

令和 5 年 6 月 17 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21010

研究課題名（和文）有機ラジカル分子接合トランジスタの創成と巨大磁気抵抗効果の発現

研究課題名（英文）Development of molecular transistors with organic-radical tunnel junctions towards observation of large magnetoresistance

研究代表者

早川 竜馬（HAYAKAWA, Ryoma）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主幹研究員

研究者番号：90469768

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、実用的な分子スピントロニクスデバイスの実現に向けて、申請者が観測してきた有機ラジカル単分子接合における巨大磁気抵抗効果と分子を壊すことなく絶縁膜に内包したトンネルトランジスタを融合した新規縦型スピントランジスタを創生することを目的とした。有機ラジカル分子を2重トンネル接合に内包したトンネル接合素子を作製し、分子軌道を反映したトンネル電流を観測することに成功した。さらに、強磁場ではあるが7 Tにおいて分子スピンの効果によると考えられる300%の正の磁気抵抗効果を観測した。今後、上記トンネル接合をチャンネル層に用いた縦型スピントランジスタへの展開が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、これまでナノギャップ電極やナノプローブを用いて形成されてきた単分子接合での磁気輸送特性に関する研究を高集積可能なシリコンデバイスの中で実現できたことに意義がある。また、近藤効果によるスピン検出に留まっていた有機ラジカル分子接合に関する研究に分子スピンによるトンネル伝導制御という新しい制御手法を示した点で意義がある。今後、分子がトンネル絶縁膜に内包されている利点を活かして、上記トンネル接合をチャンネル層に用いた縦型スピントランジスタへ展開できれば、分子スピンと電界効果による多彩なトランジスタ制御が実現できると期待される。

研究成果の概要（英文）：Towards the realization of practical molecular spintronics devices, we tried to achieve a new vertical spin transistor by combining the large magnetoresistance effect obtained in single-radical molecular junctions and the formation process of vertical molecular transistors. We developed a vertical double tunnel junction with organic radicals and then successfully observed the tunneling current through the molecular orbitals of organic radicals. Furthermore, the tunneling current was varied by high magnetic fields of up to 7 T. The positive magnetoresistances of up to 300% were obtained. We believe that these findings are benefits for the realization of a vertical spin transistor with the organic-radical tunnel junction as a transistor channel.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：有機ラジカル 巨大磁気抵抗効果 トンネル接合 スピントランジスタ

1. 研究開始当初の背景

スピンを利用した情報処理デバイスを実現するためには、スピン情報を如何に散逸することなく伝搬させるかが重要な鍵となる。そのため、軽元素で構成される有機分子は、スピン散乱の要因であるスピン軌道相互作用が小さく、長いスピン緩和時間を維持できると期待される。これまでの先行研究では、有機薄膜を強磁性電極で挟み込んだ磁気トンネル接合でのスピンパルプ効果が代表的であるが、有機薄膜の移動度が極めて低いため、コンダクタンスミスマッチにより磁場に対して十分な電流変化が得られないことが問題となっていた。そのため、ナノスケールでのスピン操作に期待が集まっているが、単分子接合での磁気抵抗効果に関する研究では、金属錯体分子が中心で有機分子の利点である弱いスピン軌道相互作用という特徴が生かされていない。一方、金属元素を含まない磁性分子である有機ラジカル分子を用いた単分子接合に関する研究では、近藤効果によるスピン検出に留まり、分子スピンによるトンネル伝導制御には至っていない。また、これは単分子接合素子全般に言えることだが、単分子接合の形成にはナノプローブやナノギャップ電極を用いる必要がある。基礎物性評価には優れたツールであるが、実用素子には適応できない。そのため、高集積可能な分子スピン素子の提案が必要となっている。

2. 研究の目的

上記背景から本研究課題では、実用的な分子スピントロニクスデバイスの実現に向けて、申請者が観測してきた有機ラジカル単分子接合における巨大磁気抵抗効果と分子を壊すことなく絶縁膜に内包したトンネルトランジスタを融合した新規縦型スピントランジスタを創生することを目的とした。実現できれば分子スピンによる巨大磁気抵抗効果と電界効果を組み合わせた多彩なトランジスタ動作を実証できる (図 1)。

