

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01481

研究課題名(和文)分子を用いた単電子共鳴スピントランジスタの開発

研究課題名(英文) Developments of single-electron spin transistors with molecular quantum dots

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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：“磁性分子”を“スピン量子ドット”に用いた新規縦型スピントランジスタを実現することを提案した。分子をトンネル絶縁膜に内包した2重トンネル接合を作製し、縦型トランジスタのチャンネル層として用いた。分子軌道を反映した単一キャリアトンネル電流を観測し、ゲート電圧によるドレイン電流の変調を実現した。続いて強磁性電極を用いた2重トンネル接合素子を作製し、単一キャリア伝導と強磁性電極のスピン反転によるトンネル電流のスイッチングを実現した。さらに、有機ラジカル分子をスピン量子ドットとしてトンネル絶縁膜中に内包する技術を確認し、有機ラジカル分子の離散準位に起因するトンネル電流と負の磁気抵抗効果を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本申請課題では、分子の持つ量子ドットとしての優れた特徴と分子スピン機能を融合した新しいスピントランジスタを創成することを目的とした。分子を電子デバイスに用いる提案は古くからあるが、ナノプローブやナノギャップ電極を用いた基礎物性評価に留まってきた。それに対し、本提案素子は、分子が絶縁膜に内包されているため、これまで分子デバイスが苦手としてきたリソグラフィ技術を活用した微細化が可能となる。高集積可能な分子スピントロニクス素子の開発に繋がる成果である。

研究成果の概要(英文)：We have proposed a new vertical spin transistor, where magnetic molecules are embedded as spin quantum dots in a double tunnel junction. First, a double tunnel junction with organic molecules was formed and the junction was employed as the channel layer in the vertical transistor. Single carrier tunneling reflecting molecular orbitals was found to be induced in the transistor. The drain current was effectively controlled by the gate voltage. Second, we have established the formation process of double tunnel junctions based on ferromagnetic electrodes. The induced tunneling current was modulated by the spin inversion in the ferromagnetic electrodes. Finally, we adopted organic radicals as spin quantum dots in the double tunnel junction. We observed the tunneling currents via the organic molecules and consequently achieved the observation of negative magnetoresistance.

研究分野：電子デバイス工学

キーワード：分子スピントランジスタ 量子ドット 磁性分子 2重トンネル接合 縦型トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

リソグラフィ技術の発展による素子の微細化により達成されてきたシリコントランジスタの高性能化は限界を迎えつつある。そのため、従来のデバイス動作とは異なった新しい原理に基づいた次世代ナノデバイスの開発が求められている。そのため、電子の持つスピン機能を利用したスピントランジスタは、高速動作、低消費電力、不揮発性メモリ機能を兼ね備えた情報処理デバイスとして期待されている。また、現在のトランジスタでは“0”と“1”の2値動作だが、多値化が実現できれば、トランジスタの処理能力を飛躍的に向上させることができる。

本申請課題では、分子の持つ量子マテリアルとしての優れた特性と分子スピン機能を組み合わせた多値分子スピントランジスタを実現することを提案した。まず分子は、ナノメートルサイズの均一な粒子で離散した分子軌道を持つ。そのため、サイズ分布の無い理想的な量子ドットとして機能する。分子の持つ帯電エネルギーにより単電子トンネル電流を誘起できれば、分子軌道を利用した多値化が実現できる。また、分子は置換基の付与によりエネルギー準位を自在に変化させることができるため、異種分子を用いた多値化も期待できる。また、有機ラジカル分子に代表される磁性分子を用いれば、分子スピンによるトンネル電流制御も期待できる。これまで、近藤効果による単分子スピン検出や巨大磁気抵抗効果の観測など興味深い知見が得られている。しかしながら、分子デバイスに関する研究は、初期提案から50年近く経っているが、未だに走査型トンネル顕微鏡やナノギャップ電極を用いた単分子接合での物性評価にとどまり、実用化には程遠いのが現状である。

