

強磁性電極に架橋した単分子の磁気抵抗特性

Magnetoresistive Properties of Individual Molecules Bridging Between Ferromagnetic Electrodes

堀口和孝

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

K. Horiguchi

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

We have investigated the spin dependent electrical transport through Ni/benzenedithiol(BDT)/Ni single molecule junctions fabricated with the mechanically controllable break junction (MCBJ) method. By measuring the junction resistance under different magnetic field strength, magnetoresistive properties of Ni/BDT/Ni junctions are observed at cryogenic temperatures. The junction resistance shows a hysteresis against the field strength, indicating that the electronic transport across Ni/BDT/Ni depends on the relative orientation of the magnetization of Ni electrodes. Thus, the Ni/BDT/Ni works as a single-molecule spin valve. The observed magnetoresistance is larger than that of conventional spin valves in which nonmagnetic layer are used as a tunnel barrier. This result is consistent with theoretical studies which predict a large magnetoresistance for the junctions of π -conjugated molecules.

1. はじめに

半導体を基礎とするエレクトロニクスにおいては近い将来に微細化の限界が訪れることが懸念されており、半導体デバイスを超える次世代デバイスの創製が求められている。そこで次世代デバイスの有力な候補として、単一分子をデバイスとして応用する分子エレクトロニクスが注目を集めている。分子エレクトロニクス分野においては、微小電極間に単一分子を架橋した単分子接合に関する研究が理論・実験の両面から盛んに行われているが、従来の研究の多くは接合の電荷輸送特性に着目したものであった。一方有機分子はスピン緩和時間が長いという特徴を持つことから[1, 2], 単分子接合は電子の電荷とスピンの両方を利用するスピントロニクスデバイスとしても有望であることが期待されている。理論計算によると、強磁性電極に非磁性の単分子を架橋した単分子接合は、電極の相対的な磁化方向に依存して伝導度が変化（磁気抵抗効果）するスピントロニクスデバイスとして機能することが予想されている。次章では、上記の単分子接合において具体的にどのようなスピン輸送特性が予想されているかについて述べる。

2. 理論的に予想されている単分子接合のスピン輸送特性

まず強磁性電極間に分子が架橋していない単純なトンネル接合の場合、接合の磁気抵抗は電極の上向きスピン電子および下向きスピン電子の電子状態密度の差に依存し、従って強磁性電極のスピン偏極率によって決定される。一方電極間に単一分子が化学的に結合した接合の場合には、分子と電極の

電子状態の混成が生じるため、上向きスピン電子および下向きスピン電子に対する接合の透過スペクトルが単純なトンネル接合の場合とは異なるものになり、磁気抵抗の大きさやバイアス依存性も変化すると考えられる。このような単分子接合に特徴的な磁気抵抗特性は、分子全体に非局在化した π 電子を有する π 共役性分子を架橋した接合において特に顕著に現れることが理論的に予想されている。例えば Rocha ら[3]による理論計算によると、図1および図2に示すように、 π 共役性分子であるトリフェニルジチオール (tricene) と非共役性分子であるオクタンジチオール (ODT) が Ni 電極間に架橋した単分子接合の磁気抵抗特性を比較すると、両者に顕著な差が見られることが分かる。Ni/tricene/Ni 接合の場合、図1 (b), (c)に示されているように電極の磁化方向が平行な場合の接合の電子透過関数 $T_P(E)$ と反平行な場合の電子透過関数 $T_{AP}(E)$ の形状が大きく異なっている。特に電極のフェルミレベル近傍においては、 $T_P(E)$ は有限の値を持っている一方で $T_{AP}(E)$ はほぼゼロに近い値となっており、そのためゼロバイアス付近において磁気抵抗率は最大で 600 % 程度にまで達している。一方 Ni 電極間のトンネリングが主な電子伝導機構である Ni/ODT/Ni 接合の場合には、そのような大きな磁気抵抗率は生じていないことが図2から分かる。このように π 共役性分子を用いた単分子接合では、電極の磁化方向に依存した $T(E)$ の大きな変化が予想され、単純なトンネル接合とは異なる磁気抵抗特性を示すことが期待される。

