

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 30日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655175

研究課題名（和文） 単一分子の磁気抵抗効果の計測

研究課題名（英文） Magneto-resistance in Single Molecules

研究代表者

多田 博一 (TADA HIROKAZU)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：40216974

研究成果の概要（和文）：金電極の上に薄くニッケルを電気メッキすることで、強磁性電極を作製し、ベンゼンジチオールおよびヘキサンジチオール分子を含む溶液を滴下し、ブレイクジャンクション法により、Ni-分子-Ni 接合が形成されていることを確認した上で、磁場を印加して磁気抵抗効果を調べた。Ni/ベンゼンジチオール(BDT)/Ni および、Ni/ヘキサンジチオール/Ni 接合では、数十%におよぶ正の磁気抵抗効果が発現することを見いだした。

研究成果の概要（英文）：We have studied the magnetoresistance (MR) of single molecular junctions using Ni electrodes by the mechanically controllable break junction method. When the magnetic field was applied orthogonal to the current path, the MR of Ni/BDT/Ni junction changed more than 30 %, while that of tunnel junction without molecules showed a change of about a few %. The sign and ratio of MR for the tunnel junction was different from those for single molecular junctions, indicating that the coupling between a molecule and electrodes drastically affected to the MR behavior.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・機能材料・デバイス（4801）

キーワード：スピントロニクス，エレクトロニクス，分子，スピン

1. 研究開始当初の背景

現在のコンピューターは、電源を切るとそれまでの「記憶」が失われる。この問題を回避するため、不揮発性のメモリーや演算素子の開発が急務となっており、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ていた。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・開発されるとともに、長距離のスピン輸送能が期待される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。

一方、単一分子の電気伝導に関する研究も、走査トンネル顕微鏡 (STM) や微細加工技術の発展により、安定した計測に基づく議論

が可能となってきた。特に、ブレイクジャンクション (BJ) 法とよばれる方法が確立され、電極-分子-電極の架橋構造を統計的回数作製することにより、電気伝導度の定量的計測が行われるようになっていた。

申請者らは、単一分子の電気伝導計測において、7nm 超の長さを持つ分子ワイヤーの電気伝導度を分子長さを系統的に変化させて計測し、主たる伝導機構がトンネル伝導から熱活性化型の伝導へ変化することを見出し (Nano Lett. 2008, Appl. Phys. Express 2009)、温度依存性より活性化障壁を計測することにも成功していた。

2. 研究の目的

構造の規定された単一分子の電気伝導度における磁場の影響を計測することが可能であり、次のような知見が得られると確信するに至った。

① 分子構造（電子状態）の違いによる磁気抵抗の変化から、スピン輸送機構に関する知見。

② 強磁性電極と分子の接続様式の違いによる磁気抵抗の変化から、スピン注入特性に関する知見。

上記を明らかにするため、図1のように、強磁性電極に単一分子を架橋し、磁場を印加しながら、電気伝導度を計測することにより磁気抵抗効果を調べる。分子の長さやアンカーポイントの種類、温度、印加電圧の影響を調べることにより、単一分子へのスピン注入過程と分子内でのスピン輸送に関する知見を得るとともに、磁気抵抗効果素子としての応用の可能性を探ることを目的とした。

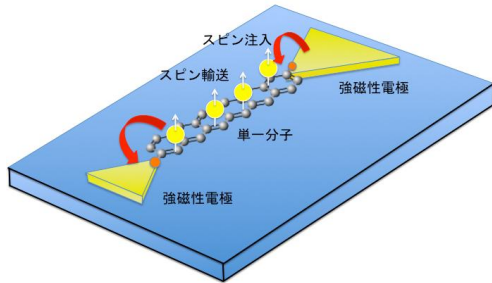


図1. 分子スピントロニクス概念図。

3. 研究の方法

計測には、図2に示したメカニカルブレイクジャンクション (MCBJ) 法を用いた。この装置では、まず薄い板状の基板に電極対を構築する。通常はりん青銅を用いることが多いが、申請者らは極薄 (50~100 μm) のシリコン単結晶を基板として用いることを可能とした。シリコン基板には、熱酸化膜 (100~500 nm) を形成し、電極との絶縁をはかることにより、シリコンをゲート電極として利用することが可能となる。圧電素子で中央部を押し上げ、基板を反らせることで電極対の間隔を制御する。電極の稼働部長 (S) を小さくすると、基板に対して垂直な押し込み量 (L) と、電極の開く間隔 (d) の比 (d/L) が

