

強磁性体-有機分子接合における強磁性トンネル効果に 及ぼす分子構造の影響

Influence of Molecular Structure on the Tunneling Magnetoresistive
Effect in Ferromagnet-Molecular Junctions

安藤康夫・村井純一郎・宮崎照宣

東北大学工学部応用物理学科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980-77)

Y. Ando, J. Murai, and T. Miyazaki

Dept. of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tohoku Univ., Aramaki-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-77

Ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions with Langmuir-Blodgett (LB) films were fabricated. The LB films used were poly-*N*-dodecylacrylamide (PDDA) and merocyanine (MC) dye. A magnetoresistance ratio of 0.3% at 300 K was observed in the junction with PDDA. This value was small in comparison with the theoretical values. One possible reason for this was the presence of an inelastic tunnel with a molecular vibration. To confirm this possibility, inelastic tunnel spectroscopy was performed. A shift of the peak assigned to the C=O stretching vibration was observed, indicating that electrons are trapped at the carbonyl group and can tunnel between the electrode and the carbonyl group. The junction with MC did not show the magnetic tunneling effect. MC relaxed rapidly to spiro-pyran (SP) form on the water surface, and the homogeneity of the LB film was lost.

Key words: polymer, merocyanine dye, Langmuir-Blodgett method, tunneling magnetoresistive effect, inelastic tunneling

1. はじめに

近年、メゾスコピック領域における磁性、伝導特性が着目され、いかにナノスケールの制御をするかに努力がなされている¹⁾。これに対して、有機分子はそれ自身がナノスケールであり、機能の発現も分子単位である。さらに、分子内の電子状態あるいは構造を光、電界などの外場により変化させれば、このミクロな変化を電流、電圧などのマクロな変化として観測でき、実際に有機EL素子、有機感光体、バイオセンサーなどの有機分子エレクトロニクス材料への応用がなされている²⁾。これらは分子内に注入された電子の電荷に着目した現象の応用である。一方、電子はスピンというもう一つの自由度を持っている。近年精力的に研究が行われている強磁性トンネル接合における磁気抵抗効果³⁾はまさにこれを積極的に利用したものであるが、スピンの有機薄膜中での伝導特性については、これまで研究がなされていない。

我々は強磁性体と有機分子の接合において、有機分子膜中へのスピンの注入効果、および光によるそのスピンの伝導の制御を試みている。有機分子の超薄膜作製法としてLangmuir-Blodgett (LB) 法²⁾が知られている。この手法を用いる場合、分子としては両親媒性、かつ、長鎖アルキル基(炭素数14以上)

を有することが要求される。これらを満たし、しばしば用いられる代表的分子としてステアリン酸⁴⁾があるが、このようなモノマー分子を接合に用いた場合、上部電極の蒸着時に分子膜の熱的損傷⁵⁾が懸念される。本報告は、有機分子として熱的安定性のよい高分子、あるいはモノマーでありながら分子会合体を形成し、膜形成能の優れた色素分子を超薄絶縁膜として用いたトンネル接合を形成し、障壁内においてトンネルする電子と有機分子との相互作用が磁気抵抗効果へ与える影響について検討した結果を述べる。また、非弾性電子トンネルスペクトロスコピー (IETS)⁶⁾による金属-有機界面の電子状態の解析結果について述べる。

2. 実験方法

強磁性体の電極は80NiFeおよびCoを用い、EB蒸着法で成膜した。成膜中の真空度は 2×10^{-6} Torr以下、成膜速度は有機膜の損傷を極力抑えるように、 $0.5 \text{ \AA/s}$ 以下とした。有機分子はpoly-*N*-dodecylacrylamide (PDDA) および長鎖メロシアニン色素(MC)を用いた。分子構造はFig. 1中に示す。PDDAは微視的欠陥の原因となるドメインを形成しにくい両親媒性高