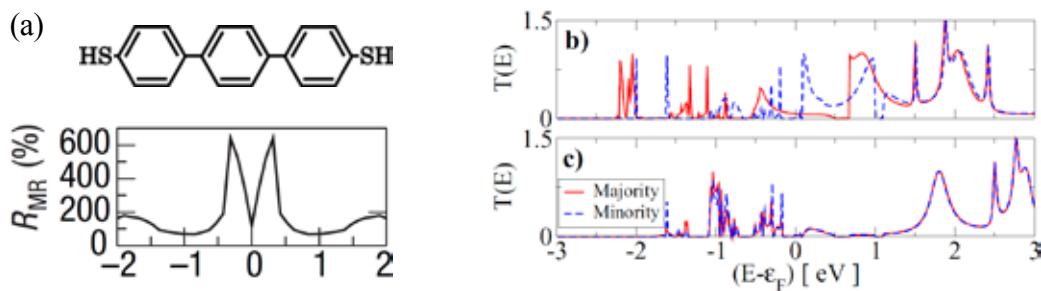


図1 (a) tricene 分子の構造式および Ni/tricene/Ni 接合における磁気抵抗の計算結果。(b), (c) はそれぞれ接合の $T_P(E)$ および $T_{AP}(E)$ の計算結果である。文献[3]より引用。

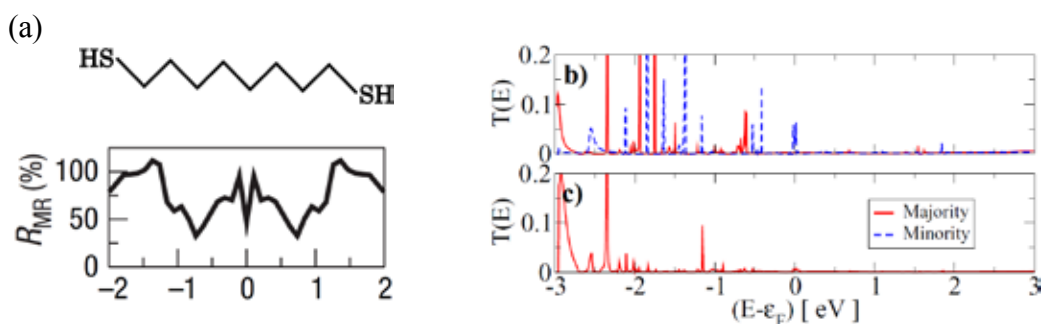


図2 (a) ODT 分子の構造式および Ni/ODT/Ni 接合における磁気抵抗の計算結果。(b), (c) はそれぞれ接合の $T_P(E)$ および $T_{AP}(E)$ の計算結果である。文献[3]より引用。

3. Ni/BDT/Ni 単分子接合の特長

単分子接合における上記のようなスピン輸送特性は今のところ理論予想のみにとどまっており、実験例はまだほとんど報告されていない。そこで本研究では単分子によるスピバルブを実験的に実現し、そのスピン輸送特性を明らかにすることを目的として、典型的な π 共役性分子である 1,4-ベンゼ

ンジチオール (BDT) を Ni 電極に架橋した Ni/BDT/Ni 単分子接合 (図 3) の磁気抵抗特性を測定する研究を行なった. 具体的には後に詳しく述べる MCBJ (機械制御破断接合) 法を用いて Ni/BDT/Ni 単分子接合を形成し, その磁気抵抗特性を明らかにすることを試みた. 電極に Ni を選んだのは, 単分子接合の形成に必要な微小電極の形成が比較的容易であると考えられるためである. MCBJ 法のような金属細線の機械的破断による微小電極の形成法では, FCC 金属は BCC 金属や HCP 金属よりも nm サイズの電極が形成されやすいことが知られている[4]. そのため強磁性電極としては, FCC 金属である Ni が最適であると考えられる.

