

平成30年 5月31日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05420

研究課題名(和文) 結晶性分子薄膜におけるラジカルスピンドYNAMIXの研究

研究課題名(英文) Spin-dynamics in crystalline molecular films

研究代表者

三輪 真嗣 (Miwa, Shinji)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20609698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,900,000円

研究成果の概要(和文)：これまでのスピントロニクス研究で用いられてきた微細加工されたナノ磁性体に代わるスピン媒体として、結晶性分子薄膜のラジカルスピンに着目した。得られた成果は主に次の2点である。1つめの成果は「分子を用いた高品質素子の作製研究」であり、フタロシアニン分子と単結晶Fe/MgO接合のハイブリッドデバイスの作製に成功した。2つめの成果は「分子スピンの電気的検出及び制御に関する研究」であり、Feフタロシアニン分子とPtを有するデバイスにおいてラジカルスピンの電気的検出に成功し、原理的に電気的制御が可能であることを示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：We focus on radical spins in crystalline molecular films instead of micro-fabricated nanomagnets. We obtained the following two results. Firstly, we have succeeded in fabricating devices consisting of phthalocyanine molecules and single-crystal Fe/MgO junctions. Secondly, we have succeeded in detecting radical spins in Pt/Fe-phthalocyanine devices and also obtaining results which indicates that it is feasible to conduct electrical detection of the radical spins.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：フタロシアニン 磁気トンネル接合

### 1. 研究開始当初の背景

電子の電荷と同時にスピンの自由度を利用するスピントロニクスには大きな期待が寄せられている。具体的には厚さ数ナノメートルの磁性層を積層して作られる磁気抵抗素子を用いたセンサーが既に応用され、トンネル磁気抵抗素子<sup>①</sup>を利用した不揮発メモリ開発も精力的に行われている。

提案者はこれに対し、トンネル磁気抵抗素子の高周波応答に着目し、高周波スピントロニクスの研究を行ってきた<sup>②</sup>。磁気抵抗素子に高周波電流を印加すると、スピントルクにより磁気セルの磁気共鳴を誘起できる。そして磁気セルの共鳴周波数において素子はマイクロ波の検波作用を示す(スピントルクダイオード効果)。提案者は本素子の高性能化を行い従来比 30 倍、半導体ダイオードのマイクロ波検波感度の 3 倍である 12000 mV/mW を実証した。更に対象となる系が小さいほど、このスピントルクダイオード効果によるスピン検出の感度及び信号雑音比が向上することを見出している。これは磁気抵抗素子の高周波素子応用の可能性を示すのみならず、微小磁性体における高感度な電气的スピン検出が可能であることを実証し、新たな物性研究の可能性をも拓いた。これらの成果はナノ磁性体の精密なスピン制御技術発達の賜物であり、提案者の基盤技術である磁性薄膜の結晶成長技術により可能となった。

上述の素子では微細加工されたナノ磁性体を用いる。従って素子サイズの下限は 10 ナノメートル程度である。しかし、大きさ 10 ナノメートルの磁性体には 1 万個以上のスピンが存在する。従って今以上の少数スピン系小型素子の開拓余地がある。そのためには次の要件を満たす材料系の開発が必要である。

- (a) 室温で制御された少数スピンを担う
- (b) スピンの電气的制御・検出が可能
- (c) 集積化可能

既に研究されている系では量子ドットやダイヤモンド NV センター等の格子欠陥等がある。しかし、量子ドットには極低温動作、NV センターには集積化および電气的な制御が困難というデメリットが伴う。そこで有望なのが磁性分子のラジカルスピンである。近年、フタロシアニン等の磁性分子におけるスピン物性が注目されており、室温でのマイクロ秒超えるスピン位相緩和時間<sup>③</sup>や外場によるスピン方向の制御<sup>④</sup>が報告されている。従って分子のラジカルスピンの電气的に制御できれば前述の条件を満たす優れたスピン源になる。

これまでに走査型プローブ顕微鏡やブレイクジャンクションを用いた分子スピンの研究が行われてきた。プローブ顕微鏡では磁性分子の近藤効果やスピン波励起<sup>④</sup>、細線のブレイクジャンクション法では核スピン状態の電气的検出<sup>⑤</sup>が報告されている。しかし、これらの系では高周波技術が適用困難であり、ラジカルスピンを高周波スピントルクや

