

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年04月03日現在

機関番号：14401  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22360008  
 研究課題名（和文）  
     分子性半導体におけるスピン輸送特性・緩和機構の精密測定  
 研究課題名（英文） Measurement of spin transport properties and spin coherence in molecular semiconductors

研究代表者 白石 誠司（SHIRAIISHI MASASHI）  
             大阪大学・基礎工学研究科・教授  
 研究者番号：30397682

研究成果の概要（和文）：本提案の目的は分子性半導体を対象材料に、確実なスピン注入を実証した上でスピン輸送特性・スピン緩和機構を精密に評価することである。当初、共同研究先であるイタリア ISMN-CNR の Dediu 博士 Gp から試料提供を受け研究を開始したが、最初の目標であるスピン歳差運動の効果(Hanle 効果)は観測できず、分子へのスピン注入を確実に証明することが困難であることがわかった。そこで代表者のグループでも新規酸化物強磁性体を用いた磁気抵抗素子を作製し、同時に分子半導体/強磁性体界面電子構造の検討とドーピングによる電子構造変調に挑戦して、共に成功裏に研究を遂行した。また新しいスピン注入手法確立のために動力的スピンポンピング法を新たに確立し、非磁性金属縦型スピン素子を用いて動力的スピン輸送をさせスピンコヒーレンス評価を行った。以上の技術・知見を融合し分子性ゼロギャップ半導体である単層グラフェンを用いて本手法を用いたスピン注入・スピン輸送を成功させ、精密なスピンコヒーレンス評価を行った。本研究により従来の研究の抱える問題点が明らかになったと共に、スピンポンピングという新たな手法が分子性半導体へのスピン注入に有効であることを示すことができた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this project is to estimate spin coherence in molecular semiconductors precisely. In the first stage of the project, I was provided a molecular spin valve device from a collaborator in Italy (Dr. V. Dediu) and tried to measure spin precession of propagating spins in molecular semiconductors, which is called as Hanle effect. However, no such effect was observed due to less reliability of spin injection into molecules in the device. Hence, in the second stage, experimental investigations of an interfacial electronics structures between molecular semiconductor single crystal and ferromagnetic metals and modulation of the electronic structure were implemented, in addition to a search for a new oxide ferromagnet as a good spin source for molecular semiconductors. Both were successfully carried out. In the final stage, a new spin injection method, dynamical spin pumping, was introduced, and spin injection into a zero-gap molecular semiconductor, single-layer graphene, was successfully demonstrated and spin coherence was precisely measured. This project revealed serious problems in earlier studies of molecular spintronics, and enabled an establishment of a novel spin injection method into molecular semiconductors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2011 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2012 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

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：①スピントロニクス ②分子性半導体 ③スピンコヒーレンス ④酸化物強磁性  
 ⑤スピン緩和 ⑥スピン輸送

1. 研究開始当初の背景 | 分子スピントロニクスは、現在 beyond

CMOS テクノロジーの中でも枢軸的な役割を果たすと大きな期待が寄せられているスピントロニクス領域における、金属・半導体に次ぐ第三の柱として近年大きな注目を集めている分野である。しかしながら従来の研究の多くは肝心の分子へのスピン注入に十分な信頼性がおけるものではない、という大きな問題点がある。そこで本提案では分子性半導体へのスピン注入を確実に実証するために、共同研究先であるイタリア ISMN-CNR グループ(Dediu 博士グループ)より試料提供を受け、スピン注入の実証とスピニコヒーレンスの精密測定に必要な不可欠な Hanle 型スピン歳差運動を観測することが重要であると思いついた。更に、もし提供された試料では実際にはスピン注入が成功していないような場合には別手法によるスピン注入とスピニコヒーレンス精密測定を分子性半導体に対して実現することは今後の分子スピントロニクスの発展にきわめて重要であるとの認識から、本提案をすするに至った。

## 2. 研究の目的

分子性半導体を介したスピン依存伝導現象に焦点を絞り、世界的にも未達成である分子中のスピン操作を分子性半導体に注入されたスピンに対する Hanle 効果の発現により実現すると同時に、Hanle 効果の実験から可能となるスピン輸送パラメーター(スピン緩和時間・スピン緩和長)の精密測定を達成し、分子性半導体をスピントロニクスに応用するための基盤となる学理の構築を行うことを目標の第一とする。同時に、以前の研究では吟味の不十分な分子性半導体へのスピン注入そのものの可否を明らかとすると共に、分子中のスピン緩和長に関する従来の controversial な議論に終止符を打ち、本研究領域の確固たる基盤を構築することを目標の第二とする。

## 3. 研究の方法

~2010 年度~

初年度は LaSrMnO を用いた縦型スピバルブ素子をイタリアグループから随時提供してもらい、磁気抵抗効果そのものだけでなく、スピン依存伝導信号のバイアス電圧依存性などの基礎物性を評価しながら Hanle 効果測定に必要なノウハウ・知見の蓄積を図り、ひいては Hanle 型スピン歳差運動の観測を目指す。同時に室温での巨大磁気抵抗効果の発現と Hanle 型スピン歳差運動の測定を狙う目的で FeMnO を電極に用いた素子の作成も阪大で開始することとした。

~2011 年度~

LaSrMnO を用いた分子スピン素子ではスピン注入が確実に実現していないことが明らかとなったため、FeMnO をスピン源にした磁気抵抗素子を作製する方向に転換した。またルブレ単結晶を用いた強磁性 Ni 電極とのヘテロ接合を作製し、界面の電子状態を電気的に計測しスピン注入を妨げる要因の解明を目指し、さらにドーピングなどにより界面電子構造変調を目指した。

~2012 年度~

電気的手法によるスピン注入実験には解決に時間のかかる問題がいくつか存在することが 2 年間の研究で明らかとなったため、最終年度はあらたに動力学的なスピンプンピングを手法として導入して目標の達成を目指した。

## 4. 研究成果

~2010 年度~

初年度はまずイタリアグループから強磁性酸化物 LaSrMnO をスピン源とし Alq<sub>3</sub> を分子性半導体とする縦型スピン素子の提供を受け、スピン伝導パスに垂直に外部磁場を印加することにより伝導スピンに歳差運動を誘起させ、その歳差運動のスピン電圧として観測する Hanle 効果の計測を行った。しかしながら全ての試料で期待された Hanle 効果は観測されず、本試料では磁気抵抗効果は観測されるもののスピン注入・スピン輸送は実際には実現していないという結論に残念ながら至った。そこでイタリアグループとは今後の素子構造などの検討を継続的に行うものとした他、代表者のグループでも別の強磁性酸化物である FeMnO を用いたスピン素子を作製し今後の研究を行うこととした。

~2011 年度~

室温強磁性を有する FeMnO なる酸化物をベースにしたスピバルブ素子を作製し、その磁気抵抗効果の発現を目指した。結果として室温に至るまでの磁気抵抗効果の観測に成功した。従来は強磁性転移温度が室温以下の LaSrMnO を用いた縦型スピバルブ構造で室温以下での磁気抵抗効果が観測されていたが、室温での酸化物強磁性体を用いた磁気抵抗の発現は初めてのことである。残された課題としてはまず室温での磁気抵抗比が 0.9% と十分な大きさでないことが挙げられる。これは FeMnO のバルクのスピン偏極率が 60% 以上であるのに対して、非常に小さい値である。この事実は、FeMnO の表面状態がスピン偏極率と強く関連していること、表面制御をすることでさらに大きな磁気抵抗比を観測できる可能性があることを強く示唆

している(E. Shikoh et al., Solid State Comm. 2011)。以上の知見をベースに今後の分子スピン素子に発展させていくこととした。

2011 年度は同時に分子性半導体単結晶であるルブレンに関して、強磁性金属である Ni との間のヘテロ接合を形成し、スピン注入に重要な界面電子構造の検討を主に電気的手法を用いて行った。その結果ヘテロ界面におけるショットキーバリア高さは  $0.56\text{eV}$  とかなり大きく、このままの状態では電気的スピン注入は容易ではないため、界面へのドーピングなどによる電子構造変調が必要であることが明らかとなった (Y. Kitamura et al., APL 2011)。

~2012 年度~

最終年度はまず上記の界面変調の実証を行い、F4TCNQ などの様々なドーパントを試した結果、擬似的にオーミックなヘテロ界面を形成することに成功した (Y. Kitamura et al., APL 2012)。しかしながら電気的スピン注入で常に問題となる伝導度ミスマッチの問題を完全に解決できるほどには至らなかったため、大きく方針を変換して電気的手法から離れ、新たに動力学的手法によるスピンポンピング法を分子系に適用することとした。まず予備実験として非磁性金属である Al への動力学的スピン注入・スピン輸送の実現、さらにスピニコヒーレンスの精密測定に挑戦し、成功裏に実験を遂行することができた (Y. Kitamura et al., Sci. Reports, in press)。この技術と知見をベースに分子性ゼロギャップ半導体である単層グラフェンへの動力学的スピンポンピング・スピン輸送の実現を達成し、スピニコヒーレンスの精密測定に成功した (Z. Tang et al., PRB(R) 2013)。本成果は Physical Review B 誌の Editor's Suggestion にも選定された。またこれら一連の動力学的スピン注入実験を遂行する中で、従来のスピントロニクスでは予想されていなかった強磁性金属合金である NiFe が自発的に出す逆スピンホール効果を新たに発見することができ、この領域に大きなインパクトを与えることができた (A. Tsukahara et al., Nature Comm. submitted)。

以上のように当初目的とした素子におけるスピニコヒーレンスの精密評価は、スピン注入に関する低い信頼性から実現出来なかったが本研究により分子へのスピン注入を実証するために不可欠なツールが Hanle 型スピン歳差運動であることを広く世界に発信することができた (M. Shiraishi et al., Physica E 2011)。この知見を基に界面ドーピングによる擬似的オーミック界面の実現、動力学的スピンポンピングによる分子性半導体へのスピン注入とスピニコヒーレンスの精密評価

など多くの重要な成果を多く発信することができ、結果として研究全般を成功裏に推進することができた。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件・投稿中 1 件)

- 1) Y. Kitamura, Y. Ando, E. Shikoh, T. Shinjo and M. Shiraishi, "Vertical spin transport in Al with Pd/Al/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> trilayer films at room temperature by spin pumping", Scientific Reports, in press.
- 2) Z. Tang, H. Ago, E. Shikoh, Y. Ando, T. Shinjo and M. Shiraishi, "Dynamically-generated pure spin current in graphene", Phys. Rev. B87, 140401(R) (2013).
- 3) Y. Kitamura, E. Shikoh, K. Sawabe, T. Takenobu and M. Shiraishi, "Realization of ohmic-like contact between ferromagnet and rubrene single crystal", Appl. Phys. Lett. 101, 073501 (2012).
- 4) Y. Kitamura, E. Shikoh, T. Shinjo, S.Z. Bisri, T. Takenobu and M. Shiraishi, "Electrical investigation of an interface band structure in a rubrene single-crystal/nickel junction", Appl. Phys. Lett. 99, 043505 (2011)
- 5) E. Shikoh, T. Kanki, H. Tanaka, T. Shinjo and M. Shiraishi, "Observation of a tunneling magnetoresistance effect in magnetic tunnel junctions with a high resistance magnetic oxide Fe<sub>2.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O electrode", Solid State Comm 151, 1296 (2011).
- 6) M. Shiraishi and T. Ikoma, "Molecular spintronics" (As an Invited Review Article), Physica E, 43, 1295 (2011).

他投稿中 1 件(Nature Communications 誌)。

[学会発表]

(計 25 件、招待講演 15 件・一般講演 10 件)

- 1) M. Shiraishi, "Spin-transport-induced

phenomena in molecules”, International workshop of Carbon-based spintronics (MPI-PKS Dresden, 2011/10).

- 2) M. Shiraishi, “Spintronics using group-IV elements”, International Workshop on Spin Currents 2011 (Sendai, 2011/07).
- 3) 白石誠司 “グラフェンへの電氣的・動力学的スピン注入”、グラフェンの材料応用にむけた基礎と応用研究会（2012年8月・筑波大）
- 4) 白石誠司 “分子を介したスピン依存伝導と巨大磁気抵抗効果の発現”、日本化学会・特別企画講演（2012年3月・慶應義塾大）

他招待講演 11 件・一般講演 10 件

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

白石 誠司 (SHIRAIISHI MASASHI)

研究者番号：30397682

##### (3)連携研究者

Dr. Valentin Alek Dediu (イタリア ISMN-CNR 研究所)

研究者番号：なし