一方 Ni 電極間に架橋する分子として BDT 分子を選んだ理由は以下の二つである. 一つには BDT 分子のようなチオール基を有する分子は金表面の場合と同様に強磁性金属の表面上にも自己組織化単分子膜を形成することが知られている[5]. 我々は以前の実験[6]で MCBJ 法により Au/BDT/Au 単分子接合を作製してきたが, 同じ方法を Ni 電極についても用いることが可能である. またもう一つの理由は, BDT 分子は図 1 に示す tricene と同様に π 共役系であることから, Ni/BDT/Ni 接合も tricene と同様に大きな磁気抵抗率を示す可能性を有していることである. 実際に Ni/BDT/Ni 単分子接合のスピンの輸送特性に関する理論研究においては, 磁気抵抗率が 40 % [7]あるいは 400 %以上 [8, 9]となることが予想されており, 大きな磁気抵抗の観測が期待される.

単一分子は両側の Ni 電極の単一の磁区と結合する. そのため Ni/BDT/Ni 接合においては分子の両端の磁区の保磁力の違いにより, 印加する磁場強度によって図 3 のように電極の磁化方向が平行な状態(a), および反平行な状態(b)が実現する. これにより, 磁場の強度を変えて接合抵抗を測定すると, 電極の磁化の相対的な方位関係に依存した抵抗変化が観測できることになる.

4. MCBJ 装置

本研究で用いた MCBJ (機械制御破断接合) 装置の動作原理は, 機械的に三点曲げの要領で弾性基板を曲げ変形させることにより, 基板上に接着してある金属ワイヤーの破断・接触を行うというものである (図 4 参照). このとき, ピエゾ素子を圧子として用いて弾性基板の曲げを精密に制御することにより, 金属微小接点の断面積や接点破断後の破断面 (これが分子を架橋する電極となる) の間隔を高分解能でコントロールすることが可能となる. MCBJ 法の最大の特徴は, 機械的に安定なナノギャップ電極を比

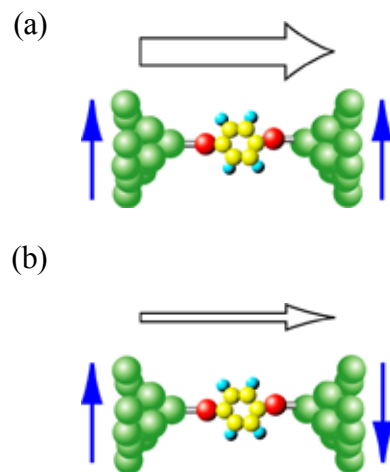


図 3 理論的に予想されている Ni/BDT/Ni 単分子接合の磁気抵抗効果を表す模式図. 青矢印は電極の磁化方向を, 白矢印は電流の大きさを表す. (a) 電極の磁化方向が平行な場合 (b) 電極の磁化方向が反平行な場合

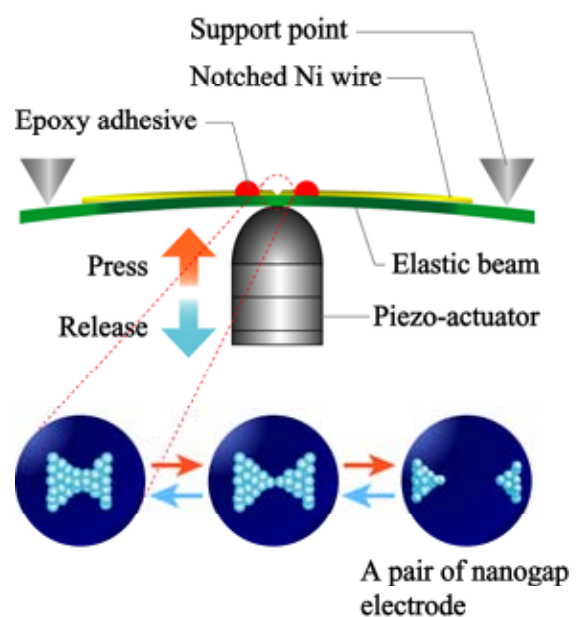


図 4 MCBJ の原理を表す模式図

較的容易に作製できる点にある。これは、ピエゾ素子の変位量に対するワイヤー破断面間距離の変位の比率が小さいために、ピエゾ素子の変位の変動も縮小されて面間距離に影響するためである。

