

高分子LB膜を用いた金属/絶縁体/金属接合の作製と磁気トンネル効果に関する研究

Fabrication and the magnetic tunneling effect of metal/insulator/metal junction with polymer LB film

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻助手 安藤 康夫

Research associate, Dept. of Appl. Physics, Fac. of Engng., Tohoku Univ.
Yasuo ANDO

Metal/insulator/metal junctions with polymer Langmuir-Blodgett (LB) films were fabricated. The polymer synthesized was poly-*N*-dodecylacrylamide (PDDA), which monomolecular film was formed stably by LB method. A magnetoresistance ratio of 0.5 % at 4.2K and 0.3% at 300K was observed in the junction. These values were small in contrast with the theoretical value. One possible reason for this was the inelastic tunnel with a molecular vibration, which can cause the spin diffusion. In order to confirm this, an inelastic tunnel spectroscopy apparatus was manufactured.

研究目的

強磁性体/絶縁体/強磁性体の3層構成の接合膜は、両電極の磁化状態に依存した抵抗変化をする。この抵抗変化のメカニズムは、電子がスピン偏極したまま両磁性層間をトンネル移動するため、両磁性体の状態密度に応じて↑、↓の両スピンのコンダクタンスが異なることによる。我々は最近室温で18%の巨大磁気抵抗比を示すFe/Al₂O₃/Feの接合を得ている¹⁾。本研究は超薄絶縁膜として、LB法による有機分子膜を用いて、障壁内においてトンネルする電子と有機分子とが相互作用する事による磁気抵抗効果への影響について検討した。すなわち、電子は電荷とスピンという自由度を有するために、分子内の分子構造、スピン状態を光、電界、磁界等の外場により変化させれば、このマイクロな変化を電流、電圧等のマクロな変化として観測できる可能性がある。本研究は、有機分子として、ドメインを形成しにくくかつ機能性を付与しやすい、両親媒性高分子に着目し、①LB法による有機超薄絶縁膜を用いたトンネル接合の作製、②非弾性電子トンネルスペクトロスコピー(IETS)による金属-有機界面の電子状態の解析、を行う事を目的とする。

研究経過

① LB膜を用いたトンネル接合の作製

トンネル接合用のpoly-*N*-dodecylacrylamide (PDDA) 高分子²⁾を合成した。この高分子はLB法により安定な単分子膜を形成できることが知られており、他の機能団と共に共重合する事も可能である。作製条件を詳細に検討し、表面圧30 mN/m、温度20℃の条件で累積を行った。膜の周期性は小角X線回折で確認した。この膜を用いてCo/PDDA/80Ni-Feトンネル接合を作製した。比較としてモノマーのメロシアン色素を用いた接合も同様に作製した。強磁性体の電極はEB蒸着法で、 2×10^{-6} Torr以下の真空中、蒸発速度0.5~2.0 Å/sで成膜した。得られた接合について、直流4端子法で磁気抵抗曲線(最大印加磁界200 Oe)を、VSMで磁化曲線(最大印加磁界5 kOe)を測定した。

図1にPDDAを7層積層した接合における磁気抵抗曲線を示す。磁界は80Ni-Fe電極に平行に印加した。上図が4.2K、下図が室温において測定した場合を示す。室温では印加磁界が±5~±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80Ni-Fe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がわかった。また、低温になるに従い保磁力が上昇するため、これに伴って抵抗の変化する磁界も上昇している。この様に有機超薄膜を用いて初めて磁気トンネル効果の観測に成功した。得られた磁気抵抗比は室温で0.35%、4.2Kで0.5%で、この値は理論的に予想される値³⁾と比較して1桁程度小さい。この原因として、有機分子と金属電極の界面の乱れ、およびトンネル電子と有機分子の相互作用が考えられる。

図2には、PDDAを1層および3層累積した接合膜におけるI-V特性を示す。トンネル伝導に特徴的な非線形の特性を示す。実験結果をSimmonsのトンネル伝導の式にフィッティングを行い、バリアの高さおよびバリアの厚さを求めた結果を図中に示す。バリアの高さはほぼ妥当な値が得られている一方、バリアの厚さは積層数が異なるにも係わらず両接合ともPDDAの1層の厚さ17Å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

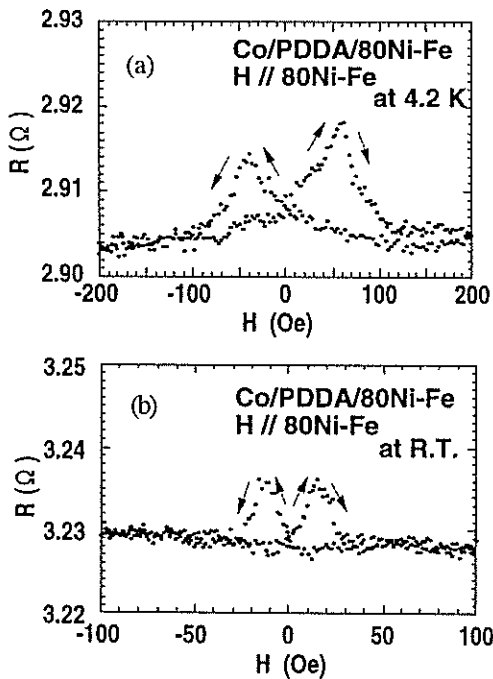


図1 Co/PDDA/80NiFe接合における磁気抵抗曲線 (a) 4.2 K (b) 室温

りむしろ分子間の電子トラップサイトから生じている可能性があることを示唆している。また、いずれの接合においても、高電界を印加すると抵抗が一桁程度上昇する現象が観測された。変化したあとは再び同電界を印加或いは極性を逆転して測定しても変化は見られないことからLB膜のスイッチング現象として知られているもの³⁾とも異なっている。同様な現象は累積数、分子種の異なる接合に関しても系統的に観測され、抵抗が転移する電圧はこれらに依存する。この電圧を、電界に換算するといずれもほぼ同じ電界強度($\sim 5 \times 10^7$ V/m)で変化している事から、準安定方向を向いた分子が強電界により安定方向に回転し、抵抗を上昇させたものと考えられる。現在、これらの分子構造の変化に伴うスピン伝導の解析を行っている。

次に、上部電極を蒸着する際の膜の損傷を評価するためにAFM観察を行った。図3(a)には、ガラス基板およびPDDA、色素を累積した基板の上に蒸着したCo表面のAFM像から算出したRaを、Co膜厚に対して整理した結果を示す。●は疎水表面のPDDA、×は水平付着法により親水表面のPDDAを作製し、Coを蒸着した結果を示している。膜厚の上昇と共に平

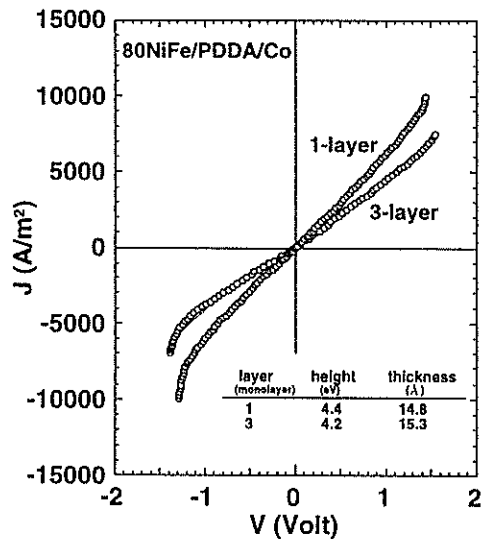


図2 PDDAを用いた接合におけるI-V特性

均表面粗さ Ra は増加するが、ガラス基板、疎水PDDA、色素上の蒸着面は大きな違いは見られない。これに対して、親水PDDA表面の蒸着面は粗れの程度が著しい。図3(b)には Ra に対して磁性体の保磁力 Hc を整理した結果を示す。 Ra と Hc は相関関係があり、 Ra の上昇に伴い、 Hc が上昇している。すなわち、均一な膜形成が阻害され、粒状の膜成長をしている事が考えられる。蒸着速度を下げると Ra は減少し、これに伴い Co の保磁力も減少したことから、結晶粒の成長が抑えられていることがわかった。

② 非弾性電子トンネルスペクトロスコピーによる金属-有機界面の電子状態の解析

有機分子を用いたトンネル接合の有機分子-金属界面の電子状態がスピントネル磁気抵

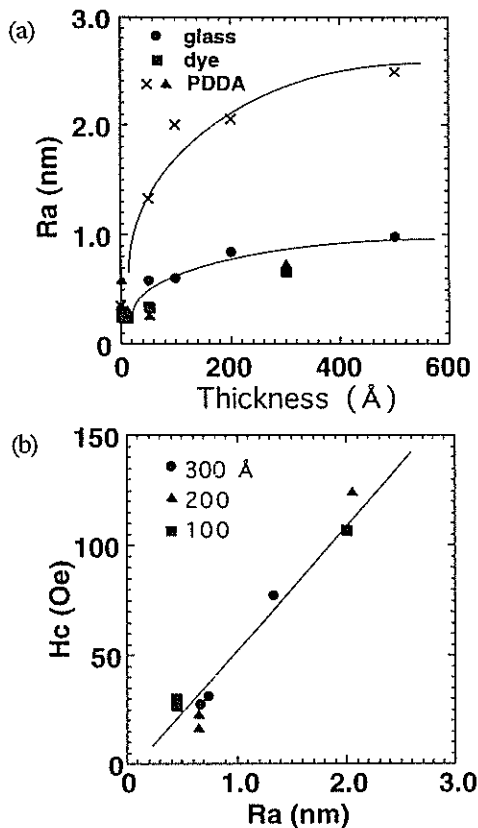


図3 (a) 平均表面粗さ Ra の Co 膜厚依存性
(b) 表面粗さと保磁力の相関

抗効果に大きな影響を及ぼすと考えられる。このことから、その界面状態の解析を行うために非弾性電子トンネルスペクトロスコピー (IETS) 装置を製作した。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等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事による。この変化は I-V 特性においては微小であり検出が困難であるため、I-V 特性の 2 次微分曲線におけるピークを検出する事によりスペクトルを観測する⁶⁾。製作した回路図を図4に示す。測定手法はブリッジを使用した変調法によるもので、ロックインアンプを用いて入力交流信号の 2 倍周波数の成分を検出することにより 2 次微分曲線が得られる。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。製作した回路の検証は、抵抗とダイオードを用いた模擬試料で行い、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た。

図5には Al の自然酸化 (30°C, 96 時間) を利用した $Al/Al_2O_3/Co$ 接合における、I-V, 1 次微分, 2 次微分特性を併せて示す。IV, および 1 次微分曲線ではわからないスペクトルの微細構造が 2 次微分曲線で明瞭に現れている。

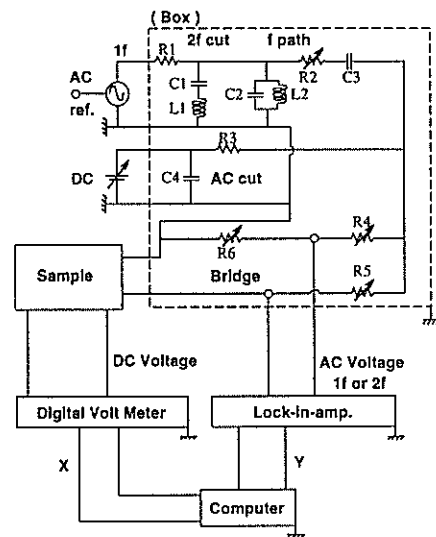


図4 製作した IETS 装置の回路図

36 mVおよび117 mVに現れている大きなピークはそれぞれAlの金属フォノン, およびAl-Oの stretching モードに帰属され, これらの値はFT-IRで測定された分子振動エネルギーとも一致した.

