有する有機スピントロニクスデバイスの創製が目ざされている。

2. 研究の目的

有機半導体と金属磁性体との接合を作製し、どのような有機物質の組み合わせが最も大きな磁気異方性の変化を誘導するかを明らかにする。また、接合に印加する電場の磁氣的性質への影響について明らかにする。

現在までのところ、有機半導体へのスピン注入ならびに大きなスピンの拡散長の観測はほとんどが低温に限定されており、室温では十分にスピンが拡散しないことが報告されている。これには強磁性体と有機半導体の界面が非常に大きな影響を有しており、それを調べることを目的の一つとする。

3. 研究の方法

接合試料の作製は真空中で全て行った。金属薄膜の積層はスパッタ法で、有機分子薄膜の製膜は蒸着法で行った。構造の評価には、薄膜X線回折ならびに原子間力顕微鏡を用いた。幾つかの試料については断面電子顕微鏡観察法を用いた。磁気特性の評価には振動試料型磁束計を用いた。伝導特性の評価には、物性測定装置を用いた。

4. 研究成果

(1)有機半導体による垂直磁気異方性の変調
まず、有機半導体/磁性体界面における相互作用の影響を調べる目的から、様々な有機半導体を積層したCo薄膜における磁気特性を系統的に調べ、分子の種類によって保磁力や垂直磁気異方性の特性が変化することが分かった(表1)。これは、磁性金属と分子の界面における異なる電子軌道結合のためと考

えられる。

表1 分子積層による垂直磁化Co超薄膜の保磁力(H_c)と飽和磁化(M_s)の変化。

Molecule	H_c of Co (Oe)	M_s (emu/cc)
C_{60}	40 ± 2	1400 ± 10
Alq ₃	30 ± 2	1390 ± 15
Rubrene	15 ± 3	1390 ± 10

(2)有機半導体をスペーサとする接合の作製と電圧印加効果
(1)の結果をもとに、比較的保磁力の大きかった C_{60} とAlq₃をスペーサとする接合の作製を行った。接合の構成は、Pt/Co/有機分子/SiO₂/透明電極である。磁気光学カー効果を用いて、接合に電圧を印加しながら磁化曲線を計測した。どの素子も電圧を2Vまで印加したが、明確なヒステリシスループの変化は観測されなかった。

(3) C_{60} をスペーサに用いた接合の磁気抵抗効果
磁性体電極としてマグネタイトとコバルト、中間層として C_{60} を用いた接合を作製し、磁気抵抗効果を評価した。その結果、室温で5.3%の磁気抵抗比を得ることができた(図1)。この値は、これまでの報告値と匹敵する大きさである。接合の C_{60} 層の厚みが10-40nmの領域で磁気抵抗比は膜厚と共に上昇し、その後 C_{60} の層厚が80nm程度まで少しずつ上昇した。さらに C_{60} 層の厚みが大きくなると磁気抵抗比は減少に転じた。 C_{60} 層が100nm程度の厚さでも磁気抵抗比を観測できたことから、 C_{60} 層のスピン拡散長がかなり長い事を示す結果である。このスペーサ層厚依存性は、スピン拡散長と移動度に対する C_{60}