本研究では単分子接合の磁気抵抗特性の測定を行うために、接合に外部磁場を印加することが必要である。そのため極低温・磁場中で動作可能な MCBJ 装置の開発を行った。装置の全体図を図 5 に示す。装置の最下部に位置する断熱真空容器の内部に図 4 に示した装置主要部分が収められている。装置最上部に位置するステッピングモータは弾性基板を反らせる際の粗動機構として用いられる。この MCBJ 装置全体を図 6 のように先絞りのガラスデュワーに挿入し、さらに全体を超伝導マグネットのボア内に挿入する。外部磁場は単分子接合に流れる電流方向に対して垂直に印加される。なお測定中は装置およびガラスデュワーを四本のばねで吊るすことにより、床からの振動の流入を防止している。



図 5 低温・磁場用 MCBJ 装置

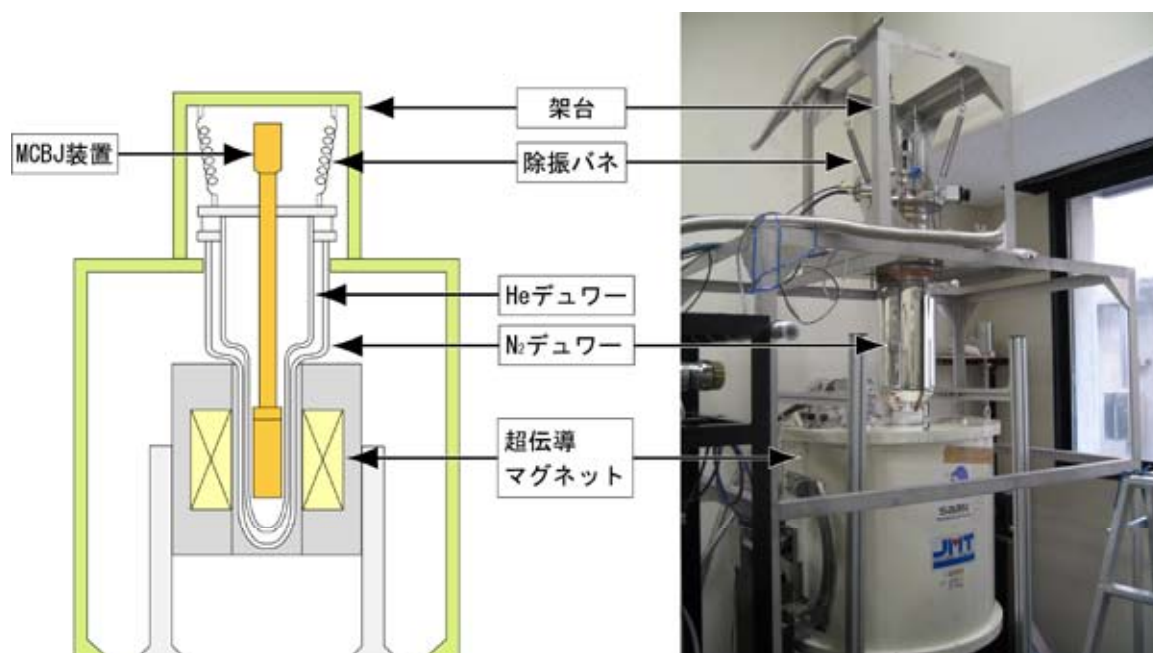


図 6 極低温・磁場中にて実験を行う際の装置構成

5. Ni/BDT/Ni 単分子接合の形成

Ni/BDT/Ni 単分子接合を形成する手順は以下の通りである。まず非磁性ステンレス薄板に絶縁層を被覆したものを 30mm×8mm の短冊形に切断し、その上に 0.3mm 径の Ni 細線を接着する。次に濃度 0.5 mM の BDT 分子を含むエタノール溶液を用意する。室温で弾性基板を押し曲げて Ni 電極を引き伸ばし、Ni 接点が破断する直前に溶液を接点部分に滴下する。その後溶液中で接点を破断させて破断面へ分子を吸着させる。その溶液が完全に蒸発する前に装置全体を真空排気する。真空度が 5×10^{-6} Torr を下回った後に断熱真空容器内に熱交換ガス (He) を導入し、液体窒素および液体ヘリウムを用いて試料を冷却する。接合に一定のバイアス電圧 0.02 V を印加した状態でゆっくりと電極間距離を狭めて