電圧トルクで電气的にコヒーレント制御するのは不可能である。従って、金属スピントロニクスで成功を収めた高品質な接合を用いたアプローチが必要である。

### 2. 研究の目的

本研究ではより微細かつ少数スピンを精密制御可能な材料系として、フタロシアニン等のラジカルスピンを含有する常磁性分子に着目する。具体的には申請者が培ってきた基盤技術である結晶成長技術及び高周波スピントロニクスの評価手法を用いて、単結晶常磁性分子におけるラジカルスピンの電气的な検出および制御を行う。これにより可逆反応演算による超低エネルギー演算素子及び集積量子情報素子の基礎確立、そして化学など他分野への寄与をも期待できるラジカルスピントロニクスの創成を目指す。

### 3. 研究の方法

接合を用いた分子スピン素子の研究は非磁性分子へのスピン注入等で着目されているものの、金属材料のそれと比べると進捗は極めて乏しい。その理由は一重に高品質な素子の作りこみが行われていないためである。金属材料系では良質な単結晶素子の開発、具体的には酸化マグネシウム単結晶バリアを用いた磁気抵抗素子の開発がその後のブレイクスルーを生んだ<sup>①</sup>。分子スピンの研究においても、分子素子の高品質化が研究の進展に直結することが期待できる。

そこで提案者はこれまでに培ってきた分子線エピタキシー法による磁性薄膜結晶成長及び微細加工技術を応用し、高品質な単結晶磁性分子素子の作製を行う。そして分子のラジカルスピン物性を評価し、ラジカルスピンの電气的な制御手法の確立と最適な材料設計の明確化を行う。

### 4. 研究成果

本報告書では研究の主要成果である次の 2 点について報告する。1 つ目は「分子を用いた高品質素子の作製」、2 つ目は「分子スピンの電气的検出及び制御」である。

#### (1) 分子を用いた高品質素子の作製

本項目ではこれまでに作製不可能と考えられていた金属と分子のヘテロエピタキシャル膜について報告する。

分子スピンの研究を行うために必要な良質な分子接合を用意するため、我々は Fe/MgO 単結晶トンネル接合に分子を組み合わせた新規ハイブリッドデバイスの作製を試みた。まず単結晶 Fe(001) 上へのコバルトフタロシアニン (CoPc) の結晶成長を精査した。図 1 は Fe 上への CoPc の結晶成長を反射高速電子線回折 (RHEED) 法により調べた実験結果である。

図 1(a) に示すように多層膜は NaCl 構造の単結晶 MgO(001) 基板に超高真空中で MgO と Fe を電子線蒸着法で堆積させることにより

作製した。最初の MgO(5 nm)蒸着前に MgO 基板を 800°C10 分でアニールし、Fe(30 nm)は蒸着後に 350°C30 分でポストアニールを行った。この結果として図 1(b)に示すように Fe の表面は非常に鮮明な RHEED 像が得られ、比較的平らな単結晶表面が用意できていることがわかる。

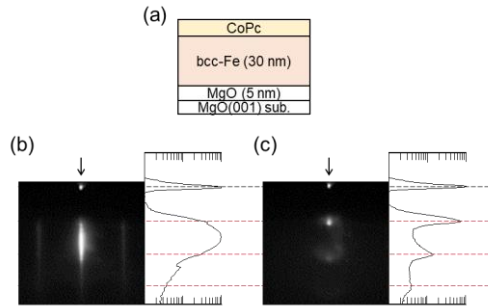


図1 Fe上のCoPcの成長実験結果 (a)膜設計 (b)FeのRHEED像 (c) Fe/CoPc (3.5 nm)のRHEED像

次にこの Fe 上に CoPc を蒸着した。蒸着はアルミナのルツボに CoPc 粉末を入れ、W 線の抵抗加熱による真空蒸着で行った。図 1(c)は CoPc を 3.5nm 堆積させたときの表面を RHEED 法で観測した結果である。3.5nm は CoPc10 分子層程度に相当する。まず図の黒点線は入射電子線なので膜の特性とは無関係である。次に赤点線はそれぞれ CoPc が平らに積まれているときの干渉に相当する。従って図 1(c)から CoPc は layer-by-layer-like に成長していることがわかる。