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、“磁性分子”を“スピン量子ドット”として磁気トンネル接合(強磁性電極/絶縁膜/強磁性電極)に内包した2重トンネル接合素子を実現することを目的とした。さらに、上記トンネル接合素子をチャンネル層に用いた縦型トランジスタへ展開し、分子軌道による多値化と分子スピンによる演算機能を併せ持つトランジスタの開発に取り組んだ。まず、分子の持つ量子ドットとしての優れた特徴を活かして、強磁性電極から注入される偏極スピン電流を分子軌道により制御できれば、分子軌道による単電子スピン制御が実現できる。また、分子スピンによりトンネル電流を制御できれば、ゲート電圧と分子スピンによる多彩なスイッチングが実現できる。さらに、縦型構造を採用することにより、ソース・ドレイン間距離をナノメートルオーダーまで微細化できる。これまで、分子デバイスが抱えてきた低移動度の問題を克服できるだけでなく、偏極スピン電流を維持する上で利点となる。上記課題を実現できれば、高速動作、超低消費電力、多値動作、不揮発性メモリ機能を兼ね備えた **Beyond CMOS** デバイスが実現できる。

この目的に対して、本提案課題では以下に示す3つ課題に取り組んだ。まず、これまで取り組んできた金属-絶縁体-半導体(MIS)構造の絶縁膜に分子を量子ドットとして内包した2重トンネル接合素子を基軸として縦型トランジスタへ展開した。分子軌道を反映したトンネル電流を観測し、その伝導機構についてオーソドックス理論を用いたシミュレーションから検討した。また、非磁性電極から強磁性電極へ置き換えた2重トンネル接合を形成し、強磁性電極のスピン反転により分子を流れるトンネル電流をスイッチング(スピンバルブ効果)することに取り組んだ。さらに、磁性分子として有機ラジカル分子を内包した2重トンネル接合素子を作製し、分子スピンによるトンネル電流制御に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 分子を量子ドットに用いた縦型トランジスタ

これまで申請者が検討してきたMIS構造にC₆₀分子を内包した2重トンネル接合をチャンネル層に用いた縦型トランジスタを以下の方法により作製した。高濃度Si基板をRCA法により洗浄し、1%のHF溶液により酸化膜を除去した。その後、酸素雰囲気下で500℃に加熱することで1nm程度の熱酸化膜(SiO₂)を形成した。続いて、C₆₀分子をK-Cellを用いて真空蒸着した。蒸着速度0.3Å/min、蒸着時間を1分程度とすることで、分子を孤立分散させることに成功した。さらに大気暴露することなく、原子層堆積装置に真空搬送し、3nmのAl₂O₃を形成した。上部電極として50nm幅のAu細線を電子線リソグラフィにより形成した。通常、分子デバイスでは有機溶剤やレジストを利用する既存の微細加工技術は適応できないが、本素子では分子が絶縁膜に内包されているため可能となる。ここで、SiO₂およびAl₂O₃はトンネル絶縁膜、Si基板および上部Au電極はソース、ドレイン電極として機能する。さらに、ゲート絶縁膜として30nmのAl₂O₃を原子層堆積法により形成した後、再度トップゲート電極(Au)を電子線リソグラフィによりパターニングすることで縦型トランジスタを作製した。電気測定評価には、4探針低温プローバーを使用した。また、そのトンネル電流の起源を明らかにするため、オーソドックス理論を用いたシミュレーションを行った。

(2) 分子をトンネル絶縁膜に内包した磁気トンネル接合

SiO₂(200nm)/Si 基板上に下部電極として強磁性電極である Ni₈₁Fe₁₉ をマグネトロンスパッタ法により形成し、続いて原子層堆積法により下部トンネル絶縁膜として Al₂O₃ を 1 nm 形成した。その後、C₆₀ 分子を真空蒸着法により蒸着し、3 nm Al₂O₃ を原子層堆積層により形成し、分子を絶縁膜中に内包した。最後に Fe を上部電極としてマグネトロンスパッタ法により形成し、分子を内包した磁気トンネル接合（強磁性電極/絶縁膜/強磁性電極）素子を形成した。上下強磁性電極のスピンの反転する磁場について振動試料型磁力計（VSM）を用いて評価した。また、作製した試料を低温クライオスタットに挿入し、電流-電圧特性および磁気抵抗効果を評価した。

