JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	強磁性体から有機分子へのスピン注入による有機スピントランジスタに関する研究
Author(s)	仕幸，英治
Citation	科学研究費補助金研究成果報告書：1-6
Issue Date	2009-05-19
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/8468
Rights	
Description	研究種目：若手研究（B），研究期間：2007～2008，課題番号：19760005，研究者番号：90377440，研究分野：工学，科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物性・結晶工学

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成２１年５月１９日現在

研究種目：若手研究（Ｂ）
研究期間：2007～2008
課題番号：19760005
研究課題名（和文）　強磁性体から有機分子へのスピン注入による有機スピントランジスタに関する研究
研究課題名（英文）　Research for organic spin-transistors due to the spin injection from a ferromagnet into organic molecules

研究代表者
仕幸　英治　（SHIKOH EIJI）
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教
研究者番号：90377440

研究成果の概要：環境資源問題の観点から有機分子材料を用いたスピントロニクスが非常に注目されている。本研究では有機分子材料とスピン注入源である強磁性体との界面状態を制御しやすい平面型構造素子を用い、強磁性体／有機分子／強磁性体接合の磁気抵抗効果を測定し、分子材料のスピン依存伝導特性を評価した。その結果、$Ni_{80}Fe_{20}/Mq_3(M = Al, Ga)/Ni_{80}Fe_{20}$ 接合から、$Ni_{80}Fe_{20}$ 電極の局所的な磁化状態に起因する磁気抵抗効果の観測に成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
２００７年度	2,500,000	0	2,500,000
２００８年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総　計	3,400,000	270,000	3,670,000

研究分野：工学
科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎　・　応用物性・結晶工学
キーワード：　スピンエレクトロニクス、強磁性体、有機半導体、スピン注入、磁気抵抗効果

１．研究開始当初の背景

電子の電荷とスピンの２つの自由度を積極的に利用し，それを応用へと結びつけるスピントロニクス分野が非常に注目されている．それまでのスピントロニクス分野では無機材料を中心とした基礎研究および応用研究が行なわれているが，一方で環境問題や資源問題への配慮から，有機分子材料を用いた研究が注目されている．炭素等の比較的軽い元素で構成される有機分子材料は，無機材料に比べて一般にスピン軌道相互作用が弱いので，長いスピン緩和時間すなわち，長いスピン拡散長を有すると考えられる．要するにスピン輸送の点において良いポテンシャルを持っている．一方，有機分子自身からのスピン機能の創出が期待されている．一般的な有機分子一つのサイズは数ナノメートルから数十ナノメートルであり，また，有機分子は分子一つでも発光等の機能を有する．すなわち有機分子は究極のナノテクノロジー材料と考えることができる．将来的には，例えば，一分子単位で有機分子にスピン偏極電荷を注入し，スピン機能を創出することができれば，無機材料のみを用いたスピントロニクスとは質の異なるスピントロニクスデバイスの構築が期待できる．

本分野ではフラーレン C_{60} のような炭素だけから構成される分子や，発光性分子 *tris*-(8-hydroxyquinolinato)-Aluminum (Alq_3)等が用いられてきた．この分野にはどの分子を用いた場合にも共通する課題がある．例として「強磁性体／有機分子／強磁性体」接合を挙げ，強磁性体からのスピン注入によるスピン機能創出を考える．課題は 3 つに分けられ，それぞれ，1)強磁性体電極から有機分子材料へのスピン注入機構の解明，2)有機分子内および分子間のスピン輸送機構の解明そして，3)有機分子からのスピン機能の創出である．各課題はスピン注入の対象が無機材料の場合にも成立するが，用いる有機分子によっては，それぞれの課題が無機材料の場合以上に重要になる．研究例として 大阪大学の鈴木グループらは、課題 1)のために C_{60} を用いて，有機分子／強磁性金属界面制御と特性評価の研究を報告した．一方，発光性分子 Alq_3 を用いた例には,課題 1)の有機分子／強磁性金属界面に関する研究だけではなく，課題 2)のスピン輸送の研究そして，課題 3)の注入されたスピンと分子の機能を結び付けて，スピン機能の創出を目指した研究がある．Alq_3 は有機 EL 素子の発光層あるいは，電子輸送層の材料としてよく知られており，その発光特性とスピン注入を結びつける研究が行なわれている．例えば，再結合励起子の生成確率制御による素子の発光効率向上を目指した研究や，円偏光生成の研究が行なわれてきた．