いくと、分子と電極が化学的に結合し、単分子接合が形成される。この接合形成は確率的に起きるため、通常、電極の接近と引き離しを繰り返して単分子接合を多数回作製し、接合のコンダクタンスを統計的に求めることが行なわれる。本研究では最初に磁場を印加しない状態で上記のような統計的なコンダクタンス測定を行い、Ni および BDT 分子を用いて単分子接合の形成が可能であるかどうかを確かめる実験を行なった。

まず対照実験として、BDT 分子を含まない溶媒（エタノール）のみを電極に滴下した場合の実験結果を図 7 (a)に示す。電極を引き離す際に得られたコンダクタンストレース（図 7 (a)の挿入図）は指数関数的なコンダクタンス変化を示すものがほとんどであり、測定したトレースを積算して作成したコンダクタンスヒストグラムには、特徴的な構造は見られなかった。電極間距離の変化に伴うコンダクタンスの指数関数的な変化はNi 電極間のトンネル伝導を示すものと考えられ、図 7 (a) に示したトレースおよびヒストグラムは、溶媒のみの場合には確かに架橋分子由来のコンダクタンスは観測されないことを実証している。

一方電極に BDT 分散溶液を滴下した場合には、図 7 (b)の挿入図に示すようにコンダクタンスがほぼ一定になる状態（プラトー）を示すトレースが多く観測された。また得られたトレースを積算して作成したヒストグラムには、 $0.02 G_0$ ($G_0 \sim 77.5 \mu\text{S}$ はコンダクタンスの量子化単位) 付近にピークが現れている。金属—金属接合のコンダクタンスの最小値が約 $1 G_0$ であることから、一般にこのような $1 G_0$ 以下のコンダクタンス域において観測されるプラトーやヒストグラムに現れるピークは、電極間への分子の架橋を示していると解釈される。今回の場合、観測されたピークは報告されている BDT 単分子のコンダクタンス [10, 11]とほぼ一致しており、図 7 (b)に示されているプラトーやヒストグラムのピークは、Ni/BDT/Ni 単分子接合が形成されたことに対応していると考えられる。なおヒストグラムでは約 $0.04 G_0$ の位置にもピークらしき構造が見られるが、これは電極間に 2 個の BDT 分子が並列に架橋した状態に対応していると推測される。