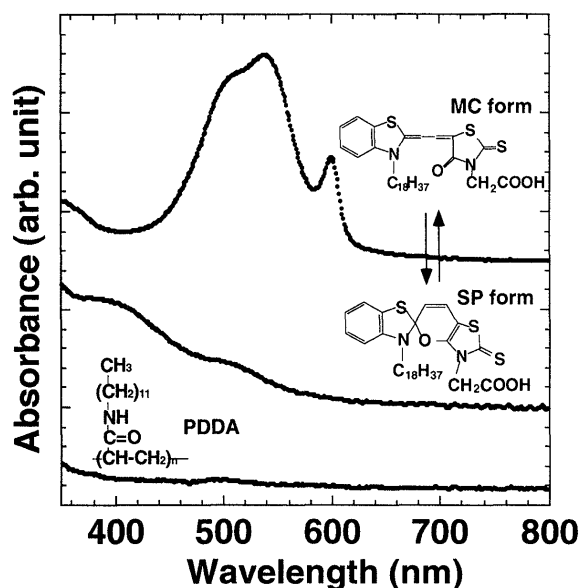


Fig. 1 UV-visible spectra for films of poly-*N*-dodecylacrylamide (PDDA) and dyes with merocyanine (MC) or spiro-pyran (SP) form.

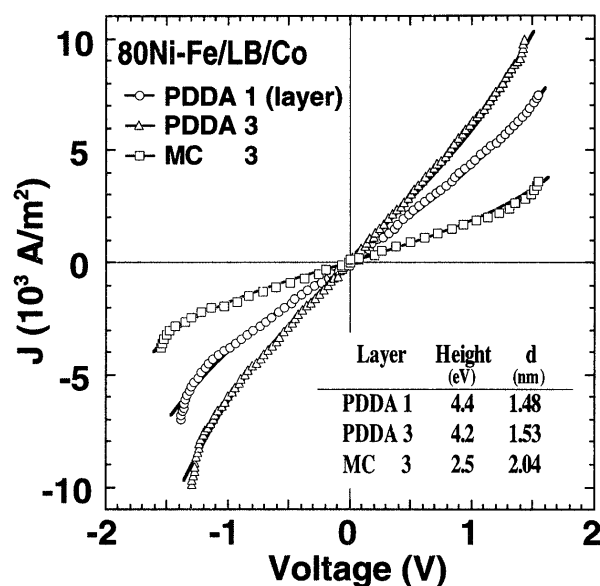


Fig. 2 I - V characteristics of 80Ni-Fe/LB/Co junctions. The calculated barrier height and thickness are also shown.

分子として知られ、各種機能団を共重合可能である⁷⁾。MC も安定な単分子膜を形成することが知られ、可視光の照射あるいは熱励起によりメロシアン型の構造 (MC form) からスピロピラン型の構造 (SP form) に異性化し、紫外光の照射で元に戻るフォトクロミック分子である⁸⁾。これらの分子を用いた超薄絶縁膜を LB 法を用いて形成した。累積時の表面圧は 30 mN/m (PDDA), 25 mN/m (MC) とし、温度 20°C の超純水 (pH=5.8) を用いて累積を行った。この時の展開溶媒はクロロホルムを用い、 1×10^{-3} M の溶液濃度にした。分子構造の評価はフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR), 紫外可視吸収スペクトル, および AFM で行った。なお、それぞれの測定方法に応じて Si, 石英, 並ガラス基板上の基板を使い分けた。トンネル接合 (接合面積: 1 mm^2) はガラスに 80NiFe 電極, LB 膜, Co 電極の順に形成した。磁気抵抗を直流四端子法 (電流 1 mA, 最大印加磁界 200 Oe) で、磁化曲線を VSM (最大印加磁界 5 kOe) で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 磁気抵抗効果