本分野のそれまでの研究は，試料構造の観点において 2 つに分けられる．一つは有機 EL 素子のように基板上に各材料を積層して，上下の電極で有機分子を挟む構造すなわち，積層型構造であり，もう一つは基板上に正負の両電極を作りこみ，その間に有機分子を配置する構造すなわち，平面型構造である．積層型構造のメリットは膜厚制御が容易なことである．デメリットは一般に有機分子層表面は凹凸が激しく，上部電極との間に平坦な界面を形成しにくいこと，さらに上部電極を形成する際に，その電極材料が有機分子層に侵入しやすいことが挙げられる．このデメリットは無機材料ではさほど問題にはならなかったが，有機分子材料はやわらかく，そして，融点が低いため，この界面状態制御は難しい．この界面状態の悪化は有機分子層へのスピン注入効率の低下を招く．他方，平面型構造では電極間距離を容易には狭められないが，両電極を先に形成することにより，有機分子／強磁性体界面を積層型よりも平坦に作ることができるため，スピン注入効率の低下を抑えられる．有機 EL 素子を利用する研究の場合には積層型構造を取らざるを得ないが，課題 1)や 2)の解明には、平面型構造が適している．

２．研究の目的

これまで研究代表者は有機 EL 素子を使った研究，すなわち積層型構造素子による研究を行ない，円偏光の創出を行なってきた．しかしながら観測された円偏光度は極めて小さかった．その理由として，材料の適正化問題（例えば，円偏光を生成しやすい分子材料が他に存在する）だけでなく，前述のデメリット等により，スピン注入効率が低下していることが考えられた．そこで平面型構造素子を用いて，スピン注入機構やスピン輸送機構の解明を行なうことを目的とした．

３．研究の方法

本研究では平面型構造の「強磁性体／有機分子／強磁性体」接合を作製し，その磁気抵抗(MR)特性を評価することにより，本分野の課題の解明を目指した．Fig. 1 に試料構造を示す．強磁性体にはフェルミ面のスピン分極率が大きく,比較的酸化しにくい $Ni_{80}Fe_{20}$ を，有機分子にはこれまでの有機 EL 素子を使った研究において発光層材料として用いていた Alq_3 および，Alq_3 と比べて中心金属が違うだけでほぼ同じ分子構造を有する Gaq_3 を使用した．両 $Ni_{80}Fe_{20}$ 電極の形状は互いに保磁力差をつけるために，図に示す大きさおよび形状に設計した．磁場を電極の長手方向に印加した際，細いほうの電極が単磁区構造をとり，磁化反転が困難になるため保磁力が大きくなる．その結果，両電極間に保磁力差がつく．ただし，この大きさでは電気伝導の測定が困難なので，非磁性体 Al を用いて $Ni_{80}Fe_{20}$

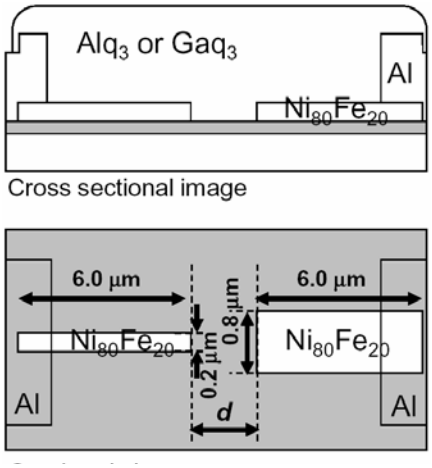

Fig. 1. Schematic illustration of the sample structure in this study. Distance between $Ni_{80}Fe_{20}$ electrodes, *d*, was designed at from several tens of nanometers to several hundreds of nanometers because of spin diffusion length in thin molecular films.

