

# 単一ナノ分子・磁気抵抗素子<sup>†</sup>

## —スピン偏極 STM による単一分子電子スピン伝導測定—

山田 豊 和

千葉大学大学院融合科学研究科ナノサイエンス専攻 ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

(2013年3月17日受付; 2013年6月25日掲載決定)

### Single Molecular Magnetoresistance : Spin Conductance through a Single Molecule by means of Spin-Polarized STM

Toyo Kazu YAMADA

Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

(Received March 17, 2013 ; Accepted June 25, 2013)

Giant magnetoresistance (GMR) through a single phthalocyanine molecule (H<sub>2</sub>Pc) was studied by means of a spin-polarized scanning tunneling microscopy (STM) technique. Single molecular magnetic junction was fabricated by contacting a ferromagnetic STM tip to a single molecule on nano magnets. We obtained GMR of +60% and -50% through [Co/H<sub>2</sub>Pc/Co(111)] and [Fe/H<sub>2</sub>Pc/Mn(001)] junctions, respectively, in ultra-high vacuum at 4.6 K. Single organic molecules can be a new material for spintronics.

KEYWORDS : surface magnetism, single molecule, magnetoresistance, scanning tunneling microscopy, spin-polarized scanning tunneling microscopy

## 1. はじめに

現在の情報社会を広く支える磁気デバイスには、今後の情報通信量の飛躍的な増加に伴い、省電力・省資源・高性能化といった様々なニーズが求められてくる。今後数十年のエレクトロニクス産業の様々な分野の発展において、一つの鍵となってくるのが素子の微細化である。現在、最先端技術において、すでに数十ナノメートルサイズのデバイスが機能している。今後、そのサイズは10 nmから最終的に数 nm レベルにまでなると、様々なロードマップが予測している<sup>1)</sup>。

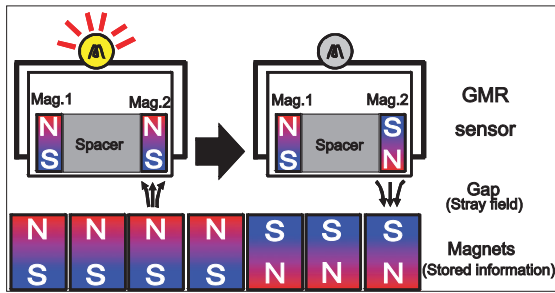
本研究は、そのような次世代の超微小デバイス開発を目指した新たな物質材料の探求である。我々は特に今日の情報社会を支える磁気情報記憶デバイス（ハードディスク）に着目する。ハードディスク内のポンチ絵を Fig.

1に示す。磁気抵抗センサーがハードディスク内に保存されている情報（磁石のNS極の向き）を検出する。センサーは二つの磁石からなる。二つの強磁性磁石の間にスペーサー層（非磁性金属層や絶縁層）を挟んで電流を流した際、二つの磁石のNS極が平行か反平行かで電流量に差が生じる（磁気抵抗効果）。ハードディスク内の磁石からの漏れ磁場により、センサーの二つの磁石の片方だけがその向きを変化させる。センサー内の二つの磁石を流れる電流量の変化を読み取ることで、磁気情報が読み取れる。現在、FeやMgOを始めとする無機物質が広く磁気材料として使用されている。

しかし、本研究で我々は有機分子を新たな磁気材料として使用する。有機材料の最小ユニットは1 nmサイズの単一分子である。単一分子は、高度に設計された規則的構造体であり緻密な電子状態を有する。この非常に小さな単一ナノ分子が新たな磁気材料となりうるのかを、原子スケールでイメージングが可能で同時に電子スピン分光および磁気伝導測定が行えるスピン偏極 STM（走査トンネル顕微鏡）技術<sup>2,3)</sup>を駆使して実証する。