有機ラジカル分子は金属元素を含まず軽元素のみから構成されるため弱いスピン軌道相互作用を示す。そのため、伝導電子のスピン緩和を抑制した高効率なスピン輸送が実現できると期待される。申請者は、これまでメカニカルブレイクジャンクション法により非磁性電極 (Au) を用いたオリゴフェニレンエチニレン有機ラジカル分子接合 (TEMPO-OPE) (図 1) で最大 287 % に及ぶ正の巨大磁気抵抗効果を観測することに成功し、不對電子スピンによって母体分子の伝導制御が可能であることを示した。しかしながら、単分子接合における基礎物性評価に留まっており、実用的なデバイス構造の中で上記磁気抵抗効果を発現することが重要となる。そこで本提案課題では、申請者が非磁性分子を用いて実現してきた縦型分子トランジスタのチャンネル層に有機ラジカル分子を融合することで高集積可能な分子スピントランジスタを実現することを目指した。

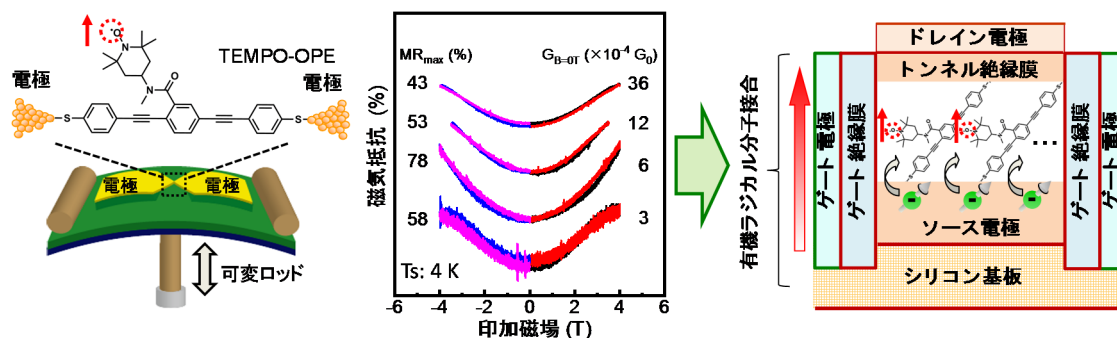


図 1. 有機ラジカル単分子接合から縦型分子スピントランジスタへ拡張

3. 研究の方法

(1) 自己組織化分子膜を用いたトンネル接合の形成

有機ラジカル単分子接合で得られた巨大磁気抵抗効果を実用素子に組み込むため自己組織化膜を用いたトンネル接合を形成することに取り組んだ。その手始めとして、アルカンチオール (8-mercato-1-octanol) をテスト分子として用い、トンネル接合の形成手法を確立することに取り組んだ。ここで下部電極として用いる Au を如何に平坦に形成するかが重要となる。成膜手法として抵抗加熱による真空蒸着および RF マグネトロンスパッタを用いて検討した。膜厚および蒸着レートをパラメータとして成膜条件を検討した。Au 電極の表面ラフネスについては原子間力顕微鏡 (島津製作所, SPM-9700HT) を用いて評価した。その後、8-mercato-1-octanol 自己組織化膜を形成するためテトラヒドロフランを溶媒として用い、濃度 1 mM の溶液中に 24 時間浸漬した。自己組織化膜上に上部電極を形成する際の物理ダメージを低減するため、原子層堆積法によりトンネル絶縁膜 (Al₂O₃) を自己組織化膜上に形成した。最後に Au 電極を真空蒸着法により 20 nm 形成し、分子トンネル接合を形成した。電気特性評価には低温プローバー (日本オートマテック社製) と半導体デバイスアナライザー (Agilent, B1500A) を用いて行った。

