

## 巨大トンネル磁気抵抗効果を示す C<sub>60</sub>-Co 共蒸着薄膜の電子・磁気状態

(原子力機構・先端基礎研<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, 東大化学<sup>3</sup>, 東北大金研<sup>4</sup>, 京大エネルギー<sup>5</sup>)

○松本吉弘<sup>1</sup>, 境誠司<sup>1</sup>, 榎本洋<sup>1</sup>, 中川剛志<sup>2</sup>, 高木康多<sup>2</sup>, 横山利彦<sup>2</sup>,  
島田敏宏<sup>3</sup>, 三谷誠司<sup>4</sup>, 高梨弘毅<sup>1,4</sup>, 前田佳均<sup>1,5</sup>

【序】 フラーレン(C<sub>60</sub>)-コバルト(Co)化合物中に Co ナノ粒子が分散した構造を持つ C<sub>60</sub>-Co 共蒸着薄膜において、低温領域で巨大なトンネル磁気抵抗(TMR)効果の発現が確認された<sup>[1]</sup>。その磁気抵抗(MR)比の大きさは、膜中に存在する Co ナノ粒子のスピンの分極率のみでは十分に説明することができない。また観測された MR 比は、無機系材料で構成される従来の薄膜とは異なり、温度に対して強い依存性を示した。以上の結果から、基層となる C<sub>60</sub>-Co 化合物の存在が C<sub>60</sub>Co 薄膜中のスピン依存伝導を大きく左右しているものと推測される。本研究では組成比の異なる C<sub>60</sub>Co 薄膜に対して X線吸収分光(XAS)および磁気円二色性(MCD)測定を実施し、得られた結果とMR比との比較を行うことで、巨大TMR効果に対する C<sub>60</sub>-Co 化合物の影響を議論する。

【実験】 実験は軟 X 線ビームライン 4B(UVSOR-II, 分子科学研究所)および 7A(KEK-PF, 高エネルギー加速器研究機構)で行った。測定は全て試料ドレイン電流計測による全電子収量(TEY)法により行った。MCD 測定は、円偏光ヘリシティ(*h*)を固定し、超伝導マグネット(7T)<sup>[2]</sup>による外部磁場をヘリシティ *h* に対して平行、反平行方向に印加して行った。C<sub>60</sub>Co 薄膜は超高真空下 (<10<sup>-7</sup>Pa)でそれぞれ C<sub>60</sub> を K-cell で、Co を EB-gun で共蒸着させることで成膜した。その際、蒸着レートを制御する事により組成比の異なる試料(C<sub>60</sub>Co<sub>x</sub>)を得た。

【結果】 図1に C<sub>60</sub>、C<sub>60</sub>Co 薄膜の炭素 K 端励起 X 線吸収スペクトルを示す。C<sub>60</sub> 薄膜では複数の共鳴ピークが観測された。これらの状態は低エネルギー側から順に LUMO、LUMO+1、LUMO+2、LUMO+3 と帰属される。C<sub>60</sub>Co 薄膜の場合、各共鳴ピークのブロードニングおよび LUMO ピークの高エネルギー側へのシフトが観測された。この結果は、C-Co 共有結合形成に起因する C<sub>60</sub> ケージの歪曲による。一方で、他の共鳴ピークでは低エネルギー側へのシフトが観測された。同様の結果が金属基板上に化学吸着した C<sub>60</sub> モノレイヤー等で観測されおり<sup>[3]</sup>、LUMO への電荷集中によると結論づけられている。よって、本研究で観測された低エネルギー側へのピークシフトは、Co 3d 電子の LUMO への電荷移動に起因すると考えられる。実際に LUMO ピークの積分強度が、他の共鳴ピークに比べて著しく減衰している点も結果と矛盾しない。

