

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20360010

研究課題名(和文) 低分子有機半導体を用いたスピンバルブ素子の作製

研究課題名(英文) Preparation of spin-valves based on low-molecular weight organic semiconductors

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

研究成果の概要(和文)：強磁性金属/有機半導体/強磁性金属のサンドイッチ構造を作製し、磁場中での電気抵抗変化を計測した。磁気抵抗効果の符号が、有機材料の p 型、n 型の伝導特性および膜厚によって変化すること、界面の構造によって磁気抵抗効果特性が大きく変化することを見いだした。

研究成果の概要(英文)：Magnetoresistance of sandwich structures composed of ferromagnetic metal/organic semiconductor/ferromagnetic metal. It was found that interface between organic layers and electrodes governed the magnetoresistance, and the sign of magnetoresistance was affected by the p/n conduction type and film thickness of organic layers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2009年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

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：有機半導体、スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

次世代デバイスとしてスピントロニクスおよびその関連分野の研究に大きな関心と期待が寄せられ、材料面では、磁性金属に加え、強磁性を示す酸化物や半導体が設計・開発され、演算素子への展開が期待されている。一方、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る。長距離のスピン輸送能が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。

有機材料および炭素系材料の磁気抵抗の計測には、2種類のサンドイッチ構造が用い

られていた。ひとつは、非磁性絶縁体基板に、構成材料を積層したもので、縦型または積層型と呼ぶ。ユタ大学のグループが、アルミニウムキノリン錯体 (Alq_3) 薄膜を中間層に用い、11K で 40%の磁気抵抗比を観察した (Z. H. Xiong et al., Nature 427, 821 (2004))のをきっかけに、当時5つのグループから5件の論文が発表されていた。

もうひとつの構造は、数百 nm から数 μm のギャップを有する強磁性電極を作製し、材料を架橋する方法で、横型と呼ぶ。Tsukagoshi らによってカーボンナノチューブ (CNT) を 200nm のギャップを有するコバ

ルト電極に架橋して電気伝導度の磁場依存性を調べた研究 (K. Tsukagoshi et al., Nature 401, 572 (1999))以降, CNT やグラフェンシートなど炭素系材料を用いた報告があるが, 一般の低分子系有機材料を用いた報告はなかった。

2. 研究の目的

軽元素で構成される有機分子では, スピン軌道相互作用が小さく, 無機材料に比べ長距離のスピン輸送が期待される。下記の課題を明らかにして, 「分子スピントロニクス」の学問領域を牽引することを目標とする。

- (1) 強磁性電極/有機半導体界面の構造および電子状態を制御し, スピン注入機構を解明して, 高効率のスピン注入界面の設計指針を導出する。
- (2) 有機薄膜および結晶中のスピン拡散長を定量的に計測し, スピンの散乱機構を明らかにする。
- (3) 横型スピバルブ構造において, ゲート電極を配置して FET 構造を作製し, スピン依存特性を明らかにして演算素子の可能性を示す。

3. 研究の方法

- (1) 積層型素子における ambipolar スピバルブ特性の発現: 強磁性電極/有機薄膜/強磁性電極の積層型構造において, 有機半導体の不純物ドーパなどにより, 磁気抵抗の負号を制御することを試みる。
- (2) 横型素子において, 電極と有機材料の界面構造を制御することにより, スピン注入を試みる。

電極としては, LSMO 薄膜を用いた。

LSMO はハーフメタルのひとつであり, フェルミエネルギー近傍では, アップまたはダウンの片方のスピンに対してのみバンドギャップを有し, スピン分極率は理論上 100%となる。薄膜は, SrTiO₃(100) 単結晶を基板とし, パルスレーザー堆積法を用いて作製し, X線回折により構造を確認した。膜厚は約 100 nm とした。

作製した LSMO 薄膜は, 電子ビーム露光とアルゴンイオンエッチングにより電極に加工した。素子の作製は, グローブボックスを介した成膜装置を用い, 電極の酸化を防いだ。電気伝導度計測は, 極低温プローブを用い液体ヘリウム温度から室温の範囲で, 磁場を印加しながら行った。

4. 研究成果

- (1) 積層型スピバルブによる磁気抵抗効果の符号制御

下部 LSMO 電極 と 上部 Co 電極間に, さまざまな有機材料を挿入して磁気抵抗効果を調べたところ, 膜厚と有機材料の種類によつ

て, 磁気抵抗効果の符号が変化することを見出した。図 1 は LSMO および Co を下部および上部電極とし, C₆₀(a) およびペンタセン(b) を中間層とする積層型素子のスピバルブ特性である。磁気抵抗の符号が異なっていることが判る。他の有機材料でも実験を行った結果を表 1 に整理する。一般的に, LSMO/絶縁体/Co トンネル磁気抵抗効果素子では負の磁気抵抗効果が現れる。表より, 有機材料の膜厚が薄い場合は, 有機材料は単なるスペーサーとしての役割しか無く, すべて負の磁気抵抗効果が現れるのに対し, 厚い場合は, 分子軌道が重要な役割を果たしていることが示唆された。