(3) 有機ラジカル分子を内包した 2 重トンネル接合

磁性分子には有機ラジカルであるオリゴフェニレンエチニレンラジカル分子（TEMPO-OPE）を用いた。高濃度 Si 基板上に 1 nm 程度の熱酸化膜を形成した。その後、真空蒸着法により TEMPO-OPE を蒸着、原子層堆積装置により 3 nm の Al₂O₃ を蒸着し、磁性分子をトンネル絶縁膜に内包した。最後に Au 電極を上部電極として真空蒸着し、2 重トンネル接合を形成した。ここで、真空蒸着後も有機ラジカルの持つ分子スピン（不対電子スピン）が維持されていることを確認するため、電子スピン共鳴装置（ESR）により評価した。また、分子が熱分解していないかどうかフーリエ変換赤外分光法により評価した。電気測定には、超伝導マグネット付き低温 4 探針プローバーを用いた。最大 1.5T の磁場を印加しながら電気特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 分子を量子ドットに用いた縦型トランジスタの形成と伝導メカニズム

図 1(a) に作製した縦型トランジスタの断面透過電子顕微鏡（TEM）像を示す。ここで中央部分の Si（ソース電極）/SiO₂/C₆₀/Al₂O₃/Au（ドレイン電極）構造が、C₆₀ 分子を量子ドット、Al₂O₃ (3 nm) と SiO₂ (1 nm) を上下トンネル絶縁膜とした 2 重トンネル接合で、縦型トランジスタのチャンネルとして機能する。図 1(b) にドレイン電流 (I_d) - ドレイン電圧 (V_d) 特性を示す。ここでは、ソース電極として高濃度ドーパ n 型 Si 基板を用いている。正のドレイン電圧において 0.54 V, 0.79 V, 1.04 V に 3 つの明瞭なステアケースが観測された。また、ゲート電圧を 0 V から -15 V へ掃引するに伴い、ドレイン電流が効果的に抑制され、n 型トランジスタとして動作した。一方、p 型 Si 基板をソース電極に用いた場合には、図 1(c) に示すように負のドレイン電圧において -0.68 V, -0.81 V, -0.94 V, -1.07 V, -1.20 V に 5 つのステアケースが観測された。さらに、ゲート電圧を -10 V から 15 V へ増加するに伴いドレイン電流が減少することから、p 型トランジスタとして機能した。また、チャンネル長は僅か 5 nm 程度であるが 3 桁以上のゲート電圧によるドレイン変調を示し、良好なトランジスタ動作を示した。

ここで重要な点は、n 型 Si 基板を用いた場合には 3 つ、p 型シリコン基板を用いた場合には 5 つのステアケースが観測されたことである。また、そのステアケースの間隔は均等である（n 型 Si 基板では 0.25 V、p 型 Si 基板では 0.13 V）。C₆₀ 分子は、3 重縮退した LUMO と 5 重縮退した HOMO を持つことが知られている。そのため n 型 Si 基板を用いた場合には、Si 基板から C₆₀ 分子の LUMO へ単一電子伝導が生じ、p 型 Si 基板を用いた場合には、Si 基板から C₆₀ 分子の HOMO へ単一正孔伝導が生じていると考えられる。

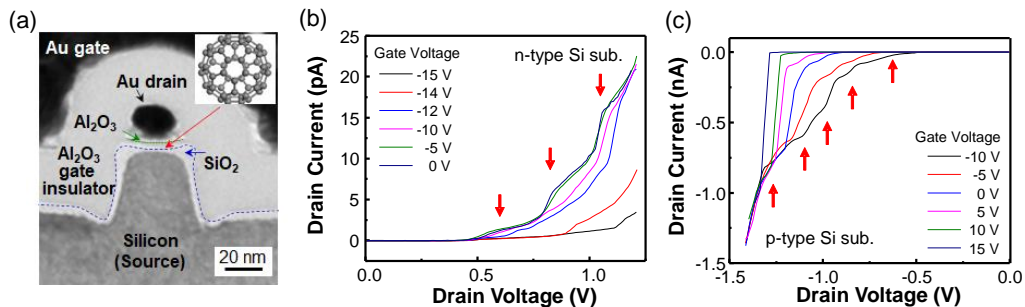
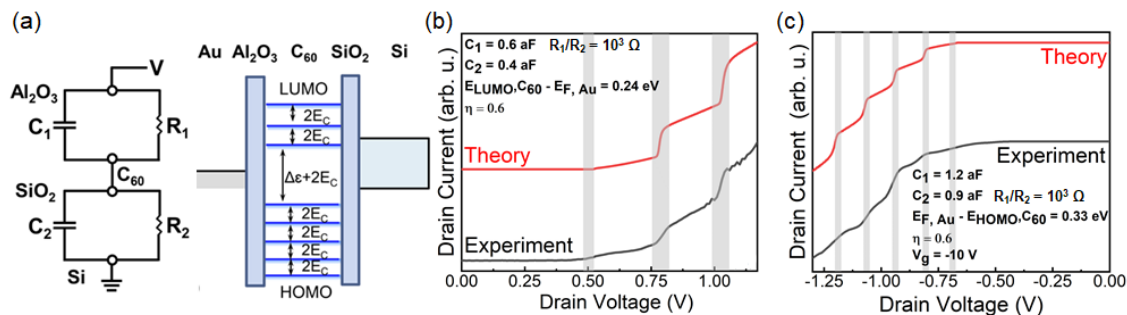