Fig. 1 にそれぞれの分子を 19 層累積した膜の紫外可視吸収スペクトルを示す。MC 膜は 520 nm 付近に吸収の極大を持つ赤い色を示す。この吸収曲線のピーク位置はこの分子のクロロホルム溶液のそれと一致したが、弱い会合体形成による波形のブロードニングは溶液のものと比較して顕著となっている。さらに 600 nm には J 会合体の形成⁹⁾ によるピークも見られる。水面上で MC 膜を形成した後、約 3 時間可視光を照射して同分子を異性化 (SP form) させた。これを 19 層累積した膜 (SP 膜) のスペクトルは 500 nm 以下にブロードな吸収ピークを持ち、その膜の色は赤から淡黄色に変化した。一方、PDDA は可視光領域に吸収を持たず、無色透明である。

Fig. 2 は PDDA を 1, 3 層および MC を 3 層累積した接合

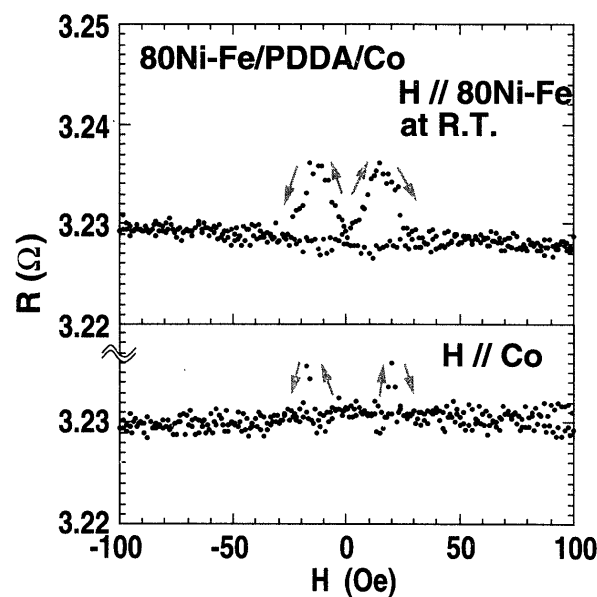


Fig. 3 Tunneling magnetoresistive effect for the 80Ni-Fe/PDDA/Co junction.

における I - V 特性の結果を示す。なお、MC 1 層の接合は絶縁が得られなかった。図中の実線は Simmons のトンネル伝導の式¹⁰⁾ により最適フィッティングを行った結果を示す。この時のバリアの高さおよび厚さ d を図中の表に示す。PDDA 分子において基底状態から最低励起状態への電子遷移は、カルボニル基の非結合 n 軌道から反結合 π^* への励起であり、そのエネルギー差は約 4.3 eV である。また MC 分子のそれは結合 π 軌道から反結合 π^* への励起で 2.3 eV (可視光吸収のピーク位置に相当) である。すなわちバリアの高さはほぼそれぞれの分子における遷移のエネルギーの値とほぼ等しい。一方、バリアの厚さは積層数によらず、X 線回折より求めたそれぞれの分子 1 層に相当する厚さ (PDDA, 1.6 nm; MC, 2.0 nm) とほぼ等しい。この結果は、電子のトンネルは電極間というよりむしろ分子間の電子トラップサイトから生じ、分子間をホッピングしながら伝導¹¹⁾ している可能性があることを示唆している。

Fig. 3 は PDDA を用いた接合において磁気抵抗効果が最も顕著に観測された例を示す。上図が磁界を 80NiFe 電極に平行に印加した場合、下図が垂直に印加した場合で、いずれも室温において測定した場合を示す。印加磁界が $\pm 5 \sim \pm 20$ Oe の範囲で電極間の抵抗の値が大きくなっている。この接合における 80NiFe および Co の保磁力は室温で 5 Oe および 20 Oe であり、この磁界の範囲で磁化が両電極間で反平行になっていることを確認した。また、低温になるに従い保磁力が上昇し、これに伴って抵抗の変化する磁界も上昇するのが観測された。得られた磁気抵抗比は室温で 0.35%, 4.2 K で 0.5% で、この値は理論的に予想される値と比較して 1 桁程度小さい。この原因として、上部電極を蒸着する際の有機膜の損傷が懸念される。しかし、ガラス基板上と有機膜上への Co 蒸着膜表面の AFM 観察を行った結果、蒸着速度が 0.5 Å/s 以下の場合、両者に有為な差は見られなかった。なお MC を用いた接合では磁気トンネル効果を観測することはできなかった。

