

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：82641

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600080

研究課題名(和文)電気化学発光セルを用いた有機スピントロニクス of 創製

研究課題名(英文)Developments of organic spintronic devices

研究代表者

小野 新平(Ono, Shimpei)

一般財団法人電力中央研究所・材料科学研究所・主任研究員

研究者番号：30371298

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：電荷とスピンの2つの自由度を利用したスピントロニクスの研究は、無機半導体・金属を中心に基礎物性・応用研究の両面から盛んに行われている。本研究では、環境負荷が少なく、資源戦略的な観点からも将来が有望視されている有機半導体材料を用いた有機スピントロニクスの研究を行った。有機スピントロニクスを実現するために、スピンプンピングを利用して有機半導体中にスピン注入を行う手法、電気化学発光セルを利用してスピン注入を行う2つの手法に挑戦した。

研究成果の概要(英文)：Spintronics, which utilize electron and charges, attract much attentions which enable us to operate semiconductor-based electronics with low-energy consumption. In this project we tried to develop spintronic devices made by organic semiconductors. The way to inject spins into organic semiconductors are as follows: 1) Spin pumping-induced spin injection into organic semiconductors, 2) Light-emitting diode structure with ferromagnetic contacts. We observed that there are signatures of spins which is induced to organic semiconductors.

研究分野：有機半導体

キーワード：スピン注入 有機半導体 スピンプンピング 電気化学発光セル

### 1. 研究開始当初の背景

電荷とスピンの2つの自由度を利用したスピントロニクスの研究は、無機半導体・金属を中心に基礎物性・応用研究の両面から盛んに行われている。特に、環境負荷が少なく、資源戦略的な観点からも将来が有望視される有機半導体材料を用いた有機スピントロニクスに関しては、有機分子材料自体が、スピン軌道相互作用が弱い炭素や水素が主成分であるため、無機材料に比べて物質内で長いスピン拡散長や緩和時間を持つことが期待されている。しかし、電氣的にスピンを注入するために必要な強磁性体電極の仕事関数と有機分子材料のエネルギー準位の差による注入障壁、及び Conductivity mismatch の問題があり、効率よくスピン注入を行うことが困難であることが知られていた。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、上記の問題を乗り越え、有機分子材料へのスピン注入を電界効果により自在に制御する技術確立し、その背景に眠るサイエンスの理解と、有機スピントロニクスの応用展開を目指すことに挑戦した。具体的には、有機半導体に対して、微小磁性体の磁化歳差運動に起因したスピンポンピングを利用して、スピン角運動量を有機半導体中にトランスファーし、スピン注入を行う。電気化学発光セル構造を用いて、有機分子材料に電氣的なスピン注入を行う。の2つの研究を行った。また、両方の実験共に、輸送特性、光学特性よりスピン注入の有無、およびスピン伝導の評価を行った。

最終的には、有機材料のみで実現可能なスピントロニクスデバイスの創成を目指し、電気化学、物性物理、有機エレクトロニクス、およびスピントロニクス応用にまたがる新たな物質科学分野への展開を図ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

スピンポンピングを利用した有機半導体材料へのスピン注入。

有機半導体におけるスピン注入を行うため、以下の二つの実験を行った。1) イオン液体を利用した電界効果トランジスタ構造を用いることで、有機半導体に高密度キャリア注入を行い、有機半導体界面の電気伝導度を増加させる。2) 電気伝導度を増加させた有機半導体に対して、微小磁性体の磁化歳差運動に起因したスピンポンピングを利用して、スピン角運動量を有機半導体中にトランスファーし、スピン注入を行うことに挑戦した。

まず、有機半導体として、最も移動度が高いことが知られているルブレン単結晶を用いた。また微細加工により、スピン注入を行うマイクロメーターサイズのパーマロイ(Py: Fe-Ni 合金) 矩形試料と、スピン伝導を確認する Pt 細線を微細加工により準備し、

Py に高周波導波路を併設することにより、GHz での磁化歳差運動を誘起できるように設計した。この Py 矩形体と Pt 細線の間を、ルブレン単結晶を張り付けることで橋渡しを行い、その上にゲート絶縁体としてイオン液体を含んだイオン液体フィルムを用いたデバイスを作製した(図1)。イオン液体フィルムを使うことで、ルブレンとイオン液体フィルムの界面に高密度キャリア注入を行うことができ、ゲート電圧によりルブレンの電気伝導度を変調することができる。これらの試料を用いて、まずイオン液体を用いた電界効果トランジスタの評価を行った。その後、同じ試料を用いて、強磁性共鳴スペクトルの評価から、スピン注入の有無について調べた。