電極部分に連結した．電極間距離 dは，報告されていた Alq_3 薄膜のスピン拡散長を考慮して，数十 nm から数百 nm 程度に設計した．

試料の作製手順を以下に示す．まず電極の $Ni_{80}Fe_{20}$ 部分を作製するために，熱酸化膜（膜厚 400 nm）付きシリコン基板上に電子線リソグラフィ（Elionix, ELS-3700）により電極形状をパターンニングした．その上に $Ni_{80}Fe_{20}$ を電子ビーム蒸着により 40 nm 堆積させ（$<4\times10^{-4}$ Pa, 0.04 nm/s），その後，レジストを除去することにより $Ni_{80}Fe_{20}$ 部分を形成した．次に電極の Al 部分を作製するために，フォトリソグラフィ（KarlSuss, MJB3）を用いてパターンニングした．その上に Al を，電子ビーム蒸着を用いて 100 nm 堆積させ（$<4\times10^{-4}$ Pa, 0.10 nm/s），その後，レジストを剥離することにより Al 部分を形成した（Fig. 2 はこの時点での走査型電子顕微鏡による試料表面像）．最後に有機分子 Alq_3 もしくは Gaq_3 を抵抗加熱蒸着により 150 nm 堆積させた（$<4\times10^{-4}$ Pa, 0.20 nm/s）．基板温度は，どの蒸着過程においても-2° C に保たれた．尚，比較のために $Ni_{80}Fe_{20}$ 部分を非磁性体 Au とした試料についても作製した．Au は DC スパッタリング法(Elionix: ESC-101)で成膜した（0.06 nm/s）．

試料の磁気特性評価には SQUID 磁束計を用いた．MR 特性はクライオスタットを用いた真空中において，AC レジスタンスブリッジ（Picowatt, AVS-47）による交流法にて評価した（励起電圧， 3 mV．周波数，15 Hz）．

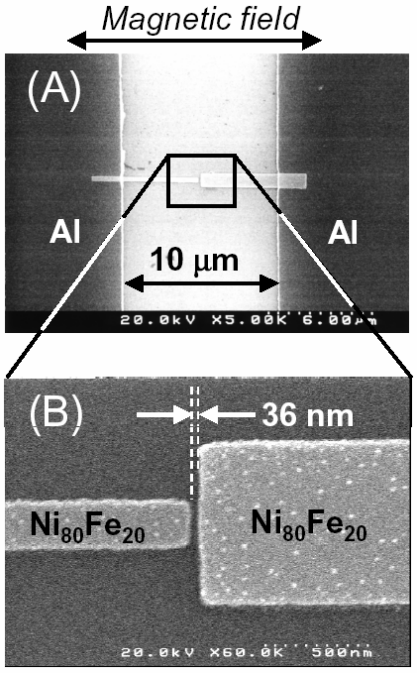

Fig. 2. Scanning electron microscope images of a junction before the Alq_3 or Gaq_3 evaporation.

４．研究成果

$Ni_{80}Fe_{20}$ 電極の磁気特性を調べるために，電極の $Ni_{80}Fe_{20}$ 部分のみ 2 万対を同一基板上に作製した．Fig. 3 に，その試料の温度 300 K における磁化曲線を示す．印加磁場方向は電極の長手方向である．磁化過程は両電極が互いに異なる保磁力（およそ 10 Oe 未満および，50 Oe 未満）を有することを反映した．また，100 Oe 以上の保磁力を有する成分も観測されているが，それは $Ni_{80}Fe_{20}$ の複雑な磁区構造による磁化過程を反映していた．MR の測定において，それらの磁化過程に対応した MR 特性が観測されれば，すなわち両電極の磁化過程を反映した MR 効果が得られれば，その起源はスピン注入効果とみなせる．

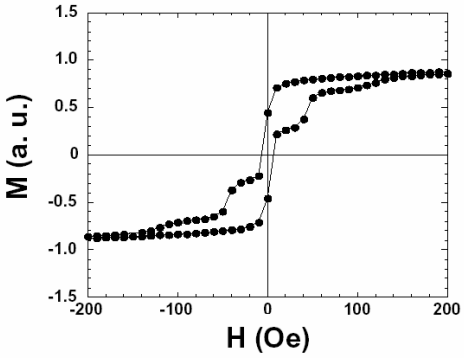

Fig. 3. Magnetization curve of 20,000 pairs of $Ni_{80}Fe_{20}$ electrodes at 300 K, when an external magnetic field is applied in the longitudinal direction of the electrodes.