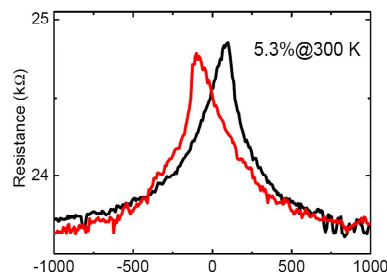


図1 C_{60} をスペーサに用いた接合の磁気抵抗効果の測定例。

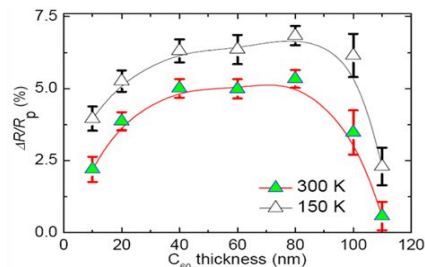


図2 C_{60} をスペーサに用いた接合の磁気抵抗効果の C_{60} 層厚依存性。

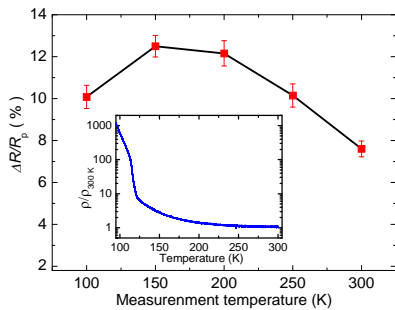


図3 C_{60} をスペーサに用いた接合の磁気抵抗効果の温度依存性。挿入図はマグネタイト電極の抵抗の温度依存性。

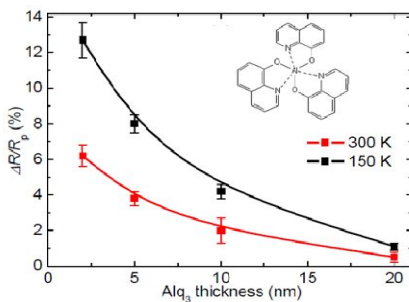


図4 Alq_3 をスペーサに用いた接合の磁気抵抗効果の温度依存性。

層内の活性化エネルギーと電界強度の競合の影響によるものと解釈される。この素子は、界面の構造を最適化することで室温で最大8%の磁気抵抗比を示した。さらにその温度依存性を評価した(図3)。温度を300 Kから150 Kまで減少させると、磁気抵抗比は13%まで上昇した。さらに低温にすると、磁気抵抗比は減少した。これはマグネタイト電極の金属半導体転移に伴う電極抵抗の増大に起因するものと考えられる(図3挿入図)。

(4) Alq_3 をスペーサに用いた接合の磁気抵抗効果 比較のため、中間層として Alq_3 を用いた接合を作製し、磁気抵抗効果を評価した。 Alq_3 スペーサの厚みを2, 5, 10, 20 nm と変えた接合を作製した。磁気抵抗比は Alq_3 スペーサの厚みに対して単調に減少し、 Alq_3 スペーサの厚みが2 nm の時に最大で6%の磁気抵抗比を得た(図4)。このスペーサ - の厚み依存性は、 C_{60} をスペーサに用いた接合とは大きく異なっている。その物理的なメカニズムを明らかにするため、磁気抵抗比の温度依存性を調べた(図4)。 Alq_3 スペーサを用いた接合では、150 K の磁気抵抗比は300 K のそれと比較すると約2倍増大しており、 C_{60} スペーサと比較すると変化が大きい。これは、スピンの輸送特性の違いを反映しているものと考えられる。まず、 C_{60} スペーサの場合は、磁気抵抗比の観測されるスペーサの厚みが大きいため、ホッピング伝導が支配的と考えられ

る。他方 Alq_3 の場合には、磁気抵抗比が観測されるスペーサ厚みが数 nm 前後であり、トンネル伝導も寄与していると考えられる。また、超微細相互作用によるスピン緩和機構が C_{60} では小さく、 Alq_3 では大きい事も一つの原因であると考えられる。

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 2 件)

- [1] X. Zhang, S. Mizukami, Q. Ma, T. Kubota, O. Mikihiro, H. Naganuma, Y. Ando, and T. Miyazaki, "Spin-dependent transport behavior in C_{60} and Alq_3 based spin valves with a magnetite electrode", *Journal of Applied Physics*. 115, 172608 (2014). 査読有 DOI: 10.1063/1.4870154
- [2] X. Zhang, S. Mizukami, T. Kubota, Q. Ma, O. Mikihiro, H. Naganuma, Y. Ando, and T. Miyazaki, Observation of large spin-dependent transport length in organic spin valves at room temperature, *Nature Communication* 4,1392 (2013). 査読有 DOI: 10.1038/ncomms2423

[学会発表](計 4 件)

- [1] X. Zhang, S. Mizukami, Q. L. Ma, and T. Miyazaki, "Magnetoresistance effect in C_{60} and Alq_3 based spin valves with a magnetite electrode", AIMR International Symposium 2014, Feb. 17, 2014
- [2] X. Zhang, S. Mizukami, T. Kubota, Q. L. Ma, and T. Miyazaki, "Spin-dependent transport behaviour in C_{60} -based spin valves at room temperature(招待講演)", 58th Annual Conference on MMM, Denver, Nov 6, 2013
- [3] X. Zhang, S. Mizukami, T. Kubota, Q. L. Ma, and T. Miyazaki, "Room-temperature magnetoresistance effect in magnetite/ C_{60} /Co organic spin valves" 第74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年9月16日.
- [4] X. Zhang, S. Mizukami, T. Kubota, Q. L. Ma, and T. Miyazaki, "Interface Influence on Perpendicular Magnetic Anisotropy of Cobalt Ultrathin Film with Organic Capping Layers", The 2012 WPI-AIMR Annual Workshop, Sendai, February 21-22, 2012.

[図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/mizukami_lab/top.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 憲民 (ZHANG, Xianmin)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構
・助教

研究者番号：6 0 5 8 0 3 4 7

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：