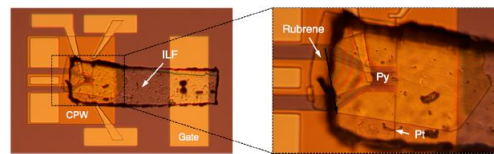


図1 微細加工した Py に有機半導体 Rubrene、及びゲート絶縁体としてイオン液体フィルムを貼付けた素子の光学顕微鏡像。

電気化学発光セル構造を用いた有機スピントロニクスデバイスの作製およびその原理解明。

電気化学発光セルは、有機発光ポリマーと電解質の混合材料を電極で挟むだけのシンプルな構造のデバイスである。電極間に電圧を印加すると、電解質のイオンが電極近傍へ移動し、電気化学反応により電荷注入が行われるため、電極材料の仕事関数に依存せず、高密度の電荷注入を行うことができる。そこで、電極材料に強磁性体である Py を用いた電気化学発光セルを作製し、電圧を印加して、得られた発光がスピン偏光を持つか否かを観測することで、強磁性体電極からのスピン注入の確認を行った。

強磁性体電極を持つ電気化学発光セルは、発光ポリマーとイオン液体の混合材料を、ITO ガラスの上にスピンコートにより塗布を行い、それらの上に電極材料としてパーマロイを用いることで作製を行った。この試料に電圧を印加した際の、輸送特性、光学特性の評価をおこなうことで、スピン注入の有無を調べた。

### 4. 研究成果

のスピンポンピングを利用した有機半導体材料へのスピン注入。

作製したルブレンのデバイスに関して、Py 矩形体と Pt 細線をそれぞれソース電極、ドレイン電極として、イオン液体フィルムをゲート絶縁体とする電界効果トランジスタに関して、輸送特性の測定を行った(図2)。マイナスのゲート電圧を印加すると伝導度は増加していく一般的な半導体の振舞を観測

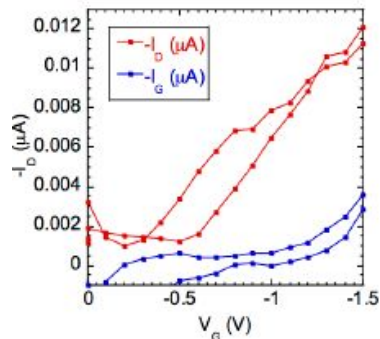


図 2 イオン液体をゲート絶縁体として用いたルブレ単結晶の伝導特性。ゲート電圧を印加すると電気伝導度が増加する振る舞いを観測した。

した。Py 及び Pt の仕事関数とルブレのエネルギー順位には差があるものの、イオン液体を利用した高密度キャリア注入を行うことで、トランジスタとして駆動することがわかる。その後、同じ試料を利用して強磁性共鳴スペクトルの測定を行った。明瞭な共鳴ピークが観測されており、また外部磁場変化によるピークシフトも確認された(図3)。

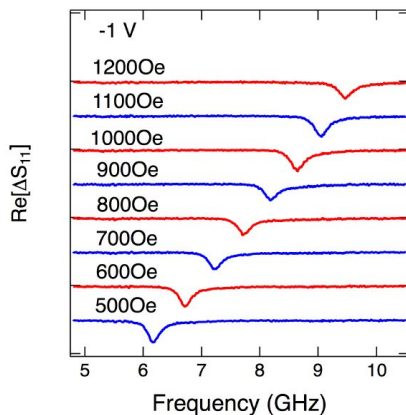


図 3 ルブレ単結晶を貼り付けた Py の素子における強磁性共鳴スペクトル。明確なピークを観測。

しかしながら、ゲート電圧を変化させてルブレの伝導度を変えた際の強磁性共鳴スペクトルの変化は顕著ではなく、共鳴線幅には大きな違いが観測されなかった(図4)。

このことから、今回の実験ではダンピングの変調に至るほどにはスピンの注入されていないと考えられるが、電界により若干のスペクトル形状が変化したことから、ルブレの伝導度に依存した磁化ダイナミクスの変化を示唆するデータが得られた。

電気化学発光セル構造を用いた有機スピントロニクスデバイスの作製およびその原理解明。

電気化学発光セルの電極に磁性材料を用いたデバイスを作製し、磁性材料からのスピン注入を試みた。パーマロイ電極を用いた電気化学発光セルに電圧を印加したところ、発光を観察した。このことより電極材料とし

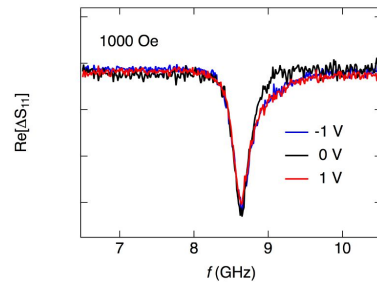


図 4 1000Oe に固定した時の強磁性共鳴スペクトルのゲート電圧依存性。ゲート電圧によって、若干ではあるが、スペクトルの形状が変わる。

て磁性材料を使った場合でも自己組織 PN 接合が形成され、発光することが明らかにした。

次に注入された電子及びホールにスピン情報が含まれているか確かめるために、パーマロイ電極に磁場を印加し、パーマロイのスピンの向きを揃え、その状態で電圧を印加した際の発光より、スピン注入の有無を調べた。しかし、100G 程度の小さい磁場を印加するだけで、有機発光ポリマー自体が大きな磁気抵抗を持つことが明らかになり、スピンが注入できているのか検証することができなかった。ただし副産物として、電気化学発光セルの磁気輸送特性の評価を行った結果、発光する前後(自己組織 PN 接合の形成の前後)の電圧で、有機発光ポリマーの磁気輸送特性が、正の磁気抵抗から負の磁気抵抗へ変化する様子を観測した(図5)。これは、発光の前後で、異なるメカニズムにより有機発光ポリマーに磁気抵抗が誘起されていることを示唆している。

