

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350091

研究課題名(和文)有機半導体中のスピン伝導の制御

研究課題名(英文)Control of Spin Transport in Organic Semiconductors

研究代表者

冨田 博一 (Tada, Hirokazu)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：40216974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円、(間接経費) 4,620,000円

研究成果の概要(和文)：ポリエチレンナフタレートを基板とし、微細加工技術を用いて、強磁性金属を数百 nm 間隔で作製し、その上に分子性導体単結晶を配置する素子を作製した。電極間隔を系統的に変化させて磁場中での抵抗変化を計測することにより、スピン拡散長(1.1  $\mu\text{m}$ ) および緩和時間(3 ns)を導出した。また、キュリー温度985KのCo<sub>2</sub>MnSiホイスラー合金エピタキシャル膜を電極として用い、Co/トリフェニルジアミン膜/Co<sub>2</sub>MnSi積層型スピンバルブを作製した。素子は室温で、約7.3%の抵抗変化を示した。

研究成果の概要(英文)：We have studied magnetoresistance in the non-local spin valves based on single crystals of organic conductors. We observed non-local magnetoresistance at the antiparallel configuration of the ferromagnetic electrodes with spacings of a few hundreds nm. The spin diffusion length and spin relaxation time were estimated to be 1100 nm and 3 ns, respectively. We prepared layered spin-valve devices consisting of Co, organic films and Co<sub>2</sub>MnSi, of which the magnetoresistance was approximately 7% at room temperature.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機半導体 スピントロニクス

様式 C - 19、F - 19、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスおよびその関連分野の大きな関心と期待が寄せられている。2004年にユタ大学のグループが、アルミニウムキノリン錯体薄膜を用い、11K で40%の磁気抵抗比を観察した (Z. H. Xiong et al., Nature 427, 821 (2004))のが契機となり、有機材料のスピントロニクスへの応用も注目を集めていた。長距離のスピントロニクスへの期待されることに加え、簡便な方法で、回路の描画ができることも期待を膨らませていた。しかしながら、いくつかのグループから異なる結果が報告され、有機材料へのスピンの注入と輸送に関し、統一的な議論が難しくなっていた。極低温での計測が必要になることや素子の歩留まりが悪く、再現性が得にくいことも要因のひとつであった。

2. 研究の目的

強磁性電極と有機物のサンドイッチ構造を作製し、界面の構造を制御することにより、有機材料へのスピン注入の確証を得て、有機材料の個性を生かしたスピントロニクス素子の設計指針を導出する。スピン拡散長などの基礎データを集積するとともに、ホイスラー合金 Co<sub>2</sub>MnSi をはじめとするハーフメタルを作製して電極として用い、室温で動作する素子の作製を行う。

3. 研究の方法

非局所測定法により、スピン拡散長の定量的導出

図1に示すように、微細加工技術を用いて、プラスチック基板の上に、4本の強磁性電極を作製する。有機単結晶を電極に載せ、磁場に対する電気抵抗の変化を計測することにより、スピン拡散長の値を導出する。

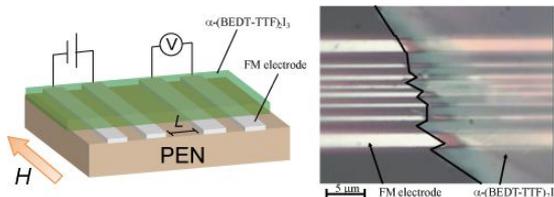


図1 .  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 結晶を用いた非局所スピンバルブ測定の試料構造：左．模式図、右．光学顕微鏡写真。

ホイスラー合金のエピタキシャル成長と有機スピンバルブへの応用

有機スピンバルブの研究ではハーフメタル材料の La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> が用いられることが多く、低温で数十%の磁気抵抗変化が観測されている。しかし、そのキュリー点は350K程度であるため室温における素子の磁気抵抗効果は0.07%と極めて小さいものしか報告されていない。そこで、985Kのキュリー点をもつハーフメタル材料のホイスラー合金 Co<sub>2</sub>MnSi を用いて有機スピンバルブ素子を作

製し、室温における磁気抵抗効果を調べる。図2に素子の構造を示す。Co<sub>2</sub>MnSi 薄膜は MgO 単結晶を基板としてパルスレーザー堆積法を用いて成膜する。これを下部強磁性電極としてその上に有機層(トリフェニルジアミン TPD)と上部強磁性電極(Co)を真空蒸着して有機スピンバルブ構造を作製する。