<sup>†</sup> 第32回表面科学学術講演会（2012年11月20日～22日）にて発表

E-mail : toyoyamada@faculty.chiba-u.jp



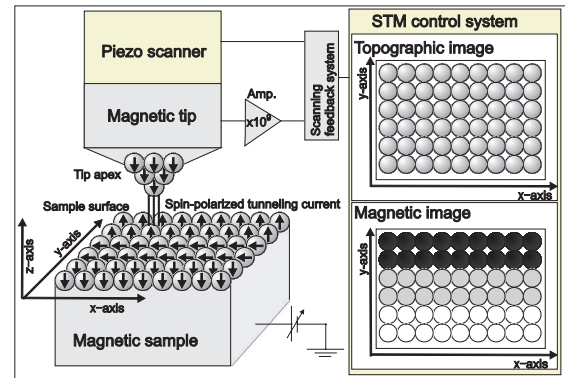
**Fig. 1.** (color online). Magnetoresistance (MR) sensor inside hard disk reads magnetic directions of nano magnetis (= stored information). The sensor consists of two nano magnets. Magnet 1 is a fixed magnet and magnet 2 is a detecting magnet. The detecting magnet follows stray field from nano magnets on the hard disk. When the magnet 1 and 2 are parallel (anti-parallel), resistance through the mag. 1/spacer/mag. 2 junction is low (high) and the ramp is on (off). Thus, the MR sensor can read stored information.

## 2. スピン偏極 STM

最初に、スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM: spin-polarized scanning tunneling microscopy)<sup>2,3)</sup> 技術について説明する。これは、試料表面<sup>4)</sup>・単一原子<sup>5)</sup>・単一分子<sup>6-8)</sup>・ナノクラスター<sup>9)</sup>など、ナノ構造体や表面の電子・量子スピン構造 (磁気構造) を、原子スケールの分解能で観察することのできる顕微鏡である。単なる顕微鏡でなく同時に分光測定が行える。ナノ材料のフェルミ準位近傍 ( $\pm 3$  eV) の電子 (スピン) 状態 (= 軌道) を測定できるため、ナノ材料の電気伝導測定に最適な手法の一つであり、次世代ナノエレクトロニクスデバイス創成および評価のための強力な手法となっている。ナノ材料の持つユニークな形状・対称性は、まったく新たな電気特性を示す。この特性の理解と制御が、ナノエレクトロニクス開発には必要不可欠である。

STM の測定機構を簡単に説明する。探針を試料に約 0.5~1.0 nm まで接近させる。試料・探針間に電圧 ( $\mu\text{V}$ ~3 V 程度) を印加することで探針・試料間のギャップをトンネル遷移して流れる電子 (トンネル電流と呼ぶ) を検出する。このため探針および試料は導電性に限られる。無機・有機物質のうち金属や半導体の特性を持つ物質が測定対象となる。トンネル電流は探針・試料間距離の減衰に対して指数関数的に増加するため、pm レベルの起伏を検出できる。電流ノイズが低いほどより高精度で表面形状を検出できる。原子起伏は通常数 pm 以上あるため原子イメージングが可能となる。

磁性探針と磁性試料の間のトンネル電子遷移量は、探針と試料のスピン偏極度ベクトル (それぞれ  $P_t$ ,  $P_s$  と



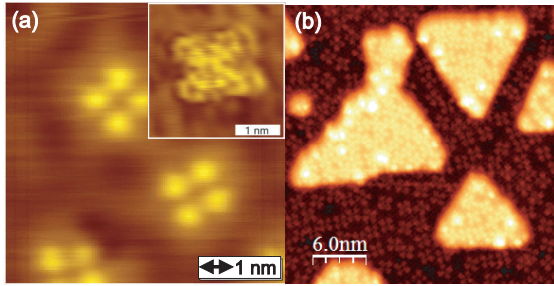
**Fig. 2.** (color online). Magnetic imaging of spin-polarized STM. The magnetic contrast can be proportional to an inner product of tip and sample spin polarization vectors.

