

## 軟 X 線磁気円二色性分光による $C_{60}$ -Co 共蒸着薄膜のスピンの状態解析

(原子力機構・先端基礎研<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, 東大院理<sup>3</sup>, 物材機構<sup>4</sup>, 東北大金研<sup>5</sup>, 京大エネルギー<sup>6</sup>)

○松本吉弘<sup>1</sup>, 境誠司<sup>1</sup>, 中川剛志<sup>2</sup>, 高木康多<sup>2</sup>, 横山利彦<sup>2</sup>, 永松伸一<sup>2</sup>,  
島田敏宏<sup>3</sup>, 楢本洋<sup>1</sup>, 三谷誠司<sup>4</sup>, 高梨弘毅<sup>1,5</sup>, 前田佳均<sup>1,6</sup>

**【序】** フラーレン分子( $C_{60}$ )とコバルト原子(Co)を基板上に共蒸着させると、フルーレン分子とコバルト原子の化合物( $C_{60}$ -Co 化合物)中に、直径 1-2nm 程度の Co 結晶粒(Co ナノ粒子)が分散したグラニューラ構造を持つ  $C_{60}$ -Co 薄膜が形成される(図 1)。この  $C_{60}$ -Co 薄膜において、我々は低温で非常に大きなトンネル磁気抵抗(TMR)効果が生じる事を発見した<sup>[1,2]</sup>。観測された TMR 効果の大きさ(磁気抵抗比)は最大で 90%に達し、これまでに報告されている有機分子-遷移金属混合系や、無機系グラニューラ薄膜での磁気抵抗比(10-20%<sup>[3]</sup>)と比較して著しく大きな値であることが分かっている。

本研究では組成比の異なる  $C_{60}$ -Co 薄膜( $C_{60}Co_x$ , x: $C_{60}$  分子に対する Co 原子の存在比)に対して X 線吸収分光および X 線磁気円二色性測定を実施し、 $C_{60}$ -Co 薄膜で生じる巨大 TMR 効果の発現メカニズムを検討した。

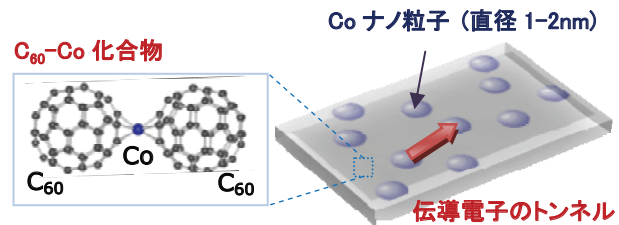


図 1 グラニューラ構造を取る  $C_{60}$ -Co 薄膜の模式図。 $C_{60}$ -Co 化合物中に Co ナノ粒子が分散し、Co ナノ粒子間を伝導電子がトンネルすることで TMR 効果が生じる。

**【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法により行った。X 線磁気円二色性測定は、入射する円偏光のヘリシティを固定し、試料に加える磁場を円偏光に対して平行、反平行方向に変化させて行った。 $C_{60}Co_x$  試料は超高真空中( $<10^{-7}$ Pa)でそれぞれ  $C_{60}$ を K-cell で、Co を EB-gun で共蒸着させることで成膜した。これまでの研究から、 $C_{60}Co_x$  試料は、 $x \leq 5$  では  $C_{60}$ -Co 化合物のみを形成し、 $x > 5$  では  $C_{60}$ -Co 化合物が飽和するため、 $C_{60}$  分子と結合できない Co 原子が膜中に析出し、Co ナノ粒子を形成することが分かっている<sup>[4]</sup>。

**【結果】** 図 2 に 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、青線で示される複数の成分( $A_0$ - $A_3$ )が検出された。これらの成分は C 原子と Co 原子が結合(C-Co 結合)することによる配位子場の影響により、Co 3d 軌道の縮退が解けた状態(多重項分裂状態)であると考えられる。また、Co 結晶のエネルギー位置(B)と異なることから  $C_{60}$ -Co 化合物固有の状態であると言える。 $x > 5$  の組成領域ではグラニューラ構造を取るため、Co ナノ粒子に相当する成分(網がけ)が X 線吸収スペクトル中に現われてくるのが見て取れる。