この様に、有機材料にスピン注入を行うためには、いくつかの壁があるが、上記の方法を更に発展させていき、将来の有機スピントロニクスデバイスの実現を目指して研究を行っていきたい。

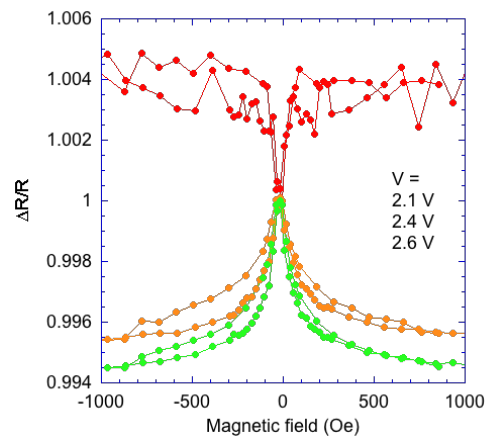


図 5 電気化学発光セルの磁気輸送特性。印加電圧 2.3V 程度で発光するが、発光すると同時に正の磁気抵抗が負の磁気抵抗へ変化する。

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 3 件)

Tatsuya Yamamoto, Takeshi Seki,  
Shimpei Ono, and Koki Takanashi,  
“Observation and suppression of quantized spin waves in microfabricated permalloy elements”,  
Japanese Journal of Applied Physics **53**  
(2014) 04EM01-1 – 04EM01-4. 査読有

Tatsuya Yamamoto, Takeshi Seki,  
Shimpei Ono, and Koki Takanashi,  
“Characterization of spin pumping effect in Permalloy/Cu/Pt microfabricated lateral devices”,  
Journal of Applied Physics **115**, (2014)  
17C505-1 – 17C505-3. 査読有

— 小野新平「イオン液体を利用した有機デバイス」  
の発表  
応用物理 83号 p737-740 2014年 査読有

〔学会発表〕(計 6 件)

Shimpei Ono  
“High performance organic field effect transistors using ionic liquids “  
The Fourth International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and related Nanotechnologies (招待講演)  
(2013年6月19日 石川県立音楽堂)

小野新平  
「イオン液体を用いた新しいエレクトロニクス」  
先端膜工学研究推進機構秋季講演会(招待講演)  
(2013年9月10日 神戸大学)

坂上知、李金鵬、関志朗、小野新平、竹延大志  
有機半導体レーザーへ向けた高分子 LEC の大電流密度  
第 61 回応用物理学会春季学術講演会  
2014年3月19日 青山学院大学

小野新平、三輪一元、坂上知  
高輝度電気化学発光セルの開発  
日本物理学会第 69 回年次大会  
2014年3月29日 東海大学

小野新平、小嗣真人、大河内拓雄、三輪一元  
軟 X 線光電子顕微鏡によるイオンダイナミクスの直接観測  
第 10 回放射光表面科学研究部会・顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム

(2014年7月31日 あいち産業科学技術総合センター)

Shimpei Ono

“Recent developments of light-emitting electrochemical cell”  
International workshop on exotic electronic transport (招待講演)  
(2014年10月17日 千葉)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 5 件)

名称：イオン性素子の製造方法  
発明者：小野新平、三輪一元  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2013-145690  
出願年月日：2013年7月11日  
国内外の別：国内

名称：発光素子および電子機器  
発明者：小野新平、三輪一元  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2013-145691  
出願年月日：2013年7月11日  
国内外の別：国内

名称：発光素子および電子機器  
発明者：小野新平、三輪一元  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2013-145692  
出願年月日：2013年7月11日  
国内外の別：国内

名称：発光素子および電子機器  
発明者：小野新平、三輪一元、ダニエーレ・ブラガ  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2014-181842  
出願年月日：2014年9月8日  
国内外の別：国内

名称：イオン性素子および電子機器  
発明者：小野新平、三輪一元、ダニエーレ・ブラガ、石河泰明  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2014-189663  
出願年月日：2014年9月18日  
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野新平 (ONO Shimpei)  
(一財) 電力中央研究所・材料科学研究所・主任研究員  
研究者番号：30371298

(2)連携研究者

関 剛斎 (SEKI Takeshi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40579611

好田 誠 (KOHDA Makoto)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00420000