定義する) の向きに依存し、磁気抵抗量 (電子スピン遷移量) はスピン偏極度ベクトルの大きさに依る。この関係を式でかくと、 $I \propto I_0(1 + P_t \cdot P_s)$  または  $dI/dV \propto dI_0/dV(1 + P_t \cdot P_s) = dI_0/dV(1 + |P_t||P_s|\cos\theta)$  となる。トンネル電流中のスピン成分は、試料のスピン偏極度ベクトルと探針のスピン偏極度ベクトルの内積に比例する。

具体的な STM 磁気イメージングについて **Fig. 2** を用いて説明する。矢印は磁石の向き (= 磁気モーメントまたはスピン偏極度ベクトルの向き) を示す。磁性探針を走査しながら、試料表面の各原子磁石位置で、高さの情報 (フィードバック閉) と  $I$  (V) または  $dI/dV$  曲線 (フィードバック開) を交互に測定していく (1 枚測定するのに通常数分から数十分かける)。高さの情報を画像化して表面形状像が得られる。同時に、各位置の指定した電圧の  $dI/dV$  値を画像化することで分光像が得られる。Fig. 2 中の分光像 (= 磁気像) では、試料表面の磁石で探針の磁石と平行な場所は明るく、反平行な場所は暗く見える。直交する場所は中間色で描いてある。このようにして STM 磁気イメージングでは分光像中の明暗 (磁気コントラスト) で、試料の磁石の大きさや方向を知ることができる。

## 3. 単一フタロシアニン分子を介する巨大磁気抵抗測定

スピン偏極 STM を用いて単一分子を介するスピン伝導測定を行う。本研究では特に、我々の身の回りで広く使用されているフタロシアニン色素分子を使用した。炭素原子が 6 個六角形の形で結合したものがベンゼン環であるが、これが 4 個結合した構造を持つ分子である。Fig. 3 (a) に STM で観察した単一分子の像を示す。一つの分子が四葉のクローバーのような形をしている。

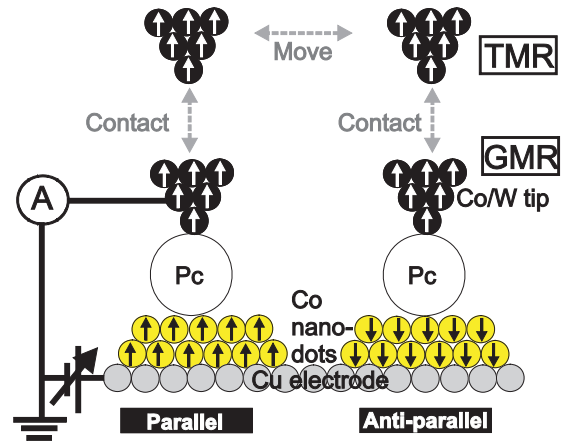


**Fig. 3.** (color online). (a) STM images of  $H_2Pc$  single molecules on Cu(111) substrate. An inset shows an atomically resolved STM image of the single  $H_2Pc$  molecule. (b)  $H_2Pc$  adsorbed on 0.2 ML Co on Cu(111). Triangulars denote bilayer Co nano magnets.

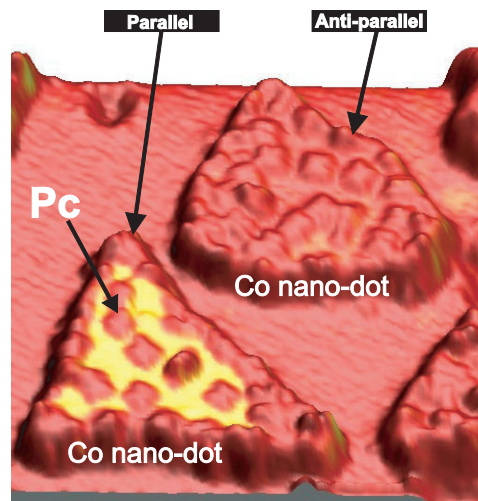
Fig. 3 (a) 挿入図は一つのフタロシアニン分子の原子分解能像である。ベンゼン環の四つの環と炭素原子が確認できる。本研究では、中心に金属イオンを含まないフタロシアニン分子 ( $H_2Pc$ ) を使用した。我々の身の回りで青色色素分子としてよく使われているのは、銅イオンを含んだものである。新幹線の青色やインク、最近では有機太陽電池にも広く使用されている。

