

## 光キャリア注入された高分子の巨大磁気抵抗効果に関する スピンドイナミクス

(東北大多元研) ○生駒忠昭, 秋山公男, 手老省三

【序】次世代技術として期待されているスピントロニクスにとって磁気抵抗 (MR) 効果は重要な要素物性である。近年我々は、ルミクロム (LCH) をドーブしたポリ-*N*-ビニルカルバゾール (PVCz) アモルファス薄膜において、光キャリア注入により巨大な負性 MR 効果が起こることを見出した<sup>1</sup>。非磁性分子固体において観測された巨大 MR 効果には、電子正孔 (e-h) 対機構が重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、今回は、擬一次元的格子モデルにおける e-h 対のスピンドイナミクスに関する理論的研究から巨大 MR 効果について考察した。

【定式化】電子と正孔が不対電子を一つずつ有する e-h 対の電荷およびスピンドイナミクスは Stochastic Liouville (SL)方程式を用いて記述することができる。

$$\dot{\rho}(n,t) = \hat{\mathbf{K}}(n) \cdot \rho(n,t) - i\hat{\mathbf{H}}^{\times}(n) \cdot \rho(n,t) + \hat{\mathbf{R}}(n) \cdot \rho(n,t) \quad (1)$$

ここで、 $\rho$ は e-h 対の密度行列である。 $\hat{\mathbf{K}}$ 、 $\hat{\mathbf{H}}$ 、 $\hat{\mathbf{R}}$ はそれぞれ反応演算子、有効スピンハミルトニアン、緩和演算子を表す。スピンハミルトニアン<sup>\*</sup>は交換子である。 $n$ は PVCz 高分子鎖を暗示する擬一次元格子上的格子点 (サイト) 位置を指す (図1参照)。スピン一重項最近接 e-h 対 (site-1) からの再結合( $k_{re}$ )と隣接カルバゾール基 (Cz) 間の段階的正孔移動( $k_H$ )および最遠距離 e-h 対(site-8)からの完全解離( $k_{dis}$ )を考慮すると、左辺第一項の反応項は次式で書き下せる。

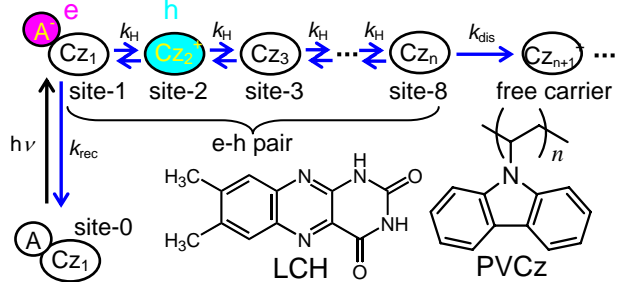


図1 PVCzおよびLCHの分子構造と擬一次元格子モデルにおける e-h 対の電荷ダイナミクス

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{K}}(n) \cdot \rho(n,t) = +k_H \rho(n-1,t) - 2k_H \rho(n,t) + k_H \rho(n+1,t), & (\because n \neq 1,8) \\ \hat{\mathbf{K}}(1) \cdot \rho(1,t) = -k_H \rho(1,t) - k_{re} \rho_{SS}(1,t) + k_H \rho(2,t), \\ \hat{\mathbf{K}}(8) \cdot \rho(8,t) = +k_H \rho(7,t) - (k_H + k_{dis}) \rho(8,t). \end{cases} \quad (2)$$

これらの電荷ダイナミクスにおいては、電子スピン角運動量は保存され、磁場の影響を受けない。

一方、e-h 対の電子スピン状態は磁氣的相互作用によって四つのスピン副準位間をコヒーレントあるいはインコヒーレントに時間発展すると考え (図2参照)、第二項ならびに第三項で表現した。

第二項がコヒーレント項に当たり、スピンハミルトニアンには交換相互作用( $J$ )、超微細相互作用( $A$ )および Zeeman 相互作用( $B$ )項を考慮した。

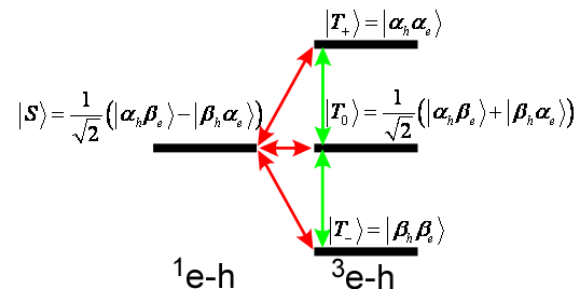


図2 e-h 対スピン副準位とスピンドイナミクス

$$\hat{\mathbf{H}}(n) = -\frac{J(n)}{\hbar} \left( \frac{1}{2} + 2\hat{\mathbf{S}}_e \hat{\mathbf{S}}_h \right) + \sum_{i=e,h} \sum_j \frac{A_{i,j}}{\hbar} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{I}}_{i,j} + \sum_{i=e,h} \omega_{0,i} \hat{\mathbf{S}}_{iz}, \quad \because \omega_{0,i} = \frac{g_i \mu_B B}{\hbar}. \quad (3)$$