図 1. (a) 分子を用いた縦型トランジスタの断面 TEM 像。図中央の Si/SiO₂/C₆₀/Al₂O₃/Au 構造が 2 重トンネル接合として機能する。作製した縦型トランジスタの I_d - V_d 特性 ((b) n 型 Si 基板、(c) p 型 Si 基板)。測定温度は 20 K である。

上記仮説を立証するためにオーソドックス理論を用いたシミュレーションを行った。まず、本提案素子の等価回路は図 2(a) のように書き表すことができる。単電子あるいは単正孔トンネリングが生じているのであれば、分子の化学ポテンシャルは分子軌道のエネルギー（HOMO あるいは LUMO）と帯電エネルギーの足し合わせとして表される。前述したように C₆₀ 分子の場合は、LUMO が 3 重縮退、HOMO が 5 重縮退しているため、単一キャリア伝導が生じると HOMO および LUMO の縮退したエネルギー準位が $2E_c$ のエネルギー間隔でシフトし、異なる準位として観測される。続いてオーソドックス理論を用いたシミュレーション結果と実験値を図 2(b)、2(c)

に示す。上下トンネル接合の容量(C_1 , C_2)、抵抗比(R_1/R_2)および分子軌道のエネルギー準位を考慮することで実験値を再現することに成功した。この結果は、分子の持つ帯電エネルギーにより



分子軌道を介した単一キャリアトンネリングが実現できていることを示している。図 2. (a) 縦型トランジスタの等価回路とエネルギーダイアグラム。作製した縦型トランジスタの I_d - V_d 特性とシミュレーション結果の比較 ((b) n 型 Si 基板、(c) p 型 Si 基板)。いずれの場合も黒線は実験値、赤線はオーソドックス理論によるシミュレーション結果に対応する。

(2) 分子をトンネル絶縁膜に内包した磁気トンネル接合

強磁性電極からの偏極スピン電流を分子軌道により制御することを目的として、図 3(a)に示す磁気トンネル接合 (強磁性電極/絶縁膜/強磁性電極) に分子を量子ドットとして内包した 2 重トンネル接合を作製した。ここで、下部強磁性電極には Ni₈₁Fe₁₉、上部強磁性電極には Fe を用いた。また、分子材料には、これまで MIS 構造での 2 重トンネル接合素子で実績がある C₆₀ を用いた。図 3(b)に示すように 5 K において、明瞭なステアケースが観測され、 dI/dV 曲線でのピーク位置は、図 1(a)および 2(b)で示した MIS 構造で観測されたステアケース位置と概ね一致する (注: 図 3(b)では便宜上、LUMO, LUMO+1, LUMO+2 と記載したが、図 2(b)の解析結果から LUMO の 3 重縮退軌道に対応する)。さらに、磁気抵抗測定において明瞭なヒステリシスを観測し、25% 程度の負の磁気抵抗効果を観測した (図 3(c))。この磁気抵抗のスイッチング磁場は、VSM を用いた強磁性電極スピンの反転磁場に対応しており、スピンバルブ効果による単電子トンネル電流の変調を実現した。しかしながら、通常、磁気トンネル接合では正の磁気抵抗効果が観測されるが、本素子では負の磁気抵抗効果が観測された。この要因については、まだ明らかになっていないが、分子軌道が関連していると考えられる。今後、絶縁体中での分子軌道計算および強磁性電極スピンの状態密度計算と合わせて明らかにしていく。

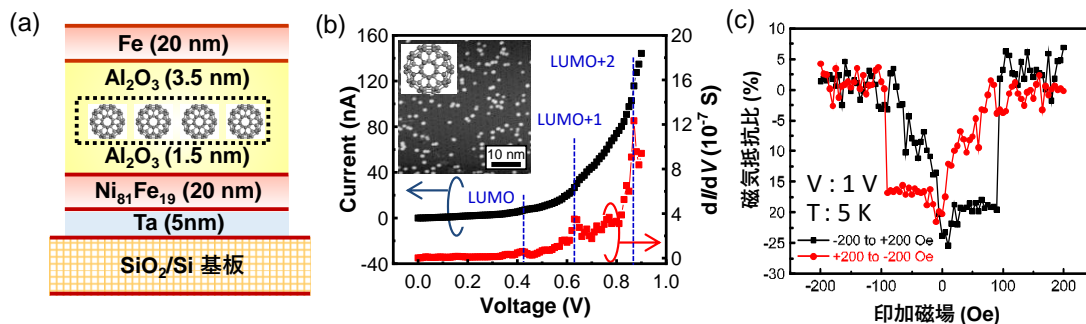


図 3. (a) 分子をトンネル絶縁膜に内包した磁気トンネル接合の模式図。作製した磁気トンネル接合素子の (b) I - V および dI/dV 特性と (c) 磁気抵抗効果。測定温度は 5 K である。

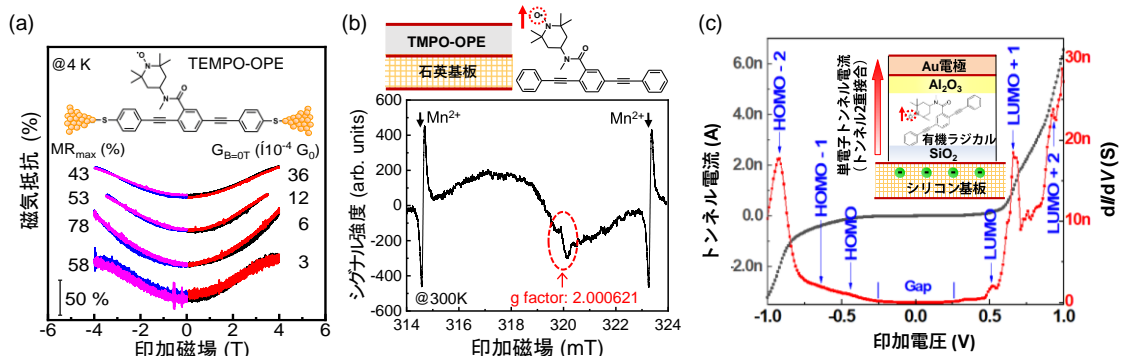
(3) 有機ラジカル分子を内包した 2 重トンネル接合

分子スピントランジスタの実現に向けて、2 重トンネル接合を流れるトンネル電流を分子スピンにより変調することを試みた。磁性分子には、これまでメカニカルブレイクジャンクション法により形成した単分子接合において 287 % に及ぶ巨大磁気抵抗効果を観測したオリゴフェニレンエチンラジカル分子 (TEMPO-OPE) (図 4(a)) を用いて検討した。

まず初めに有機ラジカル分子の持つ不対電子スピン (分子スピン) が真空蒸着後においても保持されていることを明らかにするために電子スピン共鳴法を用いて評価した。図 4(b) に石英基板上に蒸着した TEMPO-OPE 薄膜 (14 nm) の ESR スペクトルを示す。320 mT の磁場において、試料の持つ不対電子スピンに起因するシグナルを観測した。算出された g 因子は 2.00062 であり、溶液中で観測した有機ラジカル分子の不対電子スピンのものと一致した。この結果から、真空蒸着後も有機ラジカル分子の不対電子スピンの消失すること保持されていることが確認された。また、上記試料をフーリエ変換赤外分光法により評価した結果、N-O 結合 (TEMPO ラジカル) に起因する分子振動を確認し、真空蒸着では熱分解しないことが分かった。この結果からも ESR 測定結果の妥当性が示された。

次に MIS 構造のトンネル絶縁膜に TEMPO-OPE 分子を内包した試料の I - V 特性および dI/dV 特性を図 4(c) に示す。TEMPO-OPE 分子の蒸着量は、C₆₀ 分子を用いた場合と同程度とした。ま

た、測定温度は 5 K で行った。I-V 特性においてステアケースを観測し、dI-dV 特性において観測されたピーク位置は、TEMPO-OPE 分子の分子軌道に対応する。このように 2 重トンネル接合素子の中で TEMPO-OPE 分子を流れるトンネル電流を初めて観測することに成功した。さらに変化量としては小さいが 1.5 T の磁場において、3 % 程度の負の磁気抵抗効果を得た。この結果



は、分子スピンによりトンネル電流を制御できる可能性を示している。

図 4. (a) メカニカルブレイクジャンクション法により形成した TEMPO-OPE 単分子接合での磁気抵抗効果。(b) 石英基板上に蒸着した TEMPO-OPE 薄膜の ESR スペクトル。(c) 5 K で測定した TEMPO-OPE を量子ドットとして内包した 2 重トンネル接合での I-V および dI-dV 特性。

まとめ

本研究課題では、磁性分子を量子ドットに用いた縦型分子スピントランジスタを実現することを目的として、以下に挙げる成果を得た。まず、分子をトンネル絶縁膜に内包した 2 重トンネル接合を作製し、縦型トランジスタのチャンネル層として用いた。分子軌道を反映したトンネル電流を観測し、ゲート電圧によるドレイン電流の変調を実現した。また、オーソドックス理論を用いたキャリア伝導機構の解析から、内包した分子の帯電エネルギーにより単一キャリア伝導が誘起されていることを明らかにした。次に非磁性電極から強磁性電極へ置き換えた 2 重トンネル接合 (磁気トンネル接合) 素子を作製し、単一キャリア伝導と強磁性電極のスピン反転によるトンネル電流のスイッチングを実現した。さらに、有機ラジカル分子をスピン量子ドットとして壊す事無くトンネル絶縁膜中に内包する技術を確認し、有機ラジカル分子の離散準位に起因するトンネル電流を観測することに成功した。また、3%と変化量としては小さいが負の磁気抵抗効果を観測し、分子スピンによるトンネル電流制御の可能性を示した。今後、本課題の最終目的であった縦型トランジスタへ発展させ、ゲート電圧及び分子スピンを組み合わせた多彩な分子スピントランジスタ動作を実現していく。

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 Basu Tuhin Shuvra, Wakayama Yutaka, Hayakawa Ryoma	4. 巻 3
2. 論文標題 Theoretical Insight into Quantum Transport Via Molecular Dots in a Vertical Tunnel Transistor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 973 ~ 978
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.0c01056	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10件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Ryoma Hayakawa, Yutaka Wakayama
2. 発表標題 Vertical Resonant Tunneling Devices Brought about by Integration of Attractive Molecules into Current Si devices
3. 学会等名 2019 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryoma Hayakawa, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama
2. 発表標題 Vertically-aligned molecular transistors for large-scale integration
3. 学会等名 10th international conference on molecular electronics & bioelectronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryoma Hayakawa
2. 発表標題 Vertically-aligned resonant tunneling devices with organic molecules as quantum dots
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川竜馬、小橋和義、若山裕
2. 発表標題 アンチ・アンバイポーラトランジスタの開発 I 動作原理と多値論理回路への応用
3. 学会等名 第67回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryoma Hayakawa
2. 発表標題 Vertical resonant tunneling transistors with molecular quantum dots
3. 学会等名 International conference on nanoelectronics strategy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 早川竜馬
2. 発表標題 機能性分子を用いた共鳴トンネルデバイス
3. 学会等名 FT-IR・ラマンユーザーズフォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 早川竜馬
2. 発表標題 機能性分子を量子ドットに用いた共鳴トンネルデバイス
3. 学会等名 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryoma Hayakawa
2. 発表標題 Vertical resonant tunneling transistors with molecular quantum dots
3. 学会等名 International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN) 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryoma Hayakawa
2. 発表標題 Quantum molecular devices for large-scale integration
3. 学会等名 2019 International Symposium on Future Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryoma Hayakawa
2. 発表標題 Vertical resonant tunneling devices with attractive molecular quantum dots
3. 学会等名 MANA international symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Ryoma Hayakawa, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama (Yutaka Wakayama, Katsuhiko Ariga, Editors))	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 338
3. 書名 System-Materials Nanoarchitectonics	

〔産業財産権〕

〔その他〕

SAMURAI
https://samurai.nims.go.jp/profiles/hayakawa_ryoma?locale=ja

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
研究協力者	フーン トーマス (HUHN Thomas)		

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	コンスタンツ大学		