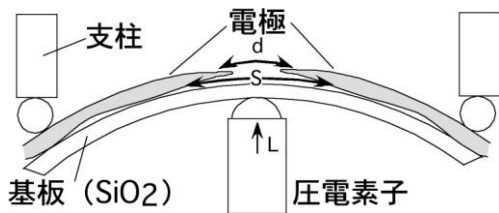


図2. ブレイクジャンクション法の概要。

くすると、基板に対して垂直な押し込み量 (L) と、電極の開く間隔 (d) の比 (d/L) が

非常に小さくなるため、微細な間隔制御が可能である。

図3に電極の構造を示す。まず、電子ビームリソグラフィとリフトオフ法により、金電極を作製し(a)、めっきにより金を析出させてナノメートルの間隔を持つ電極とする(b)、さらにその表面にニッケルをめっきすることにより強磁性電極とする(c)。

前磁歪の影響を回避するため、めっき方法を工夫し、できるだけ極薄の強磁性膜をめっきする技術を確認した。

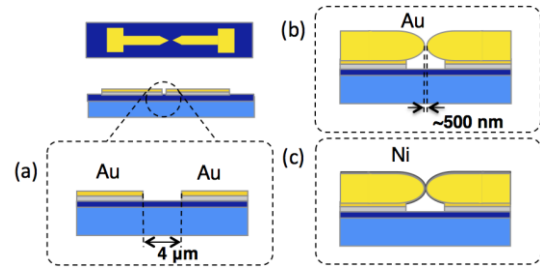


図3. Ni ナノコンタクト電極の作製。

4. 研究成果

まず、分子を含まない真空ギャップに対し、磁場を印加して、電気抵抗の変化を測定した。

図4は、電極間の抵抗値が 380 から 390 kΩになるように電極間隔を調整し、磁場を電極方向（電流が流れる方向）とは垂直に印加した時の抵抗の変化を示したものである。-2000 Oe から +2000 Oe 方向（赤）に磁場を掃引した場合、および +2000 Oe から -2000 Oe に掃引した場合（青）、それぞれ +900 Oe および -900 Oe 付近に下向きのピークが現れた（負の磁気抵抗効果）。変化量は、約4%であった。

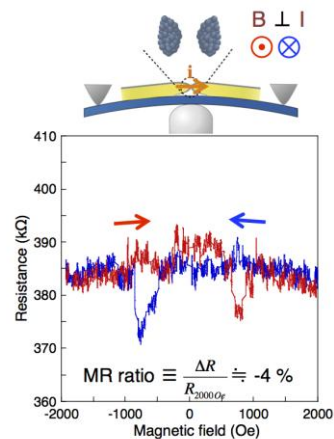


図4. Ni ギャップの磁気抵抗効果曲線。

図5は、分子としてベンゼンジチオール (BDT) を Ni 電極間に架橋して、磁気抵抗

効果を計測した結果である。BDT 分子を含むメシチレン溶液を、電極中心部に滴下し、電流値をモニターしながら電極間隔を広げる。分子が架橋されないと、電流値は指数関数的に減少するだけであるが、電極-分子-電極架橋構造ができると、電流値が一定となる。その構造を保持し、磁場を印加して電気伝導度変化を調べた。

図4の結果とは異なり、 ± 400 Oe 付近に上向きのピークを持つ変化（正の磁気抵抗効果）を示した。変化量は約25%であった。

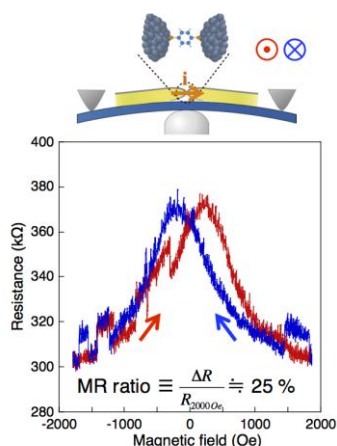


図5. Ni-BDT-Ni 接合の磁気抵抗効果。

さらに、 σ 結合分子であるヘキサンジチオール (HDT) を用いて同様の実験を行ったところ、図6に示すように、やはり正の磁気抵抗効果（変化量65%）が観測された。理論計算では、 π 共役系分子の方が大きな磁気抵抗効果を示すと予測されていた (A. R. Rocha et al., Nature Mater. 4, 335, 2005) が、本実験では、大きな違いは観測されなかった。

