

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630132

研究課題名(和文) 機能性分子ドットを用いた単一スピン多値制御メモリの開発

研究課題名(英文) Development of multi-level spin memory with attractive molecular dots

研究代表者

早川 竜馬 (Hayakawa, Ryoma)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：90469768

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)：本研究では分子の有する多彩な機能(ナノスケールでのサイズ均一性、光応答性、スピン機能)を量子ドットとしてトンネル2重接合素子の中に組み込むことにより無機材料では実現できない新しい機能を持ったスピンメモリを開発することを目的としている。原子層堆積法によって絶縁特性に優れた平坦なアルミニウム酸化膜を強磁性電極上に形成し、様々な分子を量子ドットとして集積化したトンネル2重接合を形成することに成功した。特にC60を量子ドットに用いた試料において分子軌道を介した共鳴トンネル電流を観測することに成功し、強磁性電極から注入されるキャリアを分子軌道によって制御できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)： We have proposed multi-functional spin memories, where organic molecules are employed as quantum dots in double tunnel junctions on ferromagnetic electrodes. Organic molecules have many advantages as quantum dots, e.g. size uniformity on nanometer scale, photo-responsivity and spin manipulation. If molecules works as quantum dots, we will realize novel spin memories with new functions which is not realized in inorganic quantum dots. In this study, an atomic layer deposition technique made it possible to form Al₂O₃ thin films with smooth surface on ferromagnetic electrodes and the films showed excellent insulating properties, which enabled the formation of double tunnel junctions with molecular dots. Furthermore, in the sample with C60 molecules, we observed resonant tunneling through molecular orbitals in the current-voltage measurement. The result shows that the tunneling current injected from ferromagnetic electrodes can be manipulated by energy levels of embedded molecular dots.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：分子 スピン 多機能メモリ 異種分子 光機能

1. 研究開始当初の背景

近年、分子スピントロニクスデバイスの開発に向けて単分子磁石の電気磁気特性や単一分子へのスピン注入など分子スピントロニクスに関する研究が精力的に行われている。近藤効果の観測や微小電流による近藤効果のマニピュレーション、またスピンの双安定性を利用した電気抵抗のスイッチング現象など興味深い結果が報告されている。しかしながら、単一分子の電気伝導評価はナノギャップ電極やナノプローブを用いた基礎研究の段階に留まっており実用デバイスへ応用するには未だ多くの課題がある。一方、無機材料を用いたスピンメモリでは、単一スピンのマニピュレーションに向けて、強磁性金属ナノドットやグラニューラ膜が検討されている。低温において単一電子スピントンネリングが確認されているが室温でのデバイス動作には至っていない。その要因としてドットサイズを 1 nm 程度で均一に制御することが困難なことが挙げられる。上記背景の中で分子を量子ドットとしてスピンメモリへ応用できれば上記の課題を解決できるだけでなく、無機材料では実現できない“分子特有の機能”を発現できる。

2. 研究の目的

本申請では機能性分子を量子ドットとして集積化した多機能型単一スピンメモリを開発することを最終的な目的としている。そのため、本課題ではトンネル絶縁膜中に分子を量子ドットとして内包する技術を確認すると共に強磁性電極から注入される偏極スピン電流を絶縁体中に埋め込んだ分子のエネルギー準位(分子軌道)を介して制御することを目指している。分子軌道によって偏極スピン電流を制御することができれば従来の無機材料では実現できない“分子機能”をスピンメモリの中で発現することができる。分子を用いる利点として第一にサイズの均一性が挙げられる。分子自体ナノメートルサイズの均一な粒子であり量子ドットとして適している。また、官能基の付加によりエネルギー準位を制御できるため異種分子を組み合わせた多値制御や光異性化分子の持つ光機能性を集積化できれば光によるスピン電流制御が可能になる。さらに単分子磁石の有する分子スピンによって単一スピン電流を変調することが期待できる。このように従来までの無機材料では出来ない新規機能を兼ね備えた分子メモリを実現できる。

3. 研究の方法

強磁性金属として代表的なコバルト (Co) およびニッケル (Ni) またハーフメタルであるランタンストロンチウムマンガン酸化物 (LaSrMnO₃) を電極として用いた。まず Co および Ni 電極についてはシリコン基板(キャリア濃度: 10¹⁸ cm⁻³) 上に電子ビーム蒸着法により 30 nm 程度形成した。また、LaSrMnO₃