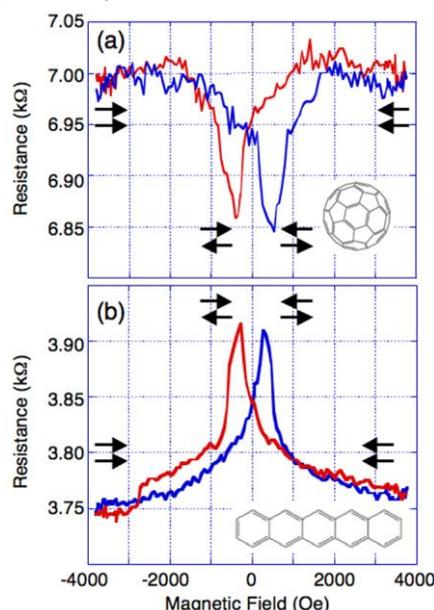


図 1. Co/有機/LSMO 積層型素子の 7K におけるスピバルブ特性 (a)C₆₀, (b)ペンタセン。

表 1. 積層型スピバルブにおける磁気抵抗効果の符号

有機材料	薄膜	厚膜
アルミニウム N 型 キノリウム錯 体(Alq3)	負	負
C60 N 型	負	負
ペンタセン P 型	負	正
チタニルフタ ロシアニン P 型	負	正
トリフェニル ジ ア ミ ン (TPD) P 型	負	正

- (2) 有機材料と磁性金属の共蒸着層の挿入によるスピバルブの作製

積層型下部電極としてハーフメタルの LSMO を用いた場合は, スピバルブ特性が得られるが, 代わりにコバルトやニッケルな

どの強磁性金属を用いた場合、我々のグループでは、スピバルブ特性を観察することができていない（世界的には、観察できるとするグループもある）。金属と有機半導体の伝導度の違いに起因すると考えられるが、それを回避する方法として、図7に示したように、下部強磁性金属と有機材料の間に両者の共蒸着層を挿入するとスピバルブ特性が観察されることが判った。これは、共蒸着層が電極として利用できる事を示しており、フレキシブルなスピバルブ素子の開発の礎を築いた。

(3) 横型スピバルブ素子の作製

電子ビームリソグラフィにより、200 nm のギャップを有する LSMO 電極を作製し、ペンタセン蒸着膜あるいは単結晶を用いて極低温で磁気抵抗効果を測定した。その結果、最大約 6% の抵抗変化を観察した。

また、これまでの実験では、強磁性電極/有機材料/強磁性電極のサンドイッチ構造を用いた磁気抵抗変化の計測が中心であったが、この方法では、界面の効果を排除することができず、有機材料内をスピが輸送されていることの証明が難しかった。今年度は、微細加工技術を駆使し、4つの電極からなる素子を構成し、分子性導体単結晶を試料として、スピンの注入を確認した。

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 13 件)

1. “Magnetoresistance of single molecular junctions measured by a mechanically controllable break junction method”, R. Yamada, M. Noguchi and H. Tada, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 053110-3pages (2011).
2. “Side-chain effects on electronic structure and molecular stacking arrangement of PCBM spin-coated films”, P. Bazylewski, K. Kim, J. Forrest, H. Tada, D. Choi and G. Chang, *Chem. Phys. Lett.* **508**, 90-94 (2011).
3. “Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Solution-Processable, Electronegative Oligomers Containing Dicyanomethylene-Substituted Cyclopenta[b]thiophene”, Y. Ie, K. Nishida, M. Karakawa, H. Tada, A. Asano, A. Saeki, S. Seki and Y. Aso, *Chemistry-A Eur. J.* **17**, 4750-4758 (2011).
5. “Mechanism of electrical conduction through single oligothiophene molecules”, L. S. Kei, S. Tanaka, R. Yamada and H. Tada, *Func. Mater. Lett.* **3**,245-248 (2010).
6. “All-organic coaxial nanocables with interfacial charge-transfer layers: electrical conductivity and light-emitting-transistor behavior”, J. H. Kim, A. Watanabe, J. W. Chung, Y. Jung, B. K. An, H. Tada, S. Y. Park, *J. Mater. Chem.* **20**,1062-1064 (2010).
7. “Air-stable n-type organic field-effect transistors based on carbonyl-bridged bithiazole derivatives”, Y. Ie, M. Nitani, M. Kawahara, H. Tada and Y. Aso, *Adv. Func. Mater.* **20**, 907-913 (2010).
8. “Patterning of organic semiconductors on Silicon oxide using an atomic force microscope with an alternating-current electric field”, R. Kimura, R. Yamada and H. Tada, *Appl. Phys. Express.* **2**, 115001-3-pages (2009).
9. “Electrical resistance of long oligothiophene molecules”, R. Yamada, H. Kumazawa, S. Tanaka, and H. Tada, *Appl. Phys. Express* **2**, 025002-3 pages (2009).
10. “Planar-type spin-valves based on low-molecular-weight organic materials with $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ electrodes”, T. Ikegami, I. Kawayama, M. Tonouchi, S. Nakao, Y. Yamashita and H. Tada, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 153304-3 pages (2008).
11. “Electrical conductance of oligothiophene molecular wires”, R. Yamada, H. Kumazawa, T. Noutoshi, S. Tanaka and H. Tada, *Nano Lett.* **8**, 1237-1240 (2008).
12. 「有機スピントロニクスにおける界面制御」, 多田博一, *表面科学*, **32**(3), 152-157 (2011).
13. 「分子を用いたスピントロニクス素子」多田博一, *機能材料*, **29**(5),16-20 (2009).

[学会発表] (計 15 件)

1. 分子性導体を用いた非局所スピバルブの研究
川相義高, 荒正人, 多田博一
日本物理学会 2011 年秋季大会
富山 9/21-9/24, 2011.
2. 導電性低分子材料を用いた有機スピバルブの研究
川相義高, 荒正人, 多田博一
第 7 2 回応用物理学会学術講演会
山形 8/29-9/2, 2011.
3. Spin Dependent Carrier Transport in Layered Sandwich Structures of Co/organic materials/LSMO with p- and n-type Molecules
Yosuke Takeda, Tomohiro Ujino, Ryota Sasaki, Yoshitaka Kawasaki and Hirokazu Tada
Electronics and Bioelectronics

Sendai, 3/16-3/18, 2011

4. 分子ナノ技術の現状と戦略

冨田 博一

第18回 エレクトロニクス基礎研究所公開シンポジウム「有機エレクトロニクス研究開発の最前線 ―分子技術からデバイス応用まで―」

大阪電気通信大学 12/17-12/17, 2010

5. 有機スピンバルブ素子における強磁性金属/有機材料の界面制御

竹田洋輔、佐々木亮太、冨田博一

第71回応用物理学学会学術講演会

長崎 9/14-9/17, 2010

6. 強磁性金属/有機/強磁性金属積層型素子における界面制御

竹田洋輔、佐々木亮太、冨田博一

第57回応用物理学関係連合講演会

神奈川 3/17-3/20, 2010

7. Spin injection and transport in organic semiconductors

Hirokazu Tada

9th International Conference on Nano-Molecular Electronics

Kobe, Japan 12/14-12/16, 2010

8. Preparation of Organic Spinvalves

Hirokazu Tada

The 5th International Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology (IWAMSN2010)

Hanoi, Vietnam 11/9-11/12, 2010

9. Spin valve characteristics in nickel/ single molecule /nickel junctions

Motoki Noguchi, Ryo Yamada, Hirokazu Tada

The 6th International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology

Kobe, Japan 10/25-10/29, 2010

10. Modification of the interface between ferromagnetic metal electrodes and organic films in layered spin-valve devices

Yosuke Takeda and Hirokazu Tada

Spin III

Amsterdam, Holland 8/30-9/3, 2010

11. Modification of Interface Structures between Ferromagnetic Metals and Organic Films in Layered Spin-valve Devices

Yosuke Takeda and Hirokazu Tada

SSSJ-A3 Foresight Joint Symposium on Nanomaterials and Nanostructures

Tokyo, Japan 7/5-7/7, 2010

12. Preparation of Organic Spinvalves

Hirokazu Tada

3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUNCTIONAL MATERIAL AND DEVICES 2010 (ICFMD)

Terengganu, Malaysia 6/13-6/17, 2010

13. Spinvalves Based on Low Molecular Weight Organic Semiconductors

Hirokazu Tada

International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials

Osaka, Japan 5/30-6/4, 2010

14. Preparation of layered-type organic spin-valve devices with La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃

T. Ikegami, I. Kawayama, M. Tonouchi, H. Tada

Fifth International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics

Miyazaki 3/15-3/18, 2009

15. Magnetoresistance of layered and lateral sandwich structures composed of ferromagnetic metals and organic semiconductors

多田博一

日本磁気学会・スピントロニクス研究会

京都 12/8-12/8, 2008

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔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

冨田 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

山田 亮 (YAMADA RYO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20343741

(3) 連携研究者

なし