Fig. 4 に有機分子が Alq_3 で電極間距離 d が 36 nm および 106 nm の接合の，温度 300 K における MR 特性を示す．この図では MR の基準を磁場 200 Oe における抵抗値とし，その値からの変化率を MR 比として定義した．残念ながら Fig. 3 の磁化過程を反映した MR 効果は得られなかった．しかしながら，d = 36 nm の試料からは抵抗変化が観測された．また，その抵抗の振る舞いは以下のように特徴的であった．磁場を正の側から負の側へ掃引する時，磁場がゼロになる前に抵抗が一旦大きくなり，その後，小さくなった．反対に磁場を負から正の側に掃引した際も同様であった．この振る舞いの起源については後述する．

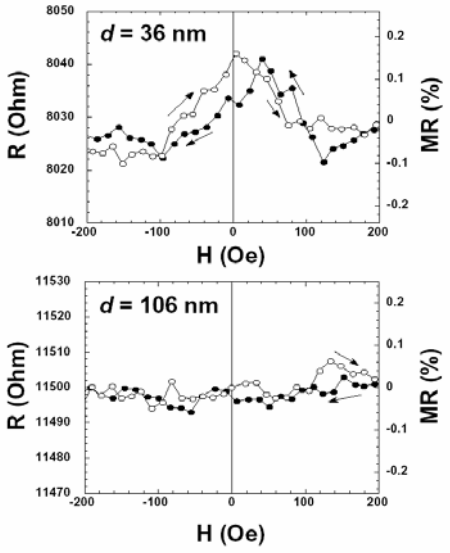

Fig. 4. Magnetoresistance properties of an Alq_3 device with d = 36 nm and of that with d = 106 nm, at 300 K.

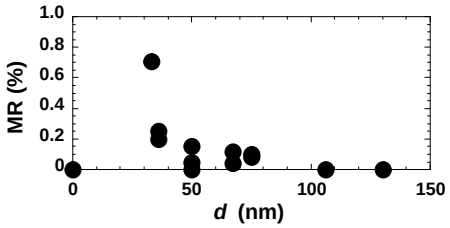

Fig. 5. d dependence of magnetoresistance ratio at 300 K, when an external magnetic field is 200 Oe.

Fig. 5 に 200 Oe における MR 比の d 依存性を示す．この図では MR の基準を磁場 0 Oe における抵抗値とし，その値からの変化率を MR 比として定義した．有機分子は Alq_3 である。d が 33 nm から 75 nm の試料では MR が観測され，d が大きくなるほど MR 比は小さくなった．念のため，Alq_3 を成膜する前の試料の MR 測定を試みたが，抵抗が大きすぎて測定することができなかった．つまり，電極同士が接触している可能性は否定された．同時に，スピンが電極間をトンネル過程で伝導する可能性すなわち，スピン依存トンネルである可能性も否定された．一方，現状の測定系では素子に流れる電流と素子への印加磁場の方向は平行なので，もし観測されている MR が $Ni_{80}Fe_{20}$ 電極自身の異方性磁気抵抗効果（AMR）に起因するのであれば，通常，素子抵抗は印加磁場の増加に伴って大きくなる．しかしながら実際には印加磁場の増加に伴って抵抗は小さくなった（Fig. 4 の d = 36 nm の図）．このことは，観測された MR の起源として，$Ni_{80}Fe_{20}$ 電極自体の AMR は支配的ではないことを意味した．