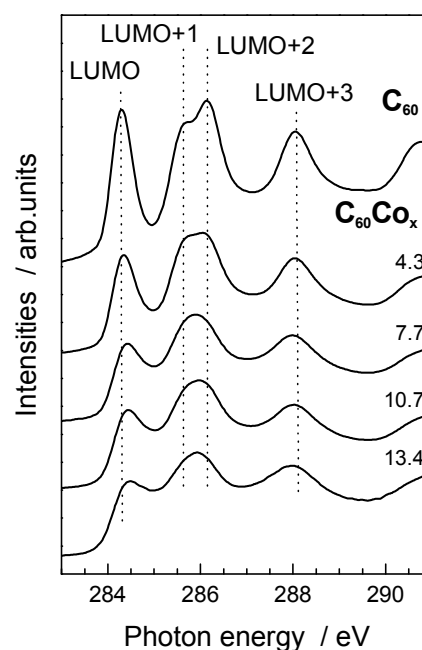


図1 C<sub>60</sub>、C<sub>60</sub>Co 薄膜の炭素 K 端励起 X 線吸収 (XAS) スペクトル

磁場5T、試料温度 6K で得られた  $C_{60}Co_x$  薄膜の MCD 結果を図 2(b)に示す。比較のために Co 薄膜から得られた結果も同時に示す。組成比が大きな領域 ( $x>10$ )での MCD シグナルは Co 薄膜と類似の形状を示し、 $C_{60}CO_{13.4}$  薄膜ではほぼ一致する。この結果は、膜中に存在する Co ナノ粒子のスピンの状態が、Co 結晶とほぼ同等であることを指し示している。組成比が小さな領域 ( $x<5$ )では、図 2(a)に示す Co L 端励起 X 線吸収スペクトルから判断されるように、Co 薄膜と異なる複数の共鳴状態を持つ。これまでの研究から、組成領域  $C_{60}Co_x$  ( $x<5$ )の試料は主に  $C_{60}$ -Co 化合物で構成されていることが確認されているため<sup>[4]</sup>、観測された共鳴状態は  $C_{60}$  分子と Co 原子間の  $\pi$ -d 軌道混成に由来すると考えられる。また、これらの共鳴状態が MCD 応答を示すことによる MCD スペクトルの非対称化も確認された。以上の結果は、 $C_{60}$ -Co 化合物にスピン編極した混成軌道が存在することを示している。

図 3 に MCD スペクトルの積分強度から見積もった全磁気モーメント  $M_{tot}$  (スピン磁気モーメント ( $M_{spin}$ ) と軌道磁気モーメント ( $M_{orb}$ ) の和) の温度依存性、および SQUID 測定から得られた MR 比の温度変化を示す。 $C_{60}Co_{13.4}$  薄膜では温度に対して大きな変化を示さないことから、膜中の Co ナノ粒子が、Co 結晶と同様の強磁性的なスピン状態であることが分かる。一方、 $C_{60}Co_{4.3}$  薄膜では温度に対する強い依存性が確認された。その依存性は図 3 の上段グラフに示されるように、MR 比の温度依存性と類似している。以上の結果は、 $C_{60}Co$  薄膜中のスピン依存伝導に  $C_{60}$ -Co 化合物に存在するスピン編極状態が深く関与していることを指し示している。詳細な結果は、講演で報告する。

<sup>[1]</sup> S. Skai et. al., Appl. Phys. Lett. **91**, 242104 (2007).

<sup>[2]</sup> T. Nakagawa et. al., Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 2132 (2008).

<sup>[3]</sup> A. J. Maxwell et. al., Phys. Rev. B **57**, 7312 (1998).

<sup>[4]</sup> S. Sakai et. al., Thin Solid Films **515** 7758 (2007).

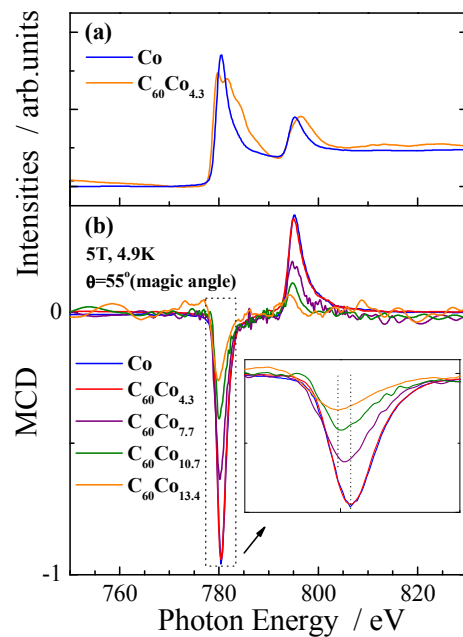


図 2 Co,  $C_{60}Co_x$  薄膜の Co L 端励起 XAS スペクトル(a)、および外部磁場  $H=\pm 5T$ 、試料温度 6K で測定された MCD スペクトル(b)

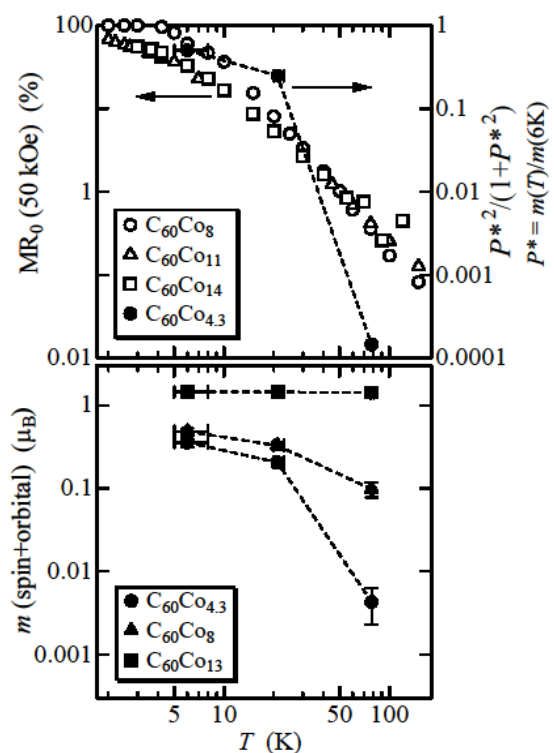


図 2 SQUID 測定から得られた MR 比の温度変化、および MCD スペクトルの積分強度から見積もられた全磁気モーメント、 $M_{tot}$  (スピン磁気モーメント  $M_{spin}$  と軌道磁気モーメント  $M_{orb}$  の足し合わせ)