薄膜についてはパルスレーザー堆積法 (PLD 法) によりチタン酸ストロンチウム (STO) 基板上に 50 ~ 100 nm 程度堆積した。その後、原子層堆積法 (ALD 法) により 1.3 nm のアルミナ酸化膜 (Al₂O₃) を形成した後、真空蒸着により C₆₀ を初め様々な有機分子を基板上に単一分散させた。単位面積当たりの分子数は 10¹³ 個/cm² 程度と見積られる。再度、ALD 法により酸化アルミニウムを 3.4 nm 程度形成し、分子を絶縁膜中に完全に内包した。ここで Al₂O₃ の製膜には、原料ガスとして、トリメチルアルミニウムおよび水を用い、基板温度 110 ~ 180 °C において製膜した。最後に電子ビーム堆積装置により 30 nm の強磁性電極 (Co または Ni 電極) を形成し、分子を絶縁膜中に内包したトンネル 2 重接合を作製した。電流-電圧測定には半導体デバイスアナライザー (Agilent B1500A) と 4 端子プローバ (日本オートマテック社) を用い、20 K ~ 300 K の温度領域において行った。

4. 研究成果

(1) 強磁性電極上への分子内包トンネル 2 重接合の作製

(a) Si/Co(or Ni)/Al₂O₃ 膜構造

申請者はこれまで様々な有機分子を量子ドットとして金属 絶縁体 半導体 (MIS) 構造の絶縁膜中に内包する技術を確認してきた。そのため、本デバイスを作製する上で一番重要な点は如何に平坦な Al₂O₃ 膜を強磁性電極上に作製できるかということにある。そこでまず初めに強磁性電極として代表的な Co, Ni 膜上に平坦な Al₂O₃ 膜を形成することに取り組んだ。電子ビーム蒸着法により Si 基板上に Co および Ni を室温で 20 nm 形成した。その後、ALD 法により 4 nm 程度の Al₂O₃ 薄膜を堆積した。製膜温度を 110 °C から 180 °C の範囲で変化させ、140 °C 以上の製膜温度において良好な絶縁特性を有し、尚且つ Si 基板と同等な表面粗さを有した Al₂O₃ 膜を作製することができた(図 1)。X 線反射率分光測定において周期的なフリンジを確認することができ、この結果もまた平坦な Al₂O₃ 薄膜が形成できていることを示している。また、観測されたフリンジは Al₂O₃/Co および Ni 積層膜を過程したモデルによって非常によくフィッティングできることから、Al₂O₃ と強磁性薄膜界面には Co および Ni の酸化層は殆ど形成されていないと考えられる。

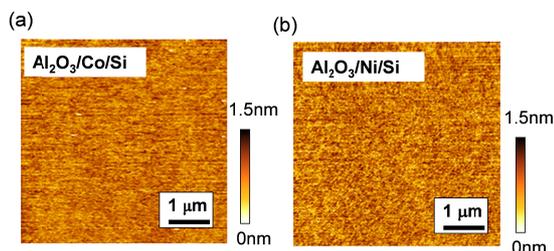


図 1 (a)コバルトおよびニッケル上に作製したアルミナ酸化膜の表面形状

(b) ST0/LaSrMnO₃/Al₂O₃膜構造

CoおよびNi電極に加えハーフメタル材料として代表的なLaSrMnO₃薄膜上にトンネル2重接合を形成することにも取り組んだ。PLD法によりST0基板上に700から850の基板温度でLaSrMnO₃薄膜を成長させ、最適条件を検討したその結果、基板温度720で製膜した薄膜において高い配向性(002面でのロックアップカーブの半値幅:0.05°)と平坦な表面(rms:0.15 nm)を実現できることが分かった(図2(a))。その後、140の基板温度において4 nm程度のAl₂O₃薄膜をALD法により堆積した結果、LaSrMnO₃膜と同等の表面粗さ(rms:0.13 nm)を有した薄膜を形成することに成功した(図2(b))。

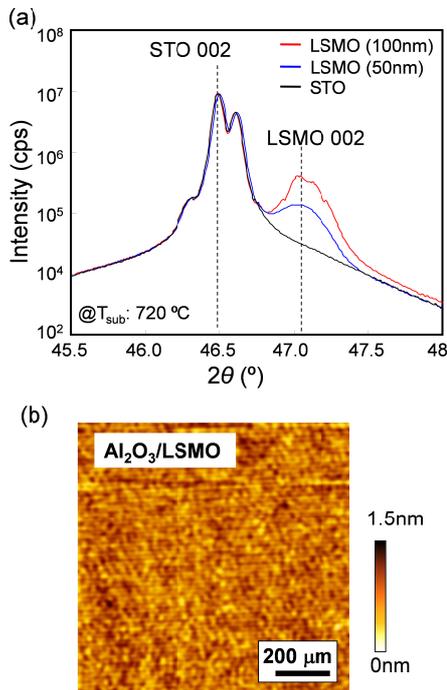


図2 (a)ST0上に形成したLaSrMnO₃薄膜のX線回折測定 (b) LaSrMnO₃薄膜上に形成したアルミナ酸化膜の表面形状

(2) 強磁性電極上へ形成した分子内包トンネル2重接合における電流-電圧特性

1-(a)で検討したAl₂O₃/CoおよびNi薄膜上へ、申請者のこれまでの知見を活かしてトンネル2重接合を形成することを試みた。有機半導体として代表的なC₆₀および銅フタロシアニン真空蒸着法により10¹³個/cm²程度、基板上に分散させた後、ALD法によりAl₂O₃を3.5 nm程度積層し、トンネル2重接合を作製した。X線光電子分光測定および全反射型フーリエ変換赤外分光測定から、Al₂O₃上においてもシリコン酸化膜上と同様に基板温度120程度であれば蒸着した分子が再蒸発および酸化されることなく絶縁膜中に内包できることが分かった。