そこで，観測された MR 効果の起源を調べるために，以下の実験を行なった．まず，Alq_3 分子自身からの MR 効果の可能性を考え，電極を非磁性体 Au に変更した試料を作製し，その MR 特性を評価した．Fig. 6 に $Ni_{80}Fe_{20}$

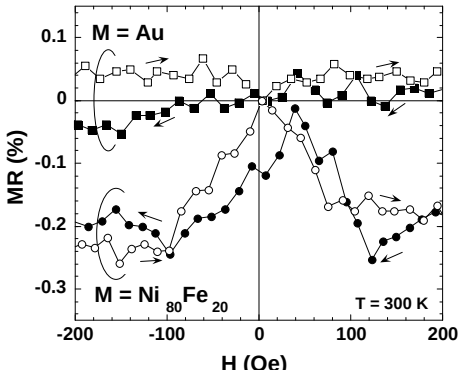

Fig. 6. Magnetoresistance properties of an Alq_3 device with $Ni_{80}Fe_{20}$ electrodes and of that with Au electrodes, at 300 K.

電極試料および，Au 電極試料の 300 K における MR 特性を示す．有機分子はどちらも Alq_3 である．d はどちらも 36 nm である．Au 電極試料からは，熱揺らぎの影響を除いて，抵抗変化は観測されなかった．つまり $Ni_{80}Fe_{20}$ 電極試料から観測された MR の起源は，Alq_3 分子自身の MR 効果では説明できなかった．

次に Alq_3／$Ni_{80}Fe_{20}$ 界面での磁気特性からの影響を調べた．Alq_3／$Ni_{80}Fe_{20}$ 間にトンネルバリア層（Al_2O_3 層）を導入し，界面のエネルギーバンドミスマッチの解消によるスピン注入効率の向上により，MR 比の向上を期待した．結果は期待とは逆になり，300 K では MR を観測できなかった．しかしながら，同じ試料を 100 K 程度まで冷却すると MR を観測できた．この実験結果は Alq_3／$Ni_{80}Fe_{20}$ 界面の局

所的な磁気特性が MR に影響することを示しただけでなく,外的要因の一つである $Ni_{80}Fe_{20}$ 電極の磁極からの漏洩磁場による影響は無視できることも示した．尚、各素子に対して基板裏面よりゲート電圧を印加したが，その効果は観測されなかった．

最後に，有機分子として，Alq_3 と分子構造は類似しているものの，重原子効果でスピン軌道相互作用が大きいと考えられる Gaq_3 を用いた結果と比較する．Fig. 7 に Alq_3 を用いた試料と，Gaq_3 を用いた試料に対する 300 K での MR 特性を示す．d は 75 nm である．両試料から MR が観測された．このことは，観測された MR がもしもスピン注入に起因したのであれば，分子中の金属はスピン散乱を引き起こさないことを意味した．

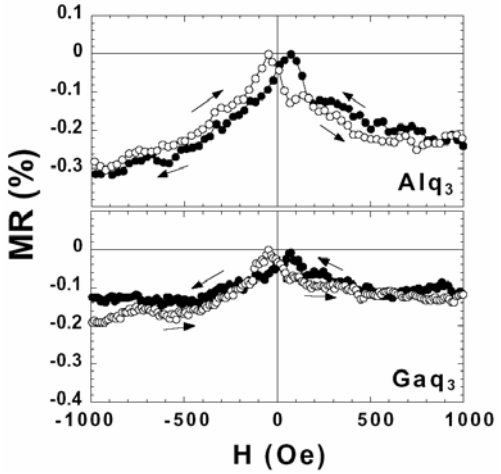

Fig. 7. Magnetoresistance properties of a device with Alq_3 and of that with Gaq_3, at 300 K.