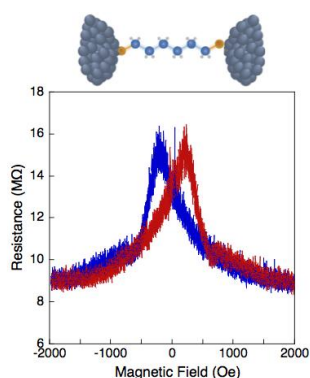


図6. Ni-HDT-Ni 接合の磁気抵抗効果。

これらの結果から、電極と分子の間の結合部であるチオール基と Ni 電極の接合部分の

電子状態が MR 特性を決めるうえで重要な役割を果たしていると考えられる。さらに、結合部の役割を明らかにするため、アミノ基 (-NH₂) を両末端に持つパラフェニレンジアミンを利用し、単分子接合の MR 特性を調べたところ、MR の信号強度は弱く、MR の発現には、アンカー部の電子状態が重要であることが判った。

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5件)

- ① “Electrostatic properties of organic monolayers on silicon oxides studied by Kelvin probe force microscopy”, R. Mishima, L. Nguyen and H. Tada, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 045702-5 pages (2012).
- ② “Universal Temperature Crossover Behavior of Electrical Conductance in a Single Oligothiophene Molecular Wire”, S. K. Lee, R. Yamada, S. Tanaka, G. S. Chang, Y. Asai and H. Tada, ACS Nano, 6, 5078-5082 (2012).
- ③ “Magnetoresistance of single molecular junctions measured by a mechanically controllable break junction method”, R. Yamada, M. Noguchi and H. Tada, Appl. Phys. Lett. 98, 053110-3 pages (2011).
- ④ “Scanning tunneling spectroscopy of fluorinated phthalocyanine molecules on magnetic metal surfaces”, M. Takada and H. Tada, Chem. Phys. Lett., 514, 94-97 (2011).
- ⑤ 「分子ワイヤーの電荷輸送機構」山田亮, 田中彰治, 冨田博一, 表面科学, 32(10), 616-621 (2011).

[学会発表] (計16件)

- ① 「単分子接合の磁気抵抗効果：結合部依存性」金松東成, 山田亮, 冨田博一, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 平成25年3月28日(厚木)
- ② 「強磁性電極/分子接合のスピンの依存電導特性」山田亮, 冨田博一, 日本化学会第93春季年会, 平成25年3月22日(草津)
- ③ 「分子接合の磁気抵抗効果」冨田博一, 日本化学会第93春季年会, 平成25年3月22日(草津)
- ④ “Magnetoresistance of single molecular junction”, R. Yamada, M. Noguchi and H. Tada, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, Oct. 31, 2012 (Halong Bay).
- ⑤ “Magnetoresistance in Organic

Materials”, H. Tada, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, Sep. 26, 2012 (Kyoto).

⑥ “Magnetoresistance of single molecular junctions using ferromagnetic electrodes”, R. Yamada, M. Noguchi and H. Tada, 4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors, Sep. 10, 2012 (London).

⑦ “Epitaxial growth of Co₂MnSi films for organic spin-valves”, T. Ujino, Y. Kawasugi and H. Tada, 4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors, Sep. 10, 2012 (London).

⑧ “Lateral spin-valves based on molecular conductors”, Y. Kawasugi, T. Kamiya, M. Ara and H. Tada, 4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors, Sep. 10, 2012 (London).

⑨ 「単一分子エレクトロニクス：ようやくここまで」 冨田博一，分子研シンポジウム，平成24年6月1日（岡崎）

⑩ “Magnetoresistance of Ni/Benzenedithiol /Ni Single Molecular Junctions at Room Temperature”, R. Yamada, M. Noguchi and H. Tada, 2012 MRS Spring Meeting, Apr. 10, 2012 (San Francisco).

⑪ 「強磁性電極を用いた単分子接合の磁気抵抗特性」野口元輝，山田亮，冨田博一，第59回応用物理学会春季学術講演会，平成24年3月26日（早稲田）

⑫ 「単分子接合における巨大磁気抵抗効果」野口元輝，山田亮，冨田博一，日本物理学会第67回年次大会，平成24年3月16日（西宮）

⑬ “Giant magnetoresistance of nickel/single-molecule/nickel junctions”, M. Noguchi, R. Yamada and H. Tada, International Symposium on Surface Science, Dec. 12, 2011 (Tokyo).

⑭ 「Ni/ベンゼンジチオール/Ni 単分子接合における磁気抵抗効果の印加磁場角度依存性」野口元輝，山田亮，冨田博一，第72回応用物理学会学術講演会，平成23年9月1日（山形）

⑮ “Spin Injection and Transport in Low Molecular Weight Organic Semiconductors”, H. Tada, 219th Electrochemical Society Meeting, May 3, 2011 (Montreal).

⑯ “Spin Interaction and Transport in Organic Semiconductors”, 2011 East Asian Symposium on 2011 East Asian Symposium on Molecular Electronics Materials, Apr. 29, 2011 (Jeju).

[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・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・基礎工学研究科・助教
研究者番号：40590964