研究成果

LB膜を用いた均一な絶縁膜の形成は非常に困難な課題であるが, 本研究の結果より熱的にまた機械的に安定である高分子を用いることにより安定に作製できる可能性を示した. さらにこれを用いて磁気トンネル効果の観測に成功した. 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, Al/Al₂O₃/Co接合における分子振動ピークを観測した.

今後の課題と発展

今回観測された磁気トンネル効果は, 理論的に予測される値と比較してまだ一桁小さいものにとどまっている. 今後は, 非弾性電子トンネルスペクトロスコピーを用いた金属-有機分子接合界面の電子状態の研究を継続して行い, トンネル電子と有機分子の相互作用, 磁気抵抗効果との相関に関する検討を行う. また, 色素を吸着させた高分子および分子内にスピ

ン源を導入した高分子を用いた接合を作製し, 光機能性デバイスへの応用を検討する予定である.

謝辞

研究遂行に際し協力を頂いた腕沢秀樹, 村井純一郎両氏に感謝します.

引用文献

- [1] T.Miyazaki and N.Tezuka, *J.Magn.Magn. Mater.* **139**, L231 (1995).
- [2] T.Miyashita, Y.Mizuta and M.Matsuda, *Brit.Polym.J.*, **22**, 327 (1990).
- [3] N.Tezuka, Y.Ando and T.Miyazaki, *J.Magn.Soc.Jpn.* **19**, 369 (1995).
- [4] J.G.Simmons, *J.Appl.Phys.* **34**, 2581 (1963).
- [5] K.Sakai et al., *Thin Solid Films*, **179**, 137 (1989).
- [6] P.K.Hansma, *Phys.Reports*, **30**, 1445 (1977).

発表論文リスト

- [1] Y.Ando, H.Koizumi and T.Miyazaki, *J. Magn. Magn. Mater.* (1996, in press).
- [2] Y.Ando, H.Koizumi and T.Miyazaki, *J. Magn. Magn. Mater.* (1996, in press).
- [3] Y.Ando, T.Hiroike, A.Aoki, T.Miyashita and T.Miyazaki, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, (1996, in press).
- [4] Y.Ando, T.Hiroike, A.Aoki, T.Miyashita and T.Miyazaki, *Proceedings of the Third International Symposium on Physics of Magnetic Materials*, **40** (1995).
- [5] Y.Ando, T.Hiroike, T.Miyashita and T.Miyazaki, *Thin Solid Films*, **278**, 144 (1996).
- [6] Y.Ando, T.Hiroike, T.Miyashita and T.Miyazaki, *Thin Solid Films*, **266**, 292 (1995).

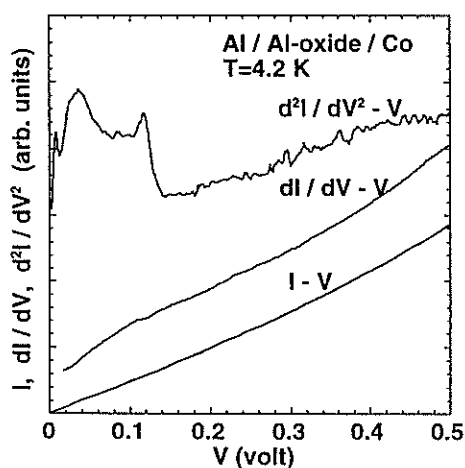


図5 Al/Al₂O₃/Co接合における, I-V, 1次微分, 2次微分特性