以上の結果を考察する．本研究の素子作製方法では電極の Al 部分を形成するためにフォトリソグラフィを用いるため，試料基板洗浄時にウェットプロセスが入る．そのため $Ni_{80}Fe_{20}$ 表面の酸化を防ぐことはできない．結果として $Ni_{80}Fe_{20}$ 表面では Ni や Fe の酸化物を形成し，局所的に反強磁性体が存在すると推察する．そのため外部磁場が弱い場合には反強磁性的交換相互作用が支配的になり，局所的には $Ni_{80}Fe_{20}$ の保磁力変化が生じる．結果として電極は複雑な磁化過程を形成すると考えられた．つまり観測された MR においては，Alq_3／$Ni_{80}Fe_{20}$ 界面での $Ni_{80}Fe_{20}$ 表面の局所的な磁化状態に起因する MR 効果が支配的と考えられた．ただし，電極の磁化過程を明確には反映していないので，現段階ではスピン注入効果と呼ぶことは難しい．$Ni_{80}Fe_{20}$ 表面の酸化を緩和するための解決策として，有機分子の成膜前の試料に対し，Ar イオン等で物理的にエッチングすることにより，清浄な表面を露出させることは有効な手段である．また，$Ni_{80}Fe_{20}$ を磁場中熱処理することも有効である．一方，測定方法の改善も必要かもしれない．一般にキャリア密度の小さい有機分子材料にとって電極間距離が長いことは，以下の理由により，輸送中のスピンの散乱につながる．キャリア密度が小さいことは，キャリア同士の散乱が減ることにはなるものの，同時にキャリアの移動速度が低くなるので，電極間距離が一定であれば，その通過時間はキャリア密度が大きな分子に比べて長くなる．その間，分子の骨格（もし結晶を組むのであれば格子）や，微結晶の境界等で散乱されやすくなる．その結果，スピン輸送効率が低下する．Alq_3 薄膜の電子移動度は非常に小さく（1×10^6 V/cm にて，約 10^{-5} cm^2/Vs），電極間印加電圧（本研究で用いた測定系での印加可能最大電圧は 3 mV）から見積もられる電子速度ではスピンが拡散しやすい．以上より、有機分子スピントロニクス研究として、より大きな駆動電圧を印加し，より高速のキャリアを使った研究も注目される．また，ゲート電圧印加の効果の観測には，より大きなキャリア密度を有する有機分子の使用が適切である，と考察した．

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計１件）

① 仕幸英治，有機スピントロニクスにおける有機分子／強磁性金属界面の制御，Journal of the Vacuum Society of Japan, 51 巻，589-593，2008，査読有

〔学会発表〕（計６件）

① 仕幸英治，有機分子へのスピン偏極キャリア注入と円偏光発光(依頼公演)，電力中央研究所材料科学研究所先端機能材料若手ワークショップ，2008.7.18，狛江

② 仕幸英治，$Ni_{80}Fe_{20}$/Alq_3/$Ni_{80}Fe_{20}$ 接合および$Ni_{80}Fe_{20}$/Gaq_3/$Ni_{80}Fe_{20}$接合の磁気抵抗効果，第 55 回応用物理学関係連合講演会，2008.3.28，船橋

③ 仕幸英治，有機スピントロニクスにおける有機物／強磁性金属界面の制御(依頼公演)，平成 19 年度日本真空協会 12 月仙台研究例会，2007.12.13，仙台

④ Eiji Shikoh, Magnetoresistance effect of $Ni_{80}Fe_{20}/Alq_3/Ni_{80}Fe_{20}$ junction using planer-type devices , 1st workshop on Spintronic Effects in Organic Semiconductors, 2007.9.10, Bologna (in Italy)

⑤ 仕幸英治, 平面型構造を用いた $Ni_{80}Fe_{20}/Alq_3/Ni_{80}Fe_{20}$接合の磁気抵抗効果, 第68回応用物理学会学術講演会, 2007.9.4, 札幌

⑥ 仕幸英治, 有機分子材料を用いたスピントロニクスの展開(依頼公演), 電力中央研究所材料科学研究所ワークショップ, 2007.5.18, 狛江

６．研究組織

(1)研究代表者

仕幸　英治 (SHIKOH EIJI)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：90377440

(2)研究分担者

（該当なし）

(3)連携研究者

（該当なし）