単一分子を介するスピン伝導を測定するために、Fig. 4 のような測定系を作成した。磁性探針として Co/W 探針を使用した。試料として、清浄な Cu(111) 基板上にコバルトナノ磁石 (2 原子層厚さ (bilayer), 大きさ 10~20 nm) を形成した (Fig. 3 (b))。島の形状は下地の fcc-Cu(111) の対称性を反映して三角形となる。コバルトナノ磁石は面直磁気異方性を持ち、上向き磁化を持つ島と下向き磁化を持つ島がある。この島の上に単一分子を吸着する (Fig. 4)。上向きの Co 島上の単一分子に針を接触し伝導測定を行う。次に、下向きの島上の単一分子に針を接触し伝導測定を行う。これを繰り返す。(針の磁石の向きは変化していないことを確認しながら) Co/W 探針と Co 島磁石が平行か反平行かで伝導に差が出れば単一分子を介する伝導であってもスピン偏極 (= 磁気抵抗効果) を有することが確認できる (Fig. 4)。

しかし、Fig. 3 (b) の STM 形状像からではナノ磁石の向きはわからない。STM 磁気イメージングを行い Co ナノ磁石の向きを確認した。Fig. 5 は、分子を蒸着した後の Co ナノ磁石の表面の STM 形状像に磁気コントラストを重ねたものである。見てわかるように、Fig. 5 中の二つの三角形のナノ島の一方は明るく、他方は暗く見えている。明るい島の磁化は針磁化と平行、暗い島は反平行とわかった (なお、トンネル磁気抵抗比は -300 mV で 90% だったが、フェルミ準位近傍では 5% に減衰

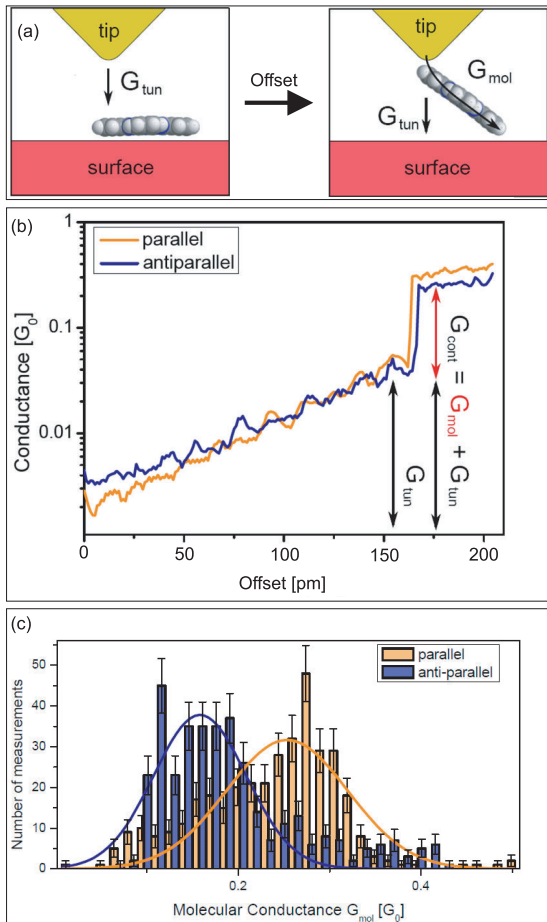


**Fig. 4.** (color online). Tunneling magnetoresistance and giant magneto-resistance measurements with STM setup. Here, we used bilayer Co nano-islands grown on Cu(111) substrate, in which magnetic anisotropy is perpendicular to surface. Black and white arrows indicate magnetic moments. Pc denotes a single phthalocyanine molecule.



**Fig. 5.** (color online). STM magnetic imaging of single  $H_2Pc$  molecules deposited on Co nano-islands with a triangular shape.