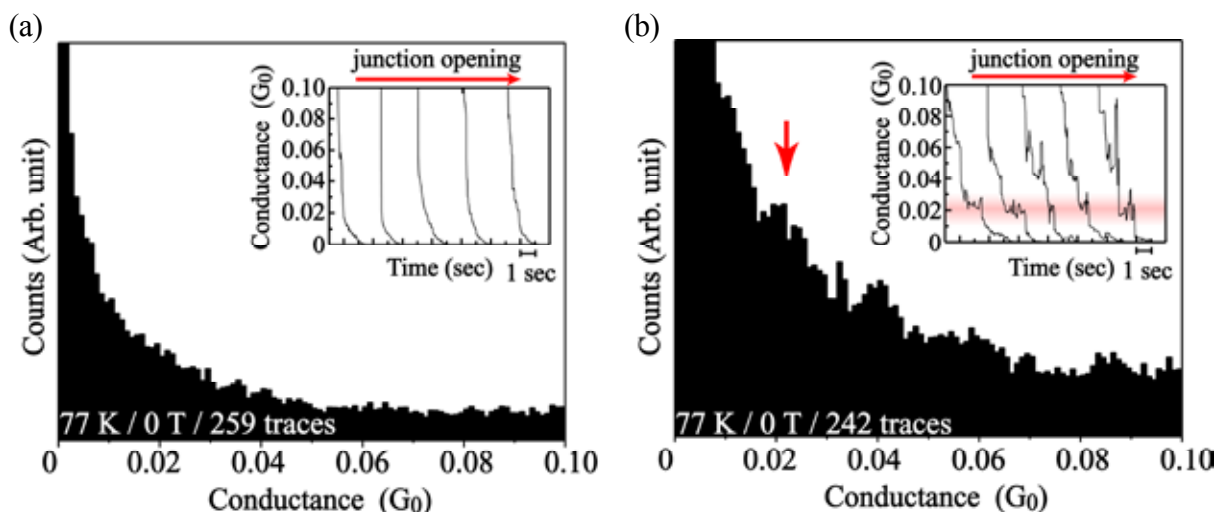


図 7 (a)電極にエタノールのみを滴下して行ったコンダクタンス測定にて得られたヒストグラム. (b) Ni/BDT/Ni 単分子接合のコンダクタンス測定にて得られたヒストグラム. 挿入図は各々の測定の際に観測されたコンダクタンストレースの例である.

6. Ni/BDT/Ni 単分子接合の磁気抵抗特性

磁気抵抗特性の測定では、接合に印加する磁場強度をスイープした際に観測される抵抗変化から磁

気抵抗率を求めることが普通である。しかし Ni/BDT/Ni 単分子接合の場合には、接合に印加する磁場強度を増加させてゆくと、Ni 電極の磁歪により接合が潰れてしまう。そこで一定磁場の下で単分子接合のコンダクタンスヒストグラムを観測し、さらに磁場強度を変えて同様の測定を繰り返すような手法を採用することとした。磁場強度を変化させると図 7 (b) に示されているヒストグラムの単分子コンダクタンスピークもシフトし、このピークの磁場依存性から接合の磁気抵抗を求めることができる。この方法は間接的な測定法であり、ヒストグラム観測を繰り返すような手間がかかるが、磁歪により接合がクラッシュする危険はなくなる。

77 K での測定により得られた接合抵抗の磁場依存性のプロット (MR プロット) を図 8 に示す。上に述べたような特殊な測定法のため、通常の連続的な MR プロットとは異なり、離散的なプロットとなっている。サンプル A, B, C では 0.03 T ないし 0.015 T の間隔で磁場強度を増加させながら測定を行い、サンプル D, E では 0.03 T ないし 0.015 T の間隔で磁場強度を減少させながら測定を行った。0 T および 0.15 T ではサンプル A, B, C とサンプル D, E の抵抗値に大きな差は見られないが、0.03 T ~ 0.06 T の領域では、サンプル A, B, C の抵抗値がサンプル D, E の抵抗値を明らかに上回っていることが分かる。この傾向は各々の磁場強度における測定点の平均値から求めた MR 曲線 (赤線および青線) からも明らかである。このように単分子コンダクタンスピークの磁場依存性から求められた MR 曲線には、磁場強度のスイープ方向による抵抗変化のヒステリシスが観測されている。先に述べたように外部磁場の強度により両電極の磁化方向は変化し、昇磁の場合にはある磁場強度で両電極の磁化の向きが反平行から平行な状態に移るのに対して、降磁の場合にはゼロ磁場まで両電極の磁化の向きは平行な状態に留まる。この磁化の向きの変化と抵抗の磁場依存性は良い相関を示しており、実験結果は Ni/BDT/Ni 単分子接合の抵抗が電極磁化の相対的な向きに依存して変化すること、つまり Ni/BDT/Ni