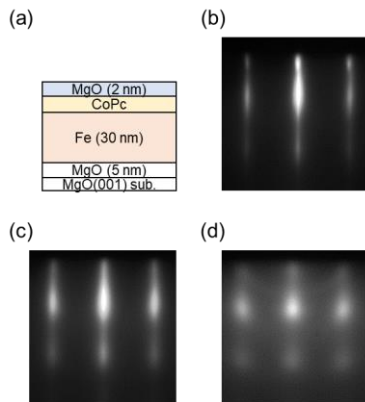


図2 CoPc上のMgOの成長実験結果 (a)膜設計 (b)Fe上のMgO-RHEED像 (c) Fe/CoPc (0.35 nm) 上のMgO-RHEED像 (d) Fe/CoPc (0.70 nm) 上のMgO-RHEED像

次のこの Fe/CoPc 上に単結晶 MgO の作製を試みた。図 2(a)が膜設計である。まず図 2(b)は Fe 上に直接 MgO(2 nm)を堆積させた時の RHEED 像である。次に図 2(c)と図 2(d)はそれぞれ Fe と MgO の間に CoPc(0.35 nm = 1 分子層程度)及び CoPc (0.70 nm = 2 分子層程度)挿入されているときの MgO の RHEED 観察結果である。これらの結果として、Fe 上に CoPc

が 2 分子層程度まで積まれた状況では CoPc が Fe の上を覆っているにも関わらず、MgO が単結晶成長することを見出した。

最後にこの一見単結晶成長しているように見える CoPc 上の MgO がトンネル接合のトンネルバリアとして機能するかどうかを評価した。図 3(a)はトンネル接合の設計図である。このように CoPc 上の MgO をトンネルバリアとして上下を 2 つの Fe 層で挟んだ磁気トンネル接合を用意した。図 3(b)に示すように CoPc を 0.35 nm(1 分子層程度)挟んだトンネル接合においても明瞭なトンネル磁気抵抗効果を観測することに成功した。なおこの MgO トンネルバリアは 1 V/nm 以上の絶縁体性を有することを確認した。

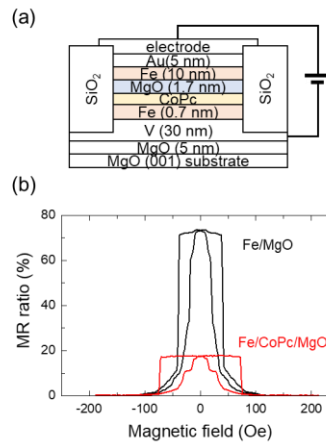


図3 (a)Fe/CoPc/MgO構造を有するトンネル接合デバイスの膜設計 (b) Fe/MgO/FeとFe/CoPc(0.35 nm)/MgO/Feにおけるトンネル磁気抵抗効果の測定結果

本成果はスピントロニクス研究で重要な単結晶 Fe(001)/MgO(001)接合と分子を融合した初の例である。これにより分子スピントロニクスにおいて後戻りのない研究開発を行うために重要な基本構造を手に入れた。(2018年に Applied Physics Express 誌に発表)

## (2) 分子スピンの電氣的検出及び制御

次に研究(1)で培った技術を応用し、分子スピンの電氣的検出及び制御を試みた。構造としては Pt 上の鉄フタロシアニン(FePc)を用いた。この構造の磁気抵抗効果を詳細に測ると、FePc が含有する Fe イオンのラジカルスピンを反映する磁気抵抗効果を検出した。これにより分子スピンの電氣的検出が実現した。さらにこの構造にスピンホール効果でスピン蓄積を起こせば、分子スピンの電氣的制御が可能になるはずである。(論文準備中)

## <引用文献>

- ① S. Yuasa and D. D. Djayaprawira, J. Phys. D 40, R337 (2007).