した)。Co ナノ磁石表面に単一フタロシアニン (Pc) 分子を吸着し、Fig. 6 (a) に示すように探針を分子に接近させながら伝導測定を行った。Fig. 6 (a) 左図のように、最初 (offset=0 pm) 針と分子は離れている。z ピエゾ素子に徐々に電圧を加えていくことで、探針先端を分子に数 pm 接近 (Offset を増加) させては伝導を測定することを繰り返した。Fig. 6 (b) に実際に測定した 1 曲線を示す。Offset=0~150 pm 程度までは、トンネル伝導であり指数関数的に伝導は増加する (Fig. 6 (b) 中、縦軸対数表示のため線形増加)。曲線上のノイズは、接



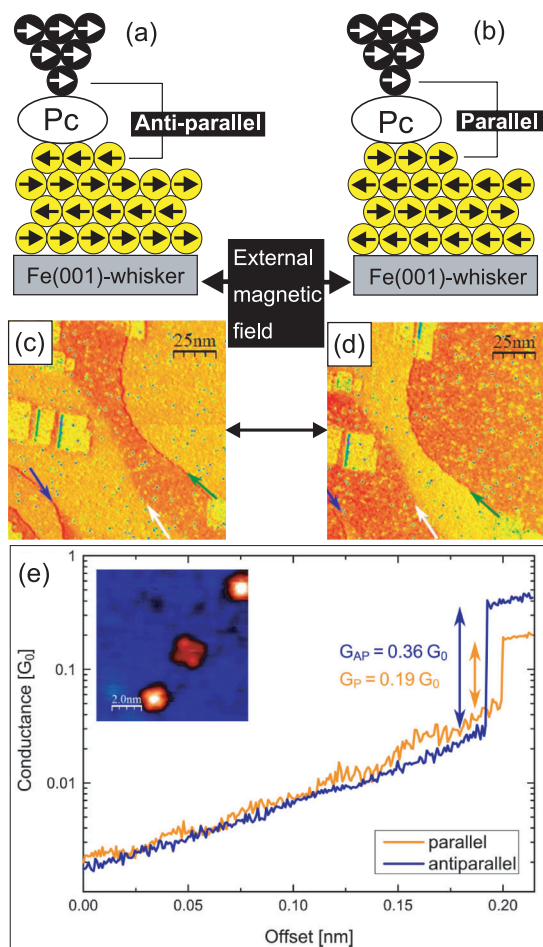
**Fig. 6.** (color online). (a) An STM tip contacts to H<sub>2</sub>Pc molecule. (b) Conductance measurements with an increase in the offset from the original tip position. “Parallel” and “antiparallel” indicate spin configuration between tip and Co nano-islands.  $G_0$  denotes quantum conductance of  $2e^2/h \sim 1/(12.9 \text{ k}\Omega)$ . (c) Histogram of spin-dependent conductance through single H<sub>2</sub>Pc molecules.

近させる際のピエゾ素子のドリフトにより生じる。針が最初の位置から 165 pm 程度接近した際、Fig. 6 (a) 右図のように分子の側鎖の一つがジャンプし探針先端に接触した。その結果、架橋が形成され、分子を介する伝導値が測定できた。この際の伝導値は、トンネル伝導成分 ( $G_{\text{tun}}$ ) と分子を介する伝導 ( $G_{\text{mol}}$ ) の和からなる。分子を介する伝導を得るため接触直前のトンネル伝導値 ( $G_{\text{tun}}$ ) を差し引いた。Fig. 6 (b) のように探針と Co ナノ磁石が平行な場合と反平行な場合で顕著な差が表れた<sup>6)</sup>。この伝導測定を繰り返し行った。結果を Fig. 6 (c) に示す。単一フタロシアニン分子を介する伝導に明らかなスピン依存性を確認できた。得られた伝導値から求めた磁気抵抗比は  $61 \pm 9\%$  である<sup>6)</sup>。また、驚くことに、[Co/H<sub>2</sub>Pc/Co] 接合の磁気抵抗比は、[Co/真空/

Co] 接合の磁気抵抗比 5% に比べて、約 1 桁上昇することがわかった。さらに、低い抵抗  $52 \text{ k}\Omega$  (高周波デバイスに適す) と、低い  $\text{resistance area product} = 70 \mu\Omega\mu\text{m}^2$  を持つ (高密度に適す) こともわかった。このようにして、[Co/H<sub>2</sub>Pc/Co] 接合において、初めて単一分子を介する電子スピン伝導が確認できた。

次に我々は異なる金属磁石を用いた場合に、どのような影響があるのか興味を持った。[Co/H<sub>2</sub>Pc/Co] 接合では単一分子を強磁性磁石で接合したが、今回は一方を反強磁性磁石とした。[Fe/H<sub>2</sub>Pc/Mn] 接合をスピン偏極 STM を用いて作成した。Fe/W 探針を使用した<sup>4,10)</sup>。試料側のナノ磁石として Mn(001) 超薄膜を使用した<sup>4,11)</sup>。Fig. 7 に結果を示す。Fig. 7 (a, b) が測定系の断面モデルである。Fe(001) ウィスカ単結晶<sup>12)</sup> 上への超高真空蒸着により Mn(001) 膜を作成した<sup>4,11)</sup>。Mn 膜は一原子層ごとに反強磁性結合している。また、Fe/W 探針と Mn 膜とも面内磁気異方性を持つ。Fe(001) は軟磁性体であり弱磁場で磁化反転できる。そのため、同一の単一分子を用いて磁気抵抗測定が可能である。Fig. 7 (c, d) は、この Mn 膜表面の磁気像である。明暗の磁気コントラストから、180 度反転磁区が数十 nm ごとにあることが確認できる<sup>4,13,14)</sup>。Fig. 7 (c) と同じ場所で磁場をかけると磁気コントラスト：明→暗→明は、Fig. 7 (d) のように暗→明→暗と反転することが確認できる。輝点のように見える粒々が単一フタロシアニン分子 (H<sub>2</sub>Pc) である。単一分子に Fe/W 探針をゆっくり近づけ接触させ伝導を測定した。Fig. 7 (e) に結果を示す。Offset = 0.00 nm から針を徐々に分子へ接近させていく。約 0.18 ~ 0.20 nm で探針に分子がジャンプして Fig. 7 (a, b) のような架橋を作る。その瞬間、伝導は大きく増す。一度くっつくと伝導は offset 変化に対してほぼ一定となる。ここでは  $G_{\text{AP}} = 0.36 G_0$ 、 $G_{\text{P}} = 0.19 G_0$  である。注目すべきことは、[Fe/H<sub>2</sub>Pc/Mn] 接合では Fig. 7 (a) の反平行のときの方が伝導は高い。これは [Co/H<sub>2</sub>Pc/Co] 接合の場合と逆である。つまり、[Fe/H<sub>2</sub>Pc/Mn] 接合では負の巨大磁気抵抗比 -50% を得た。

本研究で我々は、スピン偏極 STM 技術を駆使して、[Co/H<sub>2</sub>Pc/Co] と [Fe/H<sub>2</sub>Pc/Mn] の単一分子磁気接合を作成し、電子スピン伝導測定を行った。その結果、[Co/H<sub>2</sub>Pc/Co] 接合は +60%、[Fe/H<sub>2</sub>Pc/Mn] 接合は -50% の磁気抵抗比を有することが分かった<sup>6,7)</sup>。単一分子であってもスピントロニクスデバイスの磁気材料として有効であることを実証した。[Co/H<sub>2</sub>Pc/Co] 接合ではコバルトの少数スピンバンドが、また [Fe/H<sub>2</sub>Pc/Mn] 接合ではマンガンの多数スピンバンドが、それぞれ単一分子の LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 状態



**Fig. 7.** (color online). (a, b) Models of cross section views of the Fe/W-tip/ $H_2Pc$  single molecule/Mn(001) film junction in cases of (a) parallel and (b) anti-parallel couplings. (c, d) show magnetic images of Mn(001) surfaces. Arrows indicate magnetic domain boundaries. Small dots are  $H_2Pc$  single molecules. With an application of magnetic field we could switch the magnetization vector of the Mn(001) film. (e) Conductance measurements through the Fe/ $H_2Pc$ /Mn(001) junction in cases of parallel (grey line) and anti-parallel (black line) couplings.