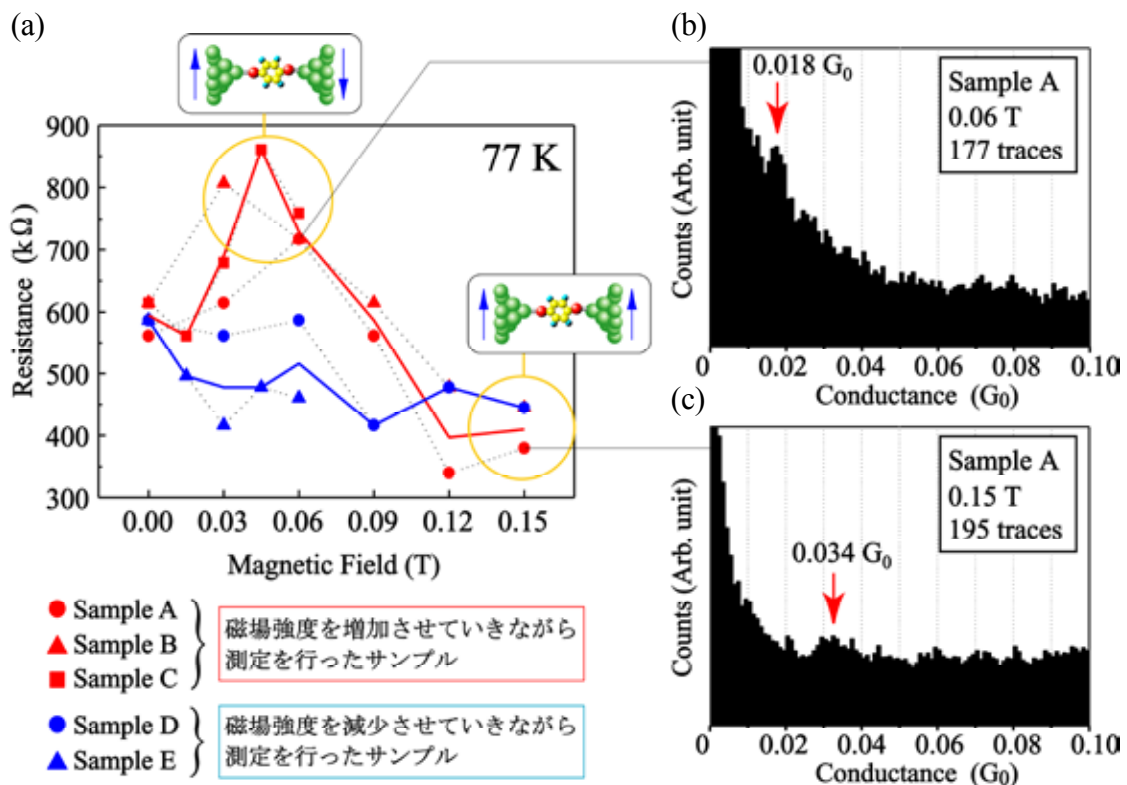


図 8 (a) 温度 77 K にて得られた Ni/BDT/Ni 単分子接合の抵抗値の磁場依存性を表す MR プロット。(b), (c) 各々の測定点に対応するコンダクタンスヒストグラムの例。

単分子接合がスピバルブとして機能していること、を示している。

次に得られた磁気抵抗率の大きさについて考察を行う。まず分子を架橋していない理想的な Ni/vacuum/Ni 接合のトンネル磁気抵抗の理論値は、Ni のスピン偏極率 0.33[12]から約 24%と求められる。一方 Ni/vacuum/Ni 接合を用いた実験は Tomoda ら[13]によって行われている。彼らはエレクトロマイグレーション法を用いて作製した Ni のナノギャップ電極の磁気抵抗の測定を行っており、電極間に Ni 微粒子が挟まっていない場合には 16 K において 11 %の磁気抵抗率が得られている。また Petta ら[14]によるオクタンジチオール (ODT) の SAM 膜を Ni 電極で挟んだ系の磁気抵抗測定では、4.2 K にて最大で 16 %の磁気抵抗率が得られている。彼らはこの値が Ni/vacuum/Ni 接合の TMR の理論値と同程度の大きさであることから、ODT は単純なトンネル障壁として働いていると推測している。一方、本研究による Ni/BDT/Ni 単分子接合の MR プロットから得られる磁気抵抗率は、77 K で 89~81 %である。また 4 K においても三点のみではあるが接合の抵抗値の磁場依存性を観測しており、得られた MR プロットからは 150 %の磁気抵抗率が求められる。これらの値は、上に述べた非磁性層が単純なトンネル障壁である場合の磁気抵抗率と比較して明らかに大きな値である。はじめに述べたように強磁性電極間に π 共役性分子が架橋した場合には、電極の磁化方向の変化によって接合の電子透過率が大きく変化する可能性がある。そのため π 共役性分子に対しては、分子が架橋していない場合、あるいは単純なトンネル障壁として機能する分子が架橋した場合よりもはるかに大きな磁気抵抗が理論的に予見されていた。したがって上に述べたような Ni/vacuum/Ni 接合や Ni/ODT/Ni 接合において得られている磁気抵抗率の報告値と本研究において Ni/BDT/Ni 単分子接合にて得られた磁気抵抗率との違いは、 π 共役性分子の大きな磁気抵抗により説明することができる。

7. まとめ

Ni 電極間に BDT 分子を架橋することで単一分子からなるスピバルブ構造が形成され、 π 共役性分子に期待されていた大きな磁気抵抗を示すことが実験的に明らかにされた。コンダクタンスヒストグラムにおける単分子ピークの磁場強度依存性から求められた磁気抵抗曲線では、磁場強度のスイープ方向の違いによる抵抗変化のヒステリシスが観測された。これは単分子接合がスピバルブとして機能していることを示している。また得られた磁気抵抗率は 4 K にて 150 %、77 K にて 89~81 %であり、これらの値は非磁性層がトンネル障壁であるスピバルブにおいて観測されている磁気抵抗率の値よりもはるかに大きい。この大きな磁気抵抗率は、 π 共役性の単分子接合に対して理論的に予想されていた特徴的な磁気抵抗特性と定性的に一致している。

単分子接合におけるスピン輸送特性の詳細を実験的に調べた研究例はこれまでにほとんど見られない。本研究により得られた結果は、主に電荷輸送特性のみに焦点が当てられていた分子エレクトロニクスとスピントロニクスが融合した分子スピントロニクスと呼ばれる新しい分野の発展の礎となることが期待される。

謝辞

本研究の遂行にあたって、先端材料物性学研究室の皆様にご多大なるご協力やアドバイスを頂きました。また本研究で行われた低温実験においては大量の寒剤が必要不可欠であり、低温物質科学研究センターの方々の寒剤供給への御尽力なしには成り立ちませんでした。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。本研究は平成 21 年度 VBL 若手研究費助成を始めとする研究資金の支援を受けており、筆者は特別研究員として日本学術振興会からの支援も受けています。

参考文献

- [1] W. J. M. Naber, S. Faez, and W. G. van der Wiel, *J. Phys. D* **40**, R205 (2007).
- [2] S. Sanvito, *Journal of Mat. Chem.* **17**, 4455 (2007).
- [3] A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, *Nature Materials* **4**, 335 (2005).
- [4] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- [5] P. G. Hoertz, J. R. Niskala, P. Dai, H. T. Black, and W. You, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9763 (2008).
- [6] K. Horiguchi, S. Kurokawa, and A. Sakai, *J. Chem. Phys.* **131**, 104703 (2009).
- [7] D. Waldron, P. Haney, B. Larade, A. MacDonald, and H. Guo, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 166804 (2006).
- [8] R. Pati, L. Senapati, P. M. Ajayan, and S. K. Nayak, *Phys. Rev. B* **68**, 100407 (2003).
- [9] A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **73**, 085414 (2006).
- [10] X. Y. Xiao, B. Q. Xu, and N. J. Tao, *Nano Lett.* **4**, 267 (2004).
- [11] M. Kiguchi, S. Miura, K. Hara, M. Sawamura, and K. Murakoshi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053110 (2007).
- [12] E. Y. Tsybal, O. N. Mryasov, and P. R. LeClair, *J. Phys.* **15**, R109 (2003).
- [13] Y. Tomoda, K. Takahashi, M. Hanada, W. Kume, S. Itami, T. Watanabe, and J. I. Shirakashi, *IEEE Transac. Magn.* **45**, 3480 (2009).
- [14] J. R. Petta, S. K. Slater, and D. C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136601 (2004).

著者略歴



堀口 和孝 (Kazunori HORIGUCHI)

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 博士後期課程3年
日本学術振興会特別研究員

略歴 2006年 京都大学工学部物理工学科卒業

2008年 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻修士課程修了