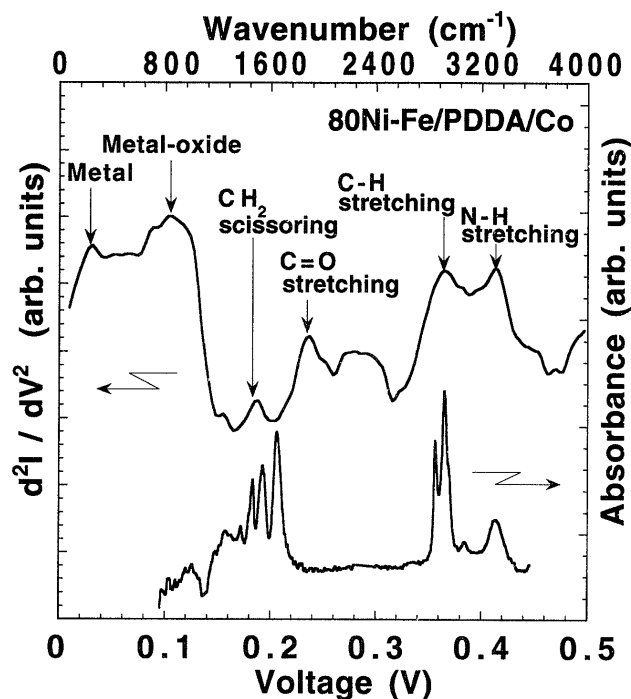


Fig. 4 Inelastic electron tunneling spectrum and Fourier transform infrared spectrum for the 80Ni-Fe/PDDA/Co junction.

3.2 IETSによる金属-有機界面の電子状態の解析

金属-有機接合体界面の電子状態が強磁性トンネル効果にどのような影響を及ぼすかを解析するためにIETSを測定した。この原理は、金属電極間の絶縁障壁を電子がトンネルする際に、界面に存在する分子などにより特定のエネルギー以上で電子が非弾性的に散乱され伝導するパスが生じることによる。このエネルギー値は I - V 特性の2次微分曲線におけるピーク位置で得られる。しかしこの信号は非常に微小であるため、ロックインアンプにより入力交流信号の2倍周波数の成分を検出することにより2次微分曲線を得る変調法を用いた。測定感度を上げるために検出系にブリッジを組み込んである。変調周波数は38 kHz、変調電圧は4 mV、測定温度は4.2 Kで行った。なお、この測定法の精度の確認は、抵抗とダイオードを用いた模擬試料¹²⁾で行い、抵抗の1%の変化率も十分なS/N比で測定できることを確認してある。Fig. 4にはPDDAを3層累積した接合におけるIETSスペクトルを示す。図中には横軸を電圧に換算したFT-IRスペクトルを共に示した。IETSスペクトルには金属(30 mV)あるいは金属酸化物フォノン(110 mV)によるピークに加え、PDDA分子のCH₂はさみ振動(180 mV)、CH伸縮振動(360 mV)、NH逆対称伸縮振動(410 mV)の各分子振動モードに帰属されるピークが見られる。これらの分子振動ピークはFT-IRスペクトルのピーク位置(CH₂はさみ振動、1460 cm⁻¹; CH伸縮振動、2960 cm⁻¹(逆対称)および2870 cm⁻¹(対称); NH逆対称伸縮振動、3350 cm⁻¹)と良く一致している。これに対してC=Oの伸縮振動モードに対応するピーク(230 mV)はFT-IRスペクトルのピーク位置(1540 cm⁻¹および1650 cm⁻¹)と比較して高エネルギー側にシフトしている。一般に、C=O基は電子アクセプター性を示すため、金属電