- ② S. Miwa *et al.*, Nat. Mater. 13, 50 (2014).
- ③ M. Warner *et al.*, Nature 503, 504 (2013).
- ④ N. Tsukahara *et al.*, Phys. Rev. Lett. 102, 167203 (2009)
- ⑤ R. Vincent *et al.*, Nature 488, 357 (2012).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① T. Kawabe, K. Shimose, M. Goto, Y. Suzuki, and S. Miwa, "Magnetic tunnel junction with Fe(001)/Cophthalocyanine/MgO(001) single-crystal multilayer", Applied Physics Express 11, 013201, pp1-3 (2018) 査読有  
DOI:10.7567/APEX.11.013201

他 3 件

[学会発表] (計 35 件)

- ① 下瀬弘輝, 河辺健志, 後藤穰, 鈴木義茂, 三輪真嗣, "Pt/Fe フタロシアニン多層膜の磁気抵抗効果", 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018/3/23
- ② 三輪真嗣, "スピン軌道相互作用で操るスピンドバイス・スピントロニクス", 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018/3/23
- ③ K. Shimose, R. Enoki, H. Gamou, T. Kawabe, T. Tsukahara, Y. Kotani, K. Toyoki, T. Nakamura, M. Goto, Y. Suzuki, J. Nitta, M. Kohda, S. Miwa, "Magnetoresistance of Pt(001)/Fe-phthalocyanine/ MgO(001) pseudo-epitaxial multilayer", 2018/03/17
- ④ K. Shimose, T. Kawabe, M. Goto, Y. Suzuki, and S. Miwa, "Spin-dependent transport properties in Pt/Fe-phthalocyanine metal-organic bilayer", APS March Meeting 2018, CA(USA), 2018/03/09
- ⑤ 三輪真嗣, "放射光による新規スピントロニクス研究", 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学 (盛岡市), 2017/09/21
- ⑥ 河辺健志, 下瀬弘輝, 縄岡孝, 後藤穰, 鈴木義茂, 三輪真嗣, "Fe/コバルトフタロシアニン/MgO/Fe トンネル接合の磁気抵抗効果", 物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学 (盛岡市), 2017/09/22
- ⑦ T. Kawabe, K. Shimose, K. Nawaoka, M. Goto, Y. Suzuki and S. Miwa, "Transport properties of current-perpendicular-to-plane epitaxial Fe/Co-phthalocyanine/MgO/Fe junction", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場 (福岡市), 2017/09/06

- ⑧ 河辺健志, 下瀬弘輝, 縄岡孝平, 小林悟士, 後藤穰, 水落憲和, 鈴木義茂, 三輪真嗣, "Au(001)表面上への銅フタロシアニン超薄膜の結晶成長評価", 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学(豊中市), 2017/03/17
- ⑨ 下瀬弘輝, 河辺健志, 縄岡孝平, 後藤穰, 鈴木義茂, 三輪真嗣, "希土類電極を用いた有機薄膜ダイオードの作製", 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学 (豊中市), 2017/03/17
- ⑩ 河辺健志, 下瀬弘輝, 塚原拓也, 縄岡孝平, 後藤 穰, 小谷佳範, 中村哲也, 鈴木義茂, 三輪真嗣, "Magnetic moments of Co-phthalocyanine grown on Fe(001)", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜市, 2017/03/14
- ⑪ 下瀬弘輝, 河辺健志, 縄岡孝平, 後藤 穰, 鈴木義茂, 三輪真嗣, "Fabrication of high current density organic thin-film diode with rare-earth electrode", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜市, 2017/03/14
- ⑫ S. Miwa, S. Kobayashi, N. Mizuochi, and Y. Suzuki, "Epitaxial copper-phthalocyanine thin film grown on Au (001) buffer", ICMM2016, Sendai International Center, 2016/09/07
- ⑬ S. Miwa, S. Kobayashi, N. Mizuochi, Y. Suzuki, "Single crystalline copper-phthalocyanine thin film grown on Au (001) buffer", 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015/9/13

他 22 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

国内外の別 :

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三輪 真嗣 ( MIWA, Shinji )

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授  
研究者番号 : 20609698

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし