

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655133

研究課題名(和文) 分子デバイス測定に向けた微小/薄膜試料の時間領域電子スピン共鳴装置の開発

研究課題名(英文) Development of time-resolved ESR apparatus for micro/thin-film samples toward the application of molecular device measurement

研究代表者

手木 芳男 (TEKI, YOSHIO)

大阪市立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00180068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本課題は、ESR装置の心臓部である空洞共振器の試料挿入部分等の軽微な改良により、装置の高感度化を図り、分子素子研究やスピントロニクス研究に応用する事を目指した挑戦的課題である。動的電子スピン分極が小さい物質やスピン数の少ない試料でも過渡的な状態の検出が可能となるよう、時定数1μ秒まで検出可能な高速DSPロックインアンプを用いて、時間分解ESR装置の高感度化を試みた。簡単な回路を自作し、分子デバイス研究にとり有力な電流検出ESRを同じ装置で測定可能にした。最近スピントロニクス分野のホットな話題であるスピンポンピングの実験装置としても使用できるようESR装置の制御プログラムを改良した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to develop ESR apparatus which can apply easily for molecular device or spintronics researches by a minimum modification of the commercial ESR apparatus. A commercial high-speed DSP lock-in amplifier and the home-made external field-modulation unit was used for the detection. The sensitivity improvement of the time-resolved ESR was carried out using high-speed phase-sensitive detection until 1 micro second of time-constant. As the results, the sensitivity improvement was achieved to some extent but some points of issue to solve were clarified. We have also made a simple electric circuit and a detection probe which can measure the electrical detection of ESR signal for the devices using the same ESR apparatus using the DSP lock-in amplifier. We made home-made programs, which control all apparatus and make the measurements of a variety of ESR possible. Furthermore, we modified the program to use for a spin-pumping that is a recent hot topic in the spintronics.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電子スピン共鳴 分子デバイス測定 時間分解ESR 高速DSPロックインアンプ

### 1. 研究開始当初の背景

ESR は、時間分解能が光学測定等比べて低い、電子状態の詳細な情報を得ることができる。また、光検出法や電流検出法を適用することにより、特定の発光物質の信号や、他の信号にうもれている伝導電子等の信号のみを選択的に検出することが可能である。これらの利点は、分子エレクトロニクスや EL、太陽電池等の機構解明にとり極めて強力な研究手段となり得る。電流検出 ESR や光検出 ESR 法はすでに報告されている方法ではあるが、それらを時間分解測定、温度変化測定と組み合わせる測定は多くは無い。また、軽微な装置の軽微な改良で簡便にそれらを可能にし、ある程度の高感度化を図る事ができれば、分子素子やスピントロニクスへの ESR 法の展開が容易になる。

### 2. 研究の目的

本課題は、既存の ESR 装置の心臓部である空洞共振器の試料挿入部分等の軽微な改良により微小試料、薄膜試料の測定や、分子素子研究、スピントロニクス研究へ応用を可能にする事を目指した挑戦的課題である。最近容易入手できるようになった高速 DEP ロックインアンプを 1 台導入する事により、あとは装置制御プログラムの自作と、簡単な回路の作成と試料挿入部の改良により、高感度時間分解 ESR、電流検出、電圧検出 ESR 等を含む多様な ESR 法の適用を可能にする事を目的とした。また、時間領域 ESR の高感度化にも挑戦する事を目的とした。さらに、最終的には、それらを組み合わせて電流検出 ESR の時間領域測定を比較的簡単に、高感度で行える装置の改良を目指した。

### 3. 研究の方法

微小試料や有機薄膜試料等ではスピンの絶対量が極端に少ないため、試料挿入部に真空蒸着による微小電極を作成し改良することにより電極等を導入してもできるだけ Q 値を下げないで感度の向上を図るとともに以下に示す (1) ~ (5) の測定方法の改良、装置の改良、装置制御プログラムの自作等を行った。テスト試料を選定し、それぞれの改良の成果を検証した。

(1) Q 値を下げずに電圧印加・電流検出が可能な電極の試作

(2) 高速外部変調への改良と、高速ロックインアンプを使用した磁場掃引 ESR 制御プログラムの作成

(3) 電流・電圧検出 ESR を可能にする簡単な回路の自作と、ESR 用クライオスタット (Oxford ESR910) の試料挿入部に導入できる電圧印加・電流検出プローブの自作

(4) 時間分解 ESR 測定の制御プログラムの作成と高感度時間分解 ESR へ向けた改良

(5) スピンポンピングの実験装置としても

使用できる制御プログラムの更なる改良

### 4. 研究成果

#### (1) Q 値を保持した電極導入方法等の検討

合成石英 (sprazil) の薄板上に、真空蒸着法を用いてヘリウムクライオスタットにも挿入できる検出リード線や電圧印加リード線を同時に直接蒸着プリントした電極を作成した。それを熱交換のための 1mm $\Phi$  程度の穴をあけた合成石英管に挿入して ESR 空洞共振器に挿入し Q 値を調べたところ Q 値約 4300 程度までの低下 (電極を挿入しない時の Q 値約 7000 程度) で抑えられる事が解った。手始めとして試料として TTF-TCNQ の針状結晶を拡散法で作成し、針状結晶 1 本で通常の ESR の温度変化測定を行った。TTF-TCNQ が金属-絶縁体転移を起こす温度近傍で、それまで非対称な線型 (ダイソニアン) がガウス型に一次微分の通常の絶縁体の ESR 信号へと変化する事を確認し、この方法で試料の冷却がうまく行える事を確認できた。

#### (2) 高速外部変調への改良の結果

数  $\mu$  秒の時間分解能で位相検波による高感度化した時間分解 ESR 測定を可能にする目的で、2 位相の高速 DSP ロックインアンプ (Signal Recovery Model 7280) を備品として購入し、ロックインアンプ自体に備わっている外部出力のサイン波を TTL 変換する回路を付け加え、マイクロ波立体回路に組み込んだ PIN モジュレータによりマイクロ波の高速 ON/OFF 変調を可能にした。

また、高速磁場変調には、ロックインアンプの出力回路から出るサイン波を固体 RF アンプ (Mini Circuits ZHL-32A) で増幅して、自作のインピーダンス整合回路を通して、市販の ESR 空洞共振器の 100 kHz 磁場変調コイルに導入し、最速で 1 MHz の磁場変調も可能にした。以下の図 1 に、1 MHz 磁場変調、ロックインアンプの時定数 1  $\mu$  秒で得られた Strong Pitch の ESR 信号を示す。

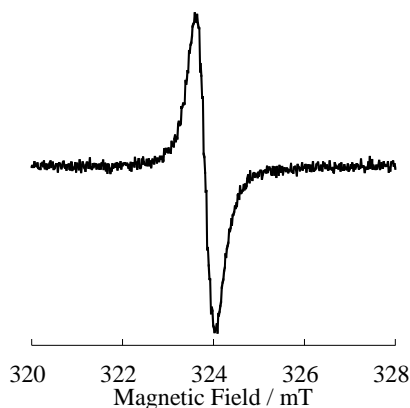


図 1 時定数 1  $\mu$  秒で得られた Strong Pitch の ESR 信号

磁場変調の振幅は市販の装置の 100 kHz 変調の場合に比べて、一桁以上小さい変調振幅した掛ける事ができなかったが、通常の常磁性試料の検出には十分な変調がかかっている事が上の結果から確認できた。この点は、もっと大出力の RF アンプを使用すれば改善できるが、今回は予算の関係で小型の固体 RF アンプを購入して実験した。また、高速 DSP ロックインアンプを使用した磁場掃引 ESR 制御プログラムは、LabVIEW を用いて自作した。

### (3) 電流/電圧検出 ESR 法への改良の結果

比較的感度の高い CW-ESR 測定と、電流検出 ESR 測定により有機伝導体の伝導電子が感度良く検出できるかを調べた。試料としては TTF-TCNQ の針状結晶を電解法と、拡散法で作成し、針状結晶 1 本で測定を行った。CW-ESR では  $g \approx 2$  付近に ESR 信号が感度よく検出できたが、通電して電流をロックイン検波して ESR 測定を行った場合は信号が得られなかった。これは、選択した試料、電流検出の方法の両方に問題があると思われるので、文献ですでに電流検出で ESR 信号が検出できる事が知られている整流ダイオード (1N4007) をテスト試料として用いて改良した装置のテストを行った。装置は市販のソフト LabVIEW (ナショナルインスツルメンツ社) を用いて自作した制御プログラムによりコンピュータ制御した。この自作制御プログラムは、後で述べる時間分解 ESR 用に作成したものを改良した。

また、電流/電圧検出 ESR 用に極低温用同軸ケーブルに BNC を取り付けたプローブ (写真) を自作した。このプローブの先端にアダプター (1) により蒸着電極をプリントした合成石英板を取り付けられるようにした。このプローブを合成石英の管の中に封入し、He 移送型 ESR 用クライオスタット (Oxford ESR910) に挿入できるように設計・制作した。テスト試料の 1N4007 は、嵩高いのでこの写真では蒸着電極を使用せず試料を、プローブの同軸ケーブルに微細銅線と銀ペーストで接続した。



図2 温度可変電流/電圧検出 ESR 用に自作したプローブの写真。(a)自作プローブ、(b)分解写真 (Oリングによる断熱真空の保持部分)

さらに、電流/電圧検出 ESR 用に簡単な回路 (図3) を自作して実験を行った。図4には、この装置を用いて得られた 1N4007 の典型的な電流検出 ESR 信号をしめす。電圧検出法で目的の信号が感度良く検出できているのが解る。

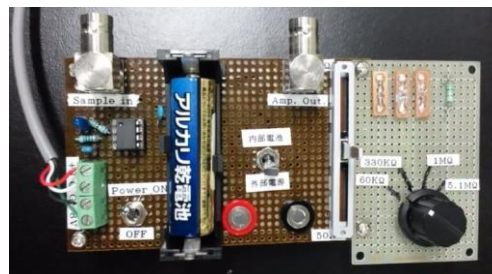


図3 自作回路の写真  
電池と外部安定化電源の切り替え可、回路低抗の選択可能

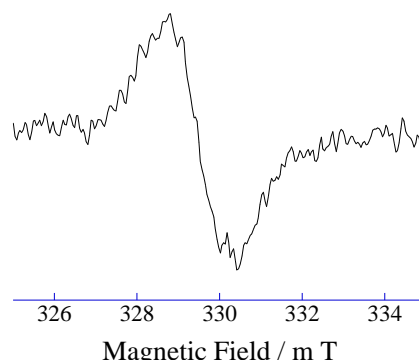


図4 電流/電圧検出 ESR 信号  
(測定条件:  $V = +1.5$  V, 磁場変調周波数 80 Hz, マイクロ波周波数 9.24322 GHz, マイクロ波パワー 150 mW, 室温)

現在、電圧パルスを印加して、高速ロックインアンプで検波後、その後の時間変化をオシロスコープで測定する事を計画している。これが上手くいけば、当初の計画が可成りの程度まで達成できた事になる。

### (4) DSP ロックインアンプを用いた時間分解 ESR の高感度化の結果

YAG レーザー励起を起点とし、高速位相敏感検波には 2 位相の高速 DSP ロックインアンプ (Signal Recovery Model 7280) を用いて時定数数  $\mu$  秒 で検波後の信号を、高速オシロスコープで時間分解測定した。1 MHz の磁場変調は、先の (2) でテストした外部磁場変調回路を用いて ESR 共振器へ導入した。今回、ナフチリイミド-アントラセン系や有機 CT 錯体系で、性能テストを実施した。時間分解能は  $1 \mu$  秒であるが通常的时间分解 ESR に比べ、感度が数倍向上した信号が得られ、本研究の目的の一部は達成された。この

成果は、平成24年度日本化学会春季年会と平成25年度の分子科学討論会で発表した[1]。装置は自作した制御プログラムによりコンピュータ制御した。装置のブロック図を図5に示す。

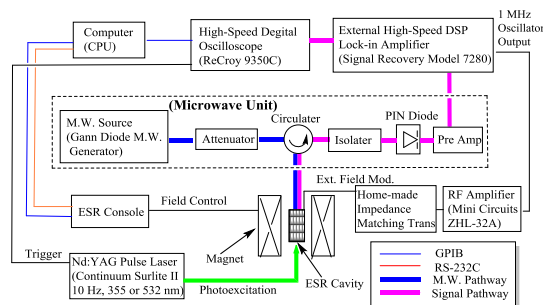


図5 装置のブロック図

図6には、アントラセン/ナフチリイミド電荷移動錯体の単結晶を作成し、結晶1本を用いて測定した時間分解ESRの結果をしめす。DSPロックインアンプを用いて測定した場合(a)の信号/ノイズ比は、通常の直接検波による場合(b)に比べ明らかに改善している事が解る。

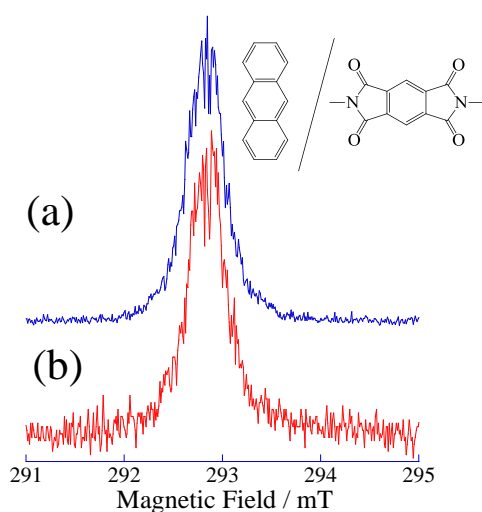


図6 時間分解ESR信号の比較

しかし、信号と変調の位相が十分一致できない問題点が発生し、現在その解決方法を検討している。この原因としては、パルスレーザーの照射直後に生じる電気的なバックグラウンドが、 $\mu$ 秒オーダーで時間変化する事と、動的電子スピン分極が同様の $\mu$ 秒オーダーで熱平衡値に移行していく事が位相のずれを引き起こしているものと考えられる。この問題が解決できれば、さらなる感度の向上が見込まれ、本研究の目的の主要部分である(微小試料で測定可能な時間領域ESRの高感度化)は達成される予定である。

### (5) スピンポンピングの実験装置としての更なる改良

当初予定には入っていなかったが最近スピントロニクスでホットな話題となっている逆スピンホール効果によるスピンポンピングの実験装置としても使用できるようロックインアンプとESR装置の制御プログラムを改良した。

図7には、パーマロイの強磁性共鳴による逆スピンホール効果による偏極電流(起電力)をモニターして得られた信号を示す。今回の試料は、熱酸化膜付きのSi基板上に、Pd(膜厚10 nm)およびNi80Fe20(パーマロイ、膜厚25 nm)そして、パーマロイ部分の上部全面に酸化防止目的にAl(膜厚5 nm)を付けたデバイスである。本試料は、大阪市立大学・工学研究科 仕幸英治准教授に提供して頂いた。今回、(2)で改良した装置を用いて測定した強磁性電子スピン共鳴信号を(a)に、磁場を掃引しながらナノボルトメータ(KEITHLEY Model2128)で逆スピンホール効果で生じた起電力を取り込んだ信号を(b)に示した。どちらもLabVIEWにより作成した自作の制御プログラムで、ES

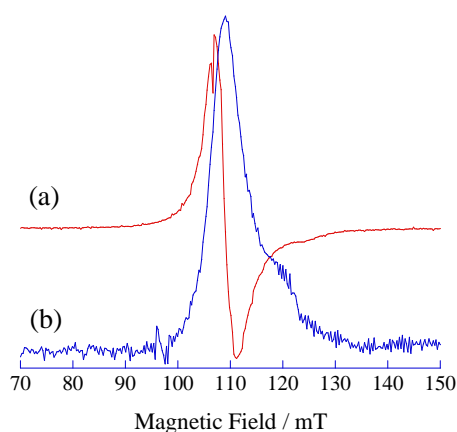


図7 改良した装置のスピントロニクスへの応用例;(a)強磁性共鳴信号と(b)偏極電流信号

R用電磁石の磁場を掃引して得られた信号である。強磁性共鳴と偏極電流信号の現れる磁場位置が良く対応しているのが解る。

現時点ではESR用He移送型クライオスタットに挿入可能な電流検出プローブの作成とQ値を下げない電極のテスト(試料挿入部分の軽微な改良)、1 MHzまでの外部変調装置、DSPロックイン等の外部制御ソフトの作成とそれらの標準試料をもちいた試験等により、申請課題のタイトルにある最終目標「分子デバイス測定に向けた微小/薄膜試料の時間領域電子スピン共鳴装置の開発」に必要な各要素、(1)~(6)の開発が一定程度達成された段階であるが、信号が高速に変化する場合、位相敏感検波が十分働かない等の問題点も明らかになった。これらの成果により、未だ不十分ではあるが目的の装置開

発を達成する上での基礎的知見と糸口は得られたと考えている。この先も、本課題で得られた知見をもとに装置の改良・開発を進めていく予定である。また、本研究課題の到達目標が達成された事による学術成果の発表論文は未だ無いが、途中経過の装置の改良と、新規購入した高速DSPロックインアンプによるESR測定による研究成果は、1件学術論文(雑誌論文①)として発表した。さらに、本研究課題による装置開発の途中段階の成果を2件の学会発表として報告した。また、今回改良した装置を用いた有機スピントロニクスに向けた研究を、現在開始しつつある。早ければ本年度中にも何らかの成果が発表できるものと考えている。

謝辞：Co錯体は、九州大学先導研の佐藤治教授と金川慎治博士に提供して頂いた。Co錯体系のESRは、本学物質分子系専攻の田代惇君、時間分解ESRと電流検出ESRは松本貴文君の協力で測定した。また、逆スピンホール効果測定のためのテスト試料は、大阪市立大学・工学研究科 仕幸英治准教授に提供して頂いた。また、電流検出プローブ、回路の制作に関して、大阪市立大学・工作技術センターの須賀辰美技術職員、並びにシステム計測室の松山利夫技術職員にお世話になった。以上の方々に、感謝します。

#### 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 1件)

- ①A. Tashiro, S. Kanegawa, O. Sato, and Y. Teki, ESR Study of light-induced valence tautomerism of a Co mononuclear complex: [Co(phen)(3,5-DTBSQ)(3,5-DTBCat)], *Polyhedron*, 査読有、66巻、2013、167-170. DOI:10.1016/j.poly.2013.03.039

[学会発表] (計 2件)

- ①松本貴文・田代惇・手木芳男、「分子デバイス測定に向けた時間分解ESR装置の高感度化の試み(2)」、第7回分子科学討論会、平成25年9月24日、京都テルサ、京都。
- ②松本貴文・田代惇・手木芳男、「分子デバイス測定に向けた時間分解ESR装置の高感度化の試み」、日本化学会第93春季年会、平成25年3月24日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、滋賀県。

[その他]

ホームページ等

<http://www.materials.sci.osaka-cu.ac.jp/KINOUI/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

手木 芳男 (TEKI YOSHIO)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00180068

##### (2) 研究分担者

該当なし

##### (3) 連携研究者

該当なし