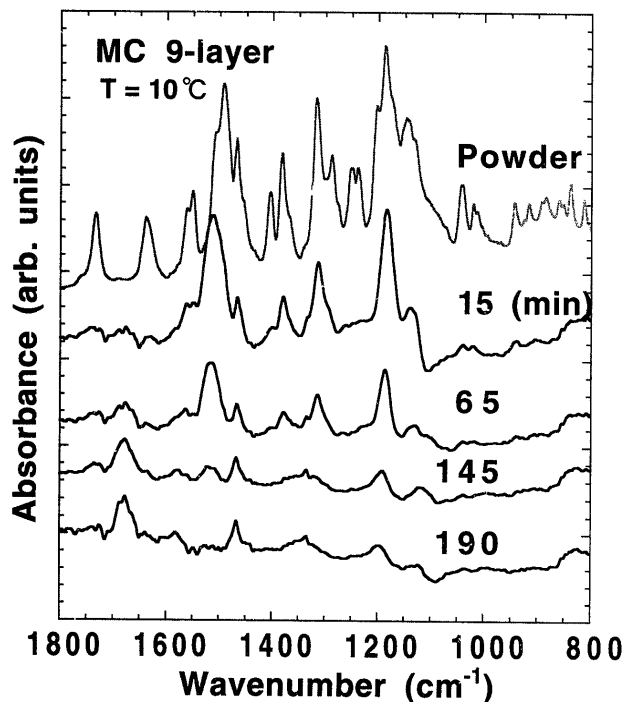


Fig. 5 Fourier transform infrared spectra for the MC dye depending on the time elapsed since the dye began spreading over the water.

極との接触により電極からC=O基へ電子が移動することが予想される。実際、PDDA分子は金属電極との接触部位は親水性基であるC=Oであり、他のCH₂およびNHは金属電極とは直接接してはいない。一方、FT-IRスペクトルは基板はSiであり、しかもスペクトル強度をかせぐため19層累積しているため、C=O基は電子移動していない状態を観測している。すなわち、IETSスペクトルにおけるC=O基のエネルギーシフトは金属間の電子移動がC=O基を介して起こっていることを反映しているものと考えられる。このような有機分子を経由した電子移動が強磁性トンネル効果を減少させる一因となっている可能性がある。

3.3 MCの構造緩和

MCを用いた接合では磁気トンネル効果を観測することはできなかった。MCは可視光の照射でSP型に構造異性化し、膜質、伝導特性に影響を与える。反応するのに十分なエネルギーがあれば異性化反応は累積過程においてすでに起こっている可能性がある。そこで水面上の分子の緩和過程を調べた。Fig. 5はMCを水面上に展開してから時間をパラメーターにしてFT-IRスペクトルを測定した結果を示す。図中にはpowder状態の同分子(MC状態)で得られたスペクトルを共に示す。水面上の分子のスペクトルを直接測定するのは困難であるため、各時間に基板上に9層累積して測定した。powder状態では1200~1500 cm⁻¹にMC構造に特有の π 電子共鳴系に起因した振動モードが多数見られる。これに対して水面上に展開した分子は、展開直後からピークのいくつかが消し、構造緩和が始まっていることを示唆している。展開後190 min後においてはもはやMC構造に起因するピークはほとんど消失する。残ったピークも強度は小さく明瞭でないことから、構造異性化

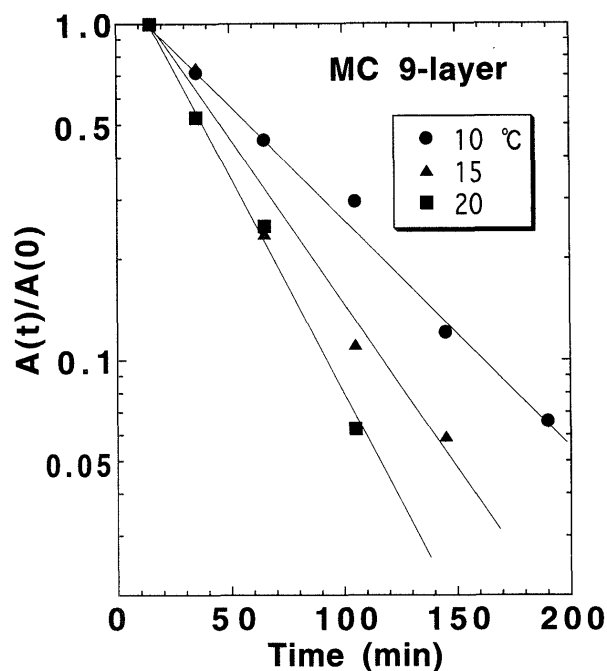


Fig. 6 Time dependence of the absorbance at 1500 cm^{-1} for various water temperatures.

に加え、分子の崩壊も同時に起こっていると考えられる。

Fig. 6 には MC に最も特徴的な 1500 cm^{-1} 付近のピークの吸収強度 $A(t)$ を分子の展開からの時間に対して整理した結果を示す。吸収強度は展開直後の吸収強度 $A(0)$ で規格化して示した。展開時の水温をパラメーターにしてある。吸収強度は時間に対して指数関数的に減少し、水温が高いほど減少が速いことが分かる。直線の傾きから緩和時間 τ を決定し、Arrhenius プロットより求めた活性化エネルギーは 0.5 eV である。この値は分子の吸収波長の光子エネルギー ($\approx 2.5\text{ eV}$) あるいは分子の解離エネルギー ($> 4\text{ eV}$) と比較して小さい。このことから、水面上の単分子は固体状態より反応活性になり、構造緩和が促進されているものと考えられる。構造緩和後の分子を累積し電気抵抗を測定したところ同じ累積数の MC 型の場合と比

較して $1\sim 2$ 桁も低いことが確認された。以上の結果から、MC 膜を用いた接合においては、累積過程における分子の構造緩和が均一な絶縁膜の形成を阻害しているものと考えられる。

4. ま と め

有機分子を用いた均一な超薄 LB 絶縁膜を、熱的、機械的に安定である高分子を用いることにより作製し、これを用いた接合において磁気トンネル効果を観測した。また、接合界面の電子状態を解明するために非弾性電子トンネルスペクトロスコピーを製作し、 $\text{C}=\text{O}$ 基の分子振動のエネルギーシフトを観測した。有機分子を用いた強磁性トンネル接合においては、分子振動励起による非弾性散乱過程におけるスピン緩和を十分考慮する必要があることが明らかになった。

謝 辞 本研究は文部省科研費補助金重点領域研究（課題番号 07241205, 08231205）および平成 7 年度日産学術研究助成金の援助により行われた。

文 献

- 1) 例えば日本応用磁気学会第 95 回研究会資料 (1996).
- 2) H. Kuhn: *Thin Solid Films*, **178**, 1 (1989).
- 3) T. Miyazaki and N. Tezuka: *J. Magn. Magn. Mat.*, **139**, L231 (1995).
- 4) Y. Ando, T. Hiroike, T. Miyashita, and T. Miyazaki: *Thin Solid Films*, **278**, 144 (1996).
- 5) N. Gemma, K. Mizushima, A. Miura, and M. Azuma: *Synth. Met.*, **18**, 809 (1987).
- 6) P. K. Hansma: *Phys. Rept.*, **30**, 1445 (1977).
- 7) T. Miyashita, Y. Mizuta, and M. Matsuda: *Brit. Polym. J.*, **22**, 327 (1990).
- 8) T. Fukui, M. Saito, M. Sugi, and S. Iijima: *Thin Solid Films*, **109**, 247 (1989).
- 9) M. Sugi, T. Fukui, and S. Iijima: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **62**, 165 (1980).
- 10) J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2581 (1963).
- 11) M. Sugi, T. Fukui, and S. Iijima: *Phys. Rev. B*, **18**, 725 (1978).
- 12) S. Kuniyoshi, K. Kondo, K. Kudo, and K. Tanaka: *T. IEE Japan*, **113-A**, 785 (1993).

1996 年 10 月 15 日受理, 1996 年 12 月 3 日採録