続いて有機ラジカル分子として TEMPO-OPE の両末端にチオール基を有するラジカル分子を用いて自己組織化膜の形成手法を検討した。成膜条件を最適化した下部 Au 電極試料を濃度 1 mM の TEMPO-OPE 溶液中に 24~40 時間浸漬した。ここで溶媒にはテトラヒドロフランを用いた。その後、トンネル絶縁膜として Al_2O_3 を原子層堆積法により形成し、最後に Au 電極を上部電極として蒸着した。作製したトンネル接合素子を 8-mercato-1-octanol 自己組織化膜と同様に低温プローブを用いて 20 K において電気特性評価を行った。

(2) 有機ラジカル分子を用いた 2 重トンネル接合の形成と磁気抵抗効果測定

メカニカルブレイクジャンクション法を用いて形成した有機ラジカル単分子接合のキャリア伝導機構の解析において有機ラジカル分子と金属電極間でのカップリングの強さが磁場により変化することが磁気抵抗効果の起源であることが示唆されていた (R. Hayakawa *et al.*, *Nano Lett.* 16, 4960 (2016))。しかしながら、分子軌道の磁場による変調が金属電極と分子間の相互作用に由来するものか切り分けられていなかった。そこで、本研究課題において上下電極間にトンネル絶縁膜を挿入した 2 重トンネル接合素子を形成し、磁気抵抗効果が発現するかどうか検討した。高濃度 Si 基板を下部電極とし、トンネル絶縁膜として 1 nm の SiO_2 を酸素雰囲気下、500 °C での熱酸化により形成した。続いて TEMPO-OPE 分子を真空蒸着法により蒸着し、原子層堆積装置により 2 nm の Al_2O_3 を上部トンネル絶縁膜として形成した。最後に Au を上部電極として 30 nm 形成し、2 重トンネル接合を形成した。作製した試料の磁気抵抗効果を評価するため、オックスフォード社製温度可変インサートを用いた。3 K の温度で超伝導マグネットを用いて最大 7 T の強磁場を印加して評価した。

4. 研究成果

(1) 自己組織化分子膜を用いたトンネル接合での電気特性評価

有機ラジカル自己組織化膜を用いた縦型トンネル接合素子を形成する前段階としてトンネル接合の形成手法を確立することに取り組んだ。ここでテスト分子としてアルカンチオール (8-mercato-1-octanol) を用いた。まず初めに下部電極として用いる Au 薄膜の表面平坦化に取り組んだ。成膜手法には真空蒸着法およびスパッタ法を用いて検討した(図 2(a))。真空蒸着法およびスパッタ法いずれの場合でも 20 nm の膜厚で蒸着レート 2 Å/sec では表面ラフネス (RMS) は 0.6~0.8 nm となるが、蒸着レートを 8 Å/sec 程度まで増加させると RMS は 0.4 nm となり、平坦性に優れた Au 薄膜を得ることができた(図 2(b))。また、膜厚を増加すると同じ蒸着速度でも表面平坦性が著しく悪くなるため、20 nm に固定した。続いて 8-mercato-1-octanol を用いた濃度 1 mM のテトラヒドロフラン溶液中に 24 時間浸漬し、自己組織化膜を形成した。ここで 8-mercato-1-octanol を用いた理由は一方の末端基がチオール基であるため安定な Au-S 結合を形成することができる。また、もう片方の末端基が OH 基となるため原子層堆積法で用いるトリメチルアルミニウム (TMA) と反応して Al_2O_3 を形成し易いという利点がある。また Al_2O_3 はその後の Au 上部電極蒸着時の物理的なダメージから分子膜を保護する重要な役割を果たしている。作製したアルカンチオールトンネル接合の電気特性について 20 ~ 300 K の温度領域において評価した。その結果、温度依存性の殆どない自己組織化膜を流れるトンネル伝導を観測した。さらに、電流-電圧特性の 2 回微分を行い導出した非弾性トンネル分光スペクトルにおいて分子振動に起因するシグナルを得ることができた(図 2(c))。この結果から自己組織化膜を用いた縦型トンネル接合を形成できたと判断した。