と結合したために極性が反転したと考えられる。

#### 4. お わ り に

情報社会を支える磁気情報記憶素子の高機能化・省エネ化・省資源化を果たすために、素子の微細化は非常に有効な手段である。1~10 nm サイズのナノ物質は、そのユニークな対称性から新たな磁気特性を示すため、高分解能の顕微鏡観察と電気・磁気特性測定を同時に行う必要がある。我々は原子分解能を有し同時に磁気情報を読み取れるスピン偏極 STM を用いてこれを解明した。特に本研究では、軽元素から合成できる単一有機分子を利用して世界最小の磁気抵抗素子の開発を行った。単一

フタロシアニン分子 ( $H_2Pc$ ) を介する磁気接合を作成し磁気抵抗を測定した。その結果 [Co ナノ磁石/単一フタロシアニン分子/Co ナノ磁石] 接合は +60%, [Fe ナノ磁石/単一フタロシアニン分子/Mn ナノ磁石] は -50% の巨大磁気抵抗を示した。単一分子が新たな磁気材料として有効であることを実証した。

#### 謝 辞

本研究実験は、ともに切磋琢磨したポストドクの Stefan Schmaus 博士, Yasmine Nahas 博士, そして Wulf Wulfhekel 教授のサポートなくして成しえなかった。

本研究を実施するにあたり援助頂いた以下の助成に対して心より感謝申し上げます: JSPS 科研費 22810005, 23681018, 科学技術振興調整費-若手研究者の自立的な研究環境整備促進費, 千葉大学グローバル COE 「有機エレクトロニクス高度化スクール」, 山田科学振興財団, 旭硝子財団, 島津科学技術振興財団, 双葉電子記念財団, 中島記念国際交流財団, 中部電気利用基礎研究振興財団, 小澤・吉川記念エレクトロニクス研究助成基金, 野口遵研究助成金, 池谷科学技術振興財団, 新化学発展協会, 富山文化財団, Alexander von Humboldt 財団, CNCISIS-UEFISCSU, DFG (SFB762), DFG (WU349/8-1), DFG (ER340/4-1)。

#### 文 献

- 1) 応用物理 **79**, 689 (2010).
- 2) R. Wiesendanger : Reviews of Modern Physics **81**, 1495 (2009).
- 3) 山田豊和: “磁気イメージングハンドブック” (共立出版, 2010).
- 4) T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, G.M.M. Heijnen, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Phys. Rev. Lett. **90**, 056803 (2003).
- 5) T. Balashov, T. Schuh, A.F. Takacs, A. Ernst, S. Ostanin, J. Henk, I. Mertig, P. Bruno, T. Miyamachi, S. Suga and W. Wulfhekel : Phys. Rev. Lett. **102**, 257203 (2009).
- 6) S. Schmaus, A. Bagrets, Y. Nahas, T.K. Yamada, A. Bork, F. Evers and W. Wulfhekel : Nat. Nanotechnol. **6**, 185 (2011).
- 7) A. Bagrets, S. Schmaus, A. Jaafar, D. Kramczynski, T.K. Yamada, M. Alouani, W. Wulfhekel and F. Evers : Nano Letters **12**, 5131 (2012).
- 8) T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, F. Scheurer, G. Rogez, T.K. Yamada, P. Phresser, E. Beaurepaire and W. Wulfhekel : Nat. Commun. **3**, 938 (2012).
- 9) L. Gerhard, T.K. Yamada, T. Balashov, A.F. Takacs, M. Daena, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig and W. Wulfhekel : Nat. Nanotechnol. **5**, 792 (2010).
- 10) T. Irisawa, T.K. Yamada and T. Mizoguchi : New Journal

- of Physics **11**, 113031 (2009).
- 11) T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Surf. Sci. **516**, 179 (2002).
  - 12) M.M.J. Bischoff, T.K. Yamada, C.M. Fang, R.A. de Groot and H. van Kempen : Phys. Rev. B **68**, 045422 (2003).
  - 13) T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, G.M.M. Heijnen, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Jpn. J. Appl. Phys. **42** 4688 (2003).
  - 14) T.K. Yamada, M.M.J. Bischoff, T. Mizoguchi and H. van Kempen : Appl. Phys. Lett. **82**, 1437 (2003).