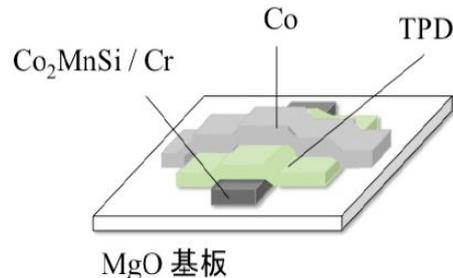


図2 .Co<sub>2</sub>MnSi を用いた有機スピンバルブ素子の構造。

4. 研究成果

分子性導体単結晶のスピン拡散長計測

高い電気伝導度を示す分子性導体 ( $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>) の単結晶を用いて、非局所測定を実証することを行った。この物質は、圧力下でゼロギャップ導体となり低温では約 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/Vs の移動度を示す。低温で圧力を加える際、結晶と基板の熱膨張係数の違いによる亀裂を避けるため、ポリエチレンナフタレート(PEN) を利用した。電極間隔を700 nm から1500 nm まで変化させた素子を作製し、特性の違いからスピン拡散長(1.1  $\mu$ m) および緩和時間(3 ns)を導出した。これらの値は、グラフェンのそれに匹敵する値である。

Co<sub>2</sub>MnSi を用いた有機スピンバルブ素子の作製

図3は、Co / トリフェニルジアミン膜 / Co<sub>2</sub>MnSi 積層構造の磁場中での抵抗変化である。室温で7.3%の変化を示しており、この値はこれまでに報告されている有機スピンバルブの室温での最も高い値である。

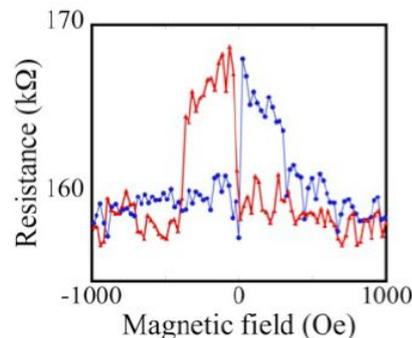


図3 .Co/TPD/Co<sub>2</sub>MnSi の磁気抵抗効果特性 (室温, 印加電圧 0.1V)。

## 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5件)

S. T. Pham and H. Tada, "Magneto luminescence of light-emitting field-effect transistors based on alpha sexithiophene", *Appl. Phys. Lett.* 104, 1333301 (2014).

DOI:10.1063/1.4870407

S. T. Pham, Y. Kawasugi and H. Tada, "Organic Magnetoresistance in Ambipolar Field-effect Transistors", *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 143301 (2013).

DOI: 10.1063/1.4823708

Y. Kawasugi, T. Ujino and H. Tada, "Room-temperature magnetoresistance in organic spin-valves based on a Co<sub>2</sub>MnSi Heusler alloy", *Org. Electron.*, **14**, 3186-3189 (2013).

DOI: 10.1016/j.orgel.2013.09.002

Y. Kawasugi, M. Ara, H. Ushirokita, T. Kamiya and H. Tada, "Preparation of lateral spin-valve structure using doped conducting polymer poly(3,4-ethylene dioxythiophene) poly(styrenesulfonate)", *Org. Electron.*, **14**, 1869-1873 (2013).

DOI: 10.1016/j.orgel.2013.04.026

R. Mishima, T. L. Ngyuen, and H. Tada, "Electrostatic Properties of Organic Monolayers on Silicon Oxides Studied by Kelvin Probe Force Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 045702 (5 pages) (2012).

DOI: 10.1143/JJAP.51.045702

[学会発表](計 件)

上田大貴, 宇治野智大, 彗田博一, 「ホイ スラー合金 Co<sub>2</sub>MnSi の表面磁気光学カー効果測定」第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 18 日(相模原市)。

M. Fayolle, S. T. Pham and H. Tada, "Study of the organic magnetoresistance (OMAR) effect by impedance spectroscopy", *Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy*, 2014 年 3 月 14 日 (Phoenix, USA)。

T. Kamiya, Y. Kawasugi, M. Ara and H. Tada, "Nonlocal Magnetoresistance in Organic Spin Valves Based on an Organic Conductor alpha-(BEDT-TTF)2I3", *Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy*, 2014 年 3 月 14 日

(Phoenix, USA)。

神谷建, 川楯義高, 荒正人, 彗田博一, 「非局所スピバルブ測定による分子性導体 (BEDT-TTF)2I3 塩へのスピン注入検証」第 73 回応用物理学会学術講演会, 2013 年 9 月 16 日(京田辺市)。

M. Fayolle, T. Komoda, H. Tada, "Influence of traps on PCBM Organic Magnetoresistance studied by Impedance Spectroscopy", 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2013 年 9 月 17 日(京田辺市)。

T. Kamiya, Y. Kawasugi, M. Ara and H. Tada, "Spin Injection and Detection in Organic Conductors by the Non-local Spin Valve Measurement", 2013 Korea-Japan Molecular Electronics Symposium, 2013 年 7 月 10 日 (Seoul)。

M. Fayolle, Y. Kawasugi, and H. Tada, "Effect of annealing of PCBM on its organic magnetoresistance", 2013 Korea-Japan Molecular Electronics Symposium, 2013 年 7 月 10 日 (Seoul)。

S. T. Pham, J. H. Kim, S. Y. Park, and H. Tada, "Sign Change of Photoinduced Magnetoresistance in Organic Field-Effect Transistors", 2013 Korea-Japan Molecular Electronics Symposium, 2013 年 7 月 10 日 (Seoul)。

神谷建, 川楯義高, 荒正人, 彗田博一, 「分子性導体 -(BEDT-TTF)2I3 を用いた非局所スピバルブ測定 II -AMR 効果とスピン注入の考察-」日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 27 日(東広島)。

神谷建, 川楯義高, 荒正人, 彗田博一, 「分子性導体 -(BEDT-TTF)2I3 を用いた非局所スピバルブ測定」物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 20 日(横浜)。

T. Kamiya, Y. Kawasugi, M. Ara and H. Tada, "Nonlocal Magnetoresistance in Lateral Spin Valves Based on an Organic Conductor -(BEDT-TTF)2I3", 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2012 年 12 月 11 日(大阪)。

M. Fayolle, Y. Kawasugi and H. Tada, "Annealing effect on the organic magnetoresistance in PCBM based organic diodes", 6th International Meeting on Molecular Electronics, 2012 年 12 月 4 日 (Grenoble, France)。

H. Tada, T. Kamiya, Y. Kawasugi, and M. Ara, "Evaluation of spin diffusion length in single crystalline organic conductors", 6th International Meeting on Molecular Electronics, 2012年12月4日 (Grenoble, France).

S. T. Pham, Y. Kawasugi and H. Tada, "Magnetic Field Effect on Electroluminescence of Organic Light Emitting Field-effect Transistors", MRS Fall Meeting, 2012年11月29日 (Boston, USA).

M. Stumpp, T. Ujino, Y. Kawasugi, D. Schlettwein and H. Tada, "Magnetoresistance in Pulsed Laser Deposited Zinc Oxide Films", MRS Fall Meeting, 2012年11月26日 (Boston, USA).

S. T. Pham, Y. Kawasugi and H. Tada, "Sign Change in Magnetoresistance of Multilayer Pentacene/ Perfluoropentacene Field-Effect Transistors", The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, 2012年11月2日 (Ha Long City, Vietnam).

H. Tada, "Magnetoresistance in Organic Materials", 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2012年9月26日 (Kyoto).

T. Ujino, Y. Kawasugi and H. Tada, "Epitaxial growth of Co<sub>2</sub>MnSi films for organic spin-valves", 4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors. London, 2012年9月10日 (London).

Y. Kawasugi, T. Kamiya, M. Ara and H. Tada, "Lateral spin-valves based on molecular conductors", 4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors. London, 2012年9月10日 (London).

H. Tada, "Magnetoresistance in Organic Materials: From Single Crystals to Single Molecules", International Workshop on Novel Nanomagnetic and Multifunctional Materials 2012, 2012年6月11日 (Seoul).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.molelectronics.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多田 博一 (TADA, Hirokazu)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：40216974

(2) 研究分担者

川楯 義高 (KAWASUGI, Yoshitaka)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：40590964

(平成25年3月まで)