インコヒーレントな時間発展を示す第三項は、いわゆるスピン縦緩和に対応するものである。ここでは Redfield 理論<sup>2</sup>に沿って、電子と正孔が別々に一量子スピン緩和を誘起する演算子を用いた。

$$\hat{\mathbf{R}}(n) = \sum_{i=e,h} \frac{1}{2} \left( \frac{g_i \mu_B}{\hbar} \right)^2 \frac{\tau_i}{\Delta B_{\perp,i}^2 (1 + \omega_{0,i}^2 \tau_i^2)}. \quad (4)$$

$\Delta B_{\perp}$  は揺動する局所磁場の平均値であり、 $\tau$  は揺動運動の相関時間である。第二・三項には  $\omega_0$  が含まれており、スピンドYNAMIXが磁場に依存することを明示している。

e-h 対の密度行列演算子を交換相互作用の固有関数系  $\{|S\rangle, |T_+\rangle, |T_0\rangle, |T_-\rangle\}$  で記述し、SL 方程式を  $4^2$  個の密度行列で張った Liouville 空間に展開した。光キャリア注入効率は e-h 対ダイナミクスにおける散逸収率に等しいので、 $t=\infty$  で再結合せず残存した密度演算子の総和を注入効率 ( $\phi_{ci}$ ) と置ける。

$$\phi_{ci} = 1 - \rho(0, t=\infty). \quad (5)$$

$$MR(B) = \frac{\rho_{res}(B)}{\rho_{res}(0)} = \frac{Q(0)\mu(0)}{Q(B)\mu(B)} = \frac{q\phi_{ci}(0)I_{ph}\phi_{ab}\phi_{et}\mu(0)}{q\phi_{ci}(B)I_{ph}\phi_{ab}\phi_{et}\mu(B)} = \frac{\phi_{ci}(0)\mu(0)}{\phi_{ci}(B)\mu(B)} = \frac{\phi_{ci}(0)}{\phi_{ci}(B)}. \quad (6)$$

抵抗率 ( $\rho_{res}$ ) の比である MR 効果は、吸収される光子数 ( $I_{ph}\phi_{ab}$ ) や光誘起電荷分離収率 ( $\phi_{et}$ ) が一般に磁場 ( $B$ ) に依存しないので、ドリフト移動度 ( $\mu$ ) と注入効率の比で表される。また、ドリフト移動度が低い場合のホール効果は極めて小さいので、PVCz アモルファス固体 ( $\mu \sim 10^5$  cm<sup>2</sup>/Vs) におけるドリフト移動度の磁場依存性も無視できる。したがって、SL 方程式から得られる注入効率比をもって MR を評価できる。

【計算法】複雑な交差項を含む SL 方程式の一般解析解はなく、ラプラス変換法を用いて数値的に解いた。 $\rho(t)$  を変数変換 ( $t \rightarrow s$ ) すると、

$$\rho(n, s) = \int_0^{\infty} \rho(n, t) e^{-st} dt. \quad (7)$$

連立微分方程式である (1) 式を連立代数方程式に変換できる。それ故、 $s$  空間における密度行列は、e-h 対の初期状態 ( $\rho(n, t=0)$ ) と一回の演算子行列の対角化で容易に得られる。

$$\rho(n, s) = (s\mathbf{1} - \hat{\mathbf{K}} + i\hat{\mathbf{H}}^x - \hat{\mathbf{R}})^{-1} \cdot \rho(n, t=0) \quad (8)$$

$t=\infty$  における密度行列は、ラプラス変換の最終値定理を用いて  $\rho(n, s)$  より計算した。

$$\rho(n, t=\infty) = \lim_{s \rightarrow 0} s \int_0^{\infty} \rho(n, s) e^{-st} dt \quad (9)$$

各サイトで電子と正孔は複数の磁性核種を多数有するので、スピンドYNAMIX計算は実行不可能な時間を要する。そこで、計算時間短縮のために、電子および正孔の核スピンを  $I_e=2$  と  $I_h=1$  の合成核スピン量子数で近似した。ただし、核スピンドYNAMIXが電子スピンに比べて充分遅いので、移動を繰り返す正孔の核スピン状態に関してサイト間相関が全くないと近似し、あらゆる核スピンの組み合わせから計算される注入効率の統計的平均を求めた。

<sup>1</sup> 荻原, 生駒, 秋山, 手老, 日本化学会第 85 春季年会, 講演予稿集 CD-ROM (4G3-07), 分子構造総合討論会 2005, 講演予稿集 CD-ROM (3P019), SEST2005 講演要旨集, p194 (2005).

<sup>2</sup> A. G. Redfield, *IBM Journal*, 19 (1957); *Adv. Magn. Res.*, 1, 1 (1965).