続いて有機ラジカル分子接合を形成するため TEMPO-OPE の両末端にチオール基を持つラジカル分子をコンスタンツ大学(ドイツ)の T. Huhn 博士に合成していただいた。8-mercato-1-octanol と同様の手順で自己組織化膜を Au 電極上に形成することに取り組んだが、両末端基がチオール基であるため、分子面が Au 電極に平行に成長してしまい、分子面が Au 電極に垂直に配向した自己組織化膜を得ることができなかった。このため、 Al_2O_3 /上部 Au 電極を成膜し、トンネル接合を形成したが、 Al_2O_3 を通るトンネル電流が支配的となり、ラジカル分子に起因する分子振動やトンネル伝導を得ることができなかった。今後、片方の分子末端を OH 基や COOH 基に置き

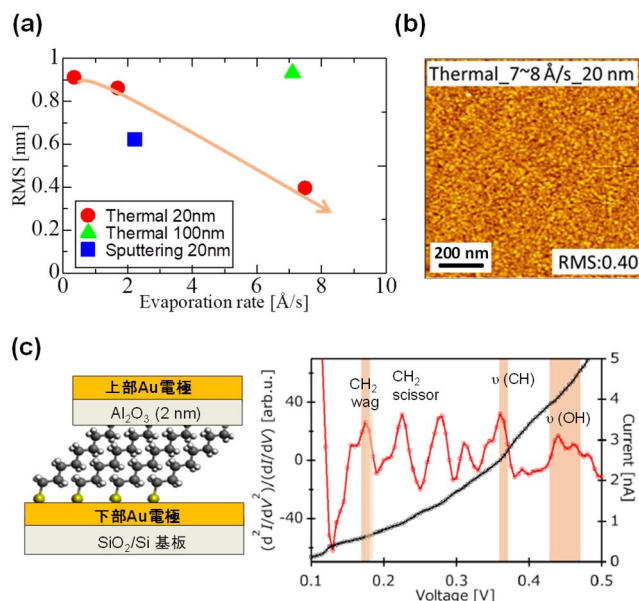


図 2. (a) SiO_2/Si 基板の上に成膜した Au 電極の蒸着速度に対する表面ラフネスの変化。(b) 最適化した Au 電極の AFM 像。(c) 自己組織化膜トンネル接合での非弾性トンネル分光測定。

換えた TEMPO-OPE 分子が必要になることが分かった。

(2) 有機ラジカル分子を用いたトンネル接合の形成と磁気抵抗効果

4-(1)では単分子接合での巨大磁気抵抗効果を実用的なトンネル接合素子へ応用するため TEMPO-OPE 自己組織化膜を用いたトンネル接合を形成することに取り組んだ。一方で過去の研究結果から単分子接合での巨大磁気抵抗効果は、有機ラジカル分子の分子軌道が磁場により変調した効果が、分子と金属電極間の相互作用が磁場により変化したこと由来なのか分かっていなかった (R. Hayakawa *et al.*, *Nano Lett.* 16, 4960 (2016))。そのため、意図的に上下電極間にトンネル絶縁膜を挿入し、分子を電極から分離した状態で磁気抵抗効果が発現するかどうか検討した。下部電極として高キャリア濃度 Si 基板を用い、1 nm の SiO₂ をトンネル絶縁膜として形成した。チオール基を持たない TEMPO-OPE 分子を真空蒸着により形成した後、上部トンネル絶縁膜として Al₂O₃ を挿入し、最後に Au 電極を蒸着することで TEMPO-OPE 分子をトンネル絶縁膜で挟み込んだ 2 重トンネル接合素子を作製した (図 3(a))。3 K の低温下で電流-電圧特性を評価した結果、TEMPO-OPE 分子の分子軌道を反映したトンネル伝導を観測することに成功した (図 3(b))。また、HOMO に起因するトンネル電流が観測された印加電圧 (-0.75 V) で電流の磁場依存性を評価したところ 7 T と強磁場ではあるが 300% に至る正の磁気抵抗効果を観測できた (図 3(c))。この値は、メカニカルブレークジャンクション法を用いた単分子接合での磁気抵抗効果とほぼ同等であることから、磁場による分子軌道変化が磁気抵抗効果の起源であると考えられる。今後、上記 2 重トンネル接合素子をチャネル層に用いた縦型トランジスタを作製し、スピントランジスタ動作を実現していきたいと考えている。

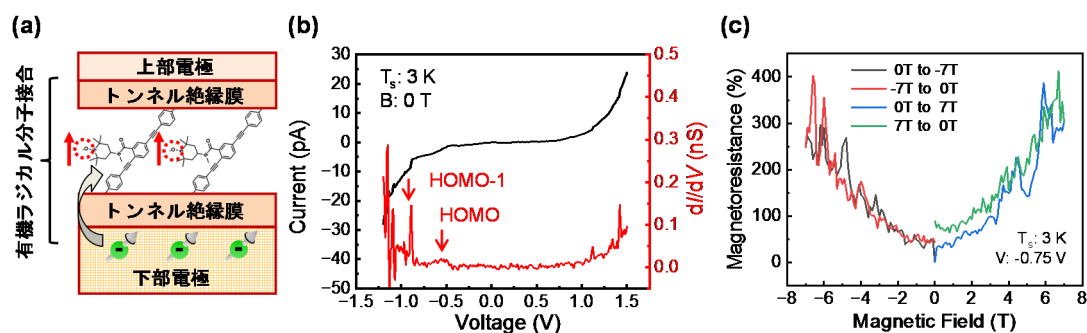


図 3.(a) 有機ラジカル分子を用いた 2 重トンネル接合素子の模式図。(b) 3 K の低温下で測定した電流-電圧特性。(c) HOMO を介したトンネル伝導領域での磁気抵抗効果。

まとめ

テスト分子として 8-mercato-1-octanol を用い、自己組織化単分子膜を用いた縦型トンネル接合の形成手法を確立した。非弾性トンネル分光スペクトルから自己組織化単分子膜に起因する分子振動を観測することに成功し、分子接合が形成されていることを確認した。TEMPO-OPE ラジカル分子を用いた自己組織化単分子膜の形成には至らなかったが、その主要技術を確認することができた。一方、TEMPO-OPE ラジカル分子をトンネル絶縁膜で挟み込んだ 2 重トンネル接合素子の形成には成功し、分子軌道を反映したトンネル電流を観測することができた。さらに、磁気抵抗効果を評価したところ、メカニカルブレークジャンクション法を用いた単分子接合で得られた磁気抵抗効果と同等の抵抗変化を観測することができた。この結果から、単分子接合での巨大磁気抵抗効果は、対電子スピンによる分子軌道変調が主要因だと考えられる。今後、上記トンネル接合をチャネル層に用いた縦型トランジスタを作製し、分子スピンと電界効果による多彩なトランジスタ動作を実現したいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 早川 竜馬, Tuhin Shuvra Basu, 若山 裕	4. 巻 77
2. 論文標題 分子を量子ドットに用いた縦型トランジスタ	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 298-303
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11316/butsuri.77.5_298	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Ryoma Hayakawa, Tuhin Shuvra Basu, Yutaka Wakayama
2. 発表標題 Vertical Quantum-Effect Transistors with Molecular Dots
3. 学会等名 13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2022)（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryoma Hayakawa
2. 発表標題 Vertically-Aligned Molecular Transistors for Large-Scale Integration
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 早川 竜馬
2. 発表標題 CMOSプロセスに適した縦型分子トランジスタの開発
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryoma Hayakawa
2. 発表標題 Vertically-Aligned Single Carrier Devices with Molecular Quantum dots for Large-Scale Integration
3. 学会等名 WPI-MANA Virtual City of Workshops (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ドイツ	University of Konstanz		