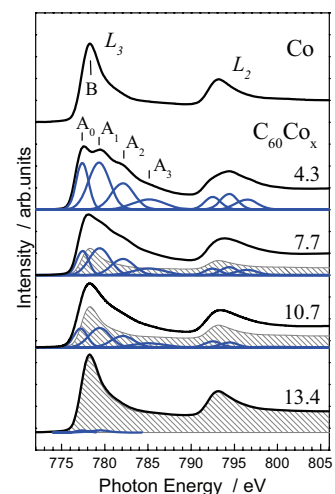


図 2 Co 薄膜、 $C_{60}Co_x$  試料の Co 2p→3d 励起 X 線吸収スペクトル。

図3に磁場 50kOe、試料温度 6K で測定した Co 2p→3d 内殻励起によるX線磁気円二色性の結果を示す。L<sub>3</sub>端近傍を拡大した挿入図から分かるように、C<sub>60</sub>Co<sub>4.3</sub> 試料で明瞭なシグナルが検出された(赤線)。検出されたシグナルは、Co 結晶のシグナル(破線)とは異なる非対称な形状を示し、X 線吸収スペクトルから明らかとなった C<sub>60</sub>-Co 化合物特有の成分(A<sub>0</sub>, A<sub>1</sub>)のエネルギー位置近傍に存在していることが分かる。これは C<sub>60</sub>-Co 化合物中の Co 原子の 3d 軌道に局在するスピン偏極状態の存在(局在スピンの存在)を示している。一方、C<sub>60</sub>Co<sub>x</sub>(x>5)試料の X 線磁気円二色性スペクトルは、薄膜中に Co ナノ粒子が出現するにつれて、Co バルク結晶のスペクトル(破線)に近づいて行くことが分かる。

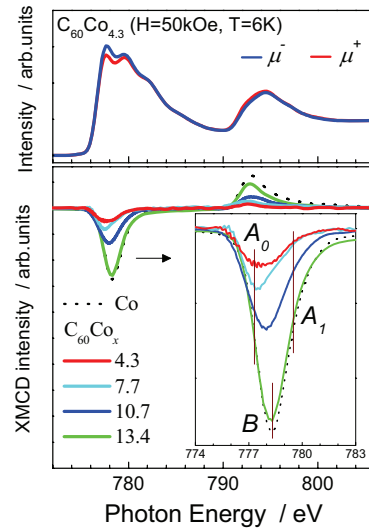


図3 磁場 50kOe、温度 6K で測定した C<sub>60</sub>Co<sub>x</sub> 試料と Co 薄膜の X 線磁気円二色性スペクトル

以上の結果を踏まえ、C<sub>60</sub>-Co 薄膜に磁場を加えた際の C<sub>60</sub>-Co 化合物中の局在スピンの向き(磁化方向)の変化が、

1)Co ナノ粒子間をトンネル伝導する電子のスピン偏極率に影響を及ぼす過程を考えると、2)伝導電子のスピン偏極率が 100%近く偏極(完全スピン偏極)している場合に、TMR 効果の理論モデル<sup>[3,5]</sup>から期待される磁気抵抗比の計算値(MR<sub>calc</sub>)が、物性測定から得られた C<sub>60</sub>-Co 薄膜の磁気抵抗比(MR<sub>0</sub>)が良く一致することが明らかとなった(図4)。これは、C<sub>60</sub>-Co 化合物の局在スピンの働きにより、伝導電子の電子スピンの大きく偏極することが巨大 TMR 効果発現の原因であることを強く示唆している<sup>[6]</sup>。

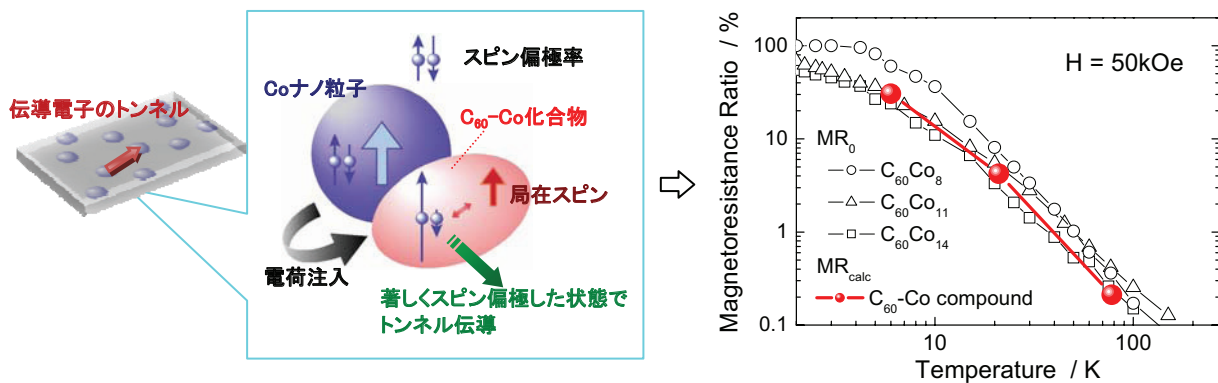


図5 磁場 50kOe で測定した C<sub>60</sub>-Co 薄膜の磁気抵抗比の温度変化(MR<sub>0</sub>)、および磁気抵抗比のモデル計算

[1] S. Sakai, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 113118 (2006).

[2] S. Sakai, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **91**, 242104 (2007).

[3] S. Mitani, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2799 (1998).

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

[5] J. Inoue and S. Maekawa, Phys. Rev. B **53** R11927 (1996).

[6] Y. Matsumoto, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **470**, 244 (2009).