上記の検討から作製したトンネル2重接合における電流-電圧特性の結果を図3(a)に

示す。ここで測定温度20 KにおいてC₆₀分子を内包した試料の結果を示す。電流-電圧測定において正電圧領域に明瞭なステアケースが観測された。この閾値電圧はC₆₀分子のLUMO準位に一致する(図3(b))。一方、強磁性電極上ではSi基板上にトンネル2重接合を直接接合した場合と異なり、負電圧側でステアケースを観測することができなかった。上記の結果は、Si基板の場合とは異なり電子だけが電極から注入されることを示している。いずれにしても電極から注入されたキャリアが分子軌道を介して共鳴トンネリングによって伝導することから、強磁性電極から注入される偏極スピン電流を分子準位によって制御できることを示している。この結果は本提案デバイスを実現する上で重要な成果になる。

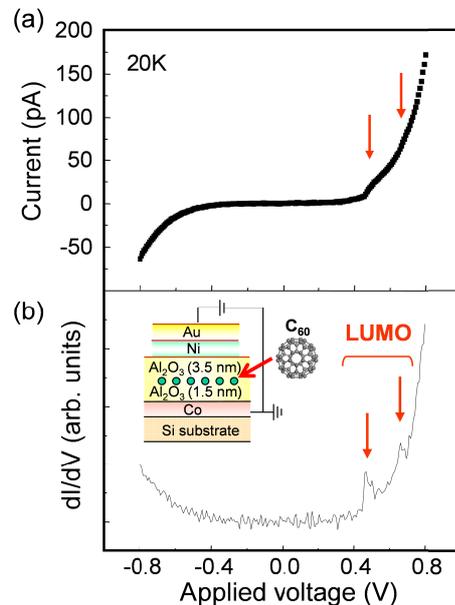


図3 C₆₀分子を内包した試料における(a)電流-電圧特性および(b)微分コンダクタンス

しかしながら、磁場による共鳴トンネル伝導のスイッチングを実現するまでには至っておらず今後の課題である。

また本課題とは異なるが平行して進めているSi直上へ形成したトンネル2重接合素子においてフッ素化銅フタロシアニンおよび銅フタロシアニンを同時蒸着した試料において、電流-電圧特性に各分子軌道に一致するステアケースを観測した(H.-S. Seo and R. Hayakawa et al. *J. Phys. Chem. C* 118, 6467-6472 (2014)). この結果は異なる電圧で異なる分子へキャリア注入できることを示しており多値制御の指針になる。さらに、ジアリールエテン分子を量子ドットに用いることによって共鳴トンネリングを光によって可逆的に制御することにも成功している(R. Hayakawa et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 11371-11376 (2013)). 今後、上記の知見を本デバイスへ組み込むことによって本課題

で提案している分子ドット多機能スピนม
モリの実現に繋がると期待できる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Hoon-Seok Seo、Ryoma Hayakawa、
Toyohiro Chikyow、Yutaka Wakayama、
Multilevel operation of resonant tunneling
with binary molecules in a
metal-insulator-semiconductor configuration,
J. Phys. Chem. C、査読有、Vol. 118、2014、
pp. 6467-6472

DOI: 10.1021/jp411386s

Ryoma Hayakawa、Kenji Higashiguchi、
Kenji Mtsuda、Toyohiro Chikyow、Yutaka
Wakayama、Photoisomerization -induced
manipulation of single-electron tunneling for
novel Si-based optical memory、ACS Appl.
Matter. Interfaces、査読有、Vol. 5、2013、
pp. 11371-11376

DOI: 10.1021/am403616m

〔学会発表〕(計5件)

早川 竜馬、分子による単一電子トンネル
電流制御 -次世代超低消費電子デバイス
の実現に向けて-、第3回 JACI/GSC シン
ポジウム、2014年5月22-23日、東京
国際フォーラム(東京都千代田区)

Ryoma Hayakawa、Multi-functional
single-electron devices with attractive
molecular dots、ICN 10、2014年5月13-15
日、National Institute of Standards and
Technology (Gaithersburg, Maryland, USA)

Ryoma Hayakawa、Photoisomerization
-induced manipulation of single-electron
tunneling、2014 MRS Spring Meeting &
Exhibit、2014年4月21-25日、Moscone
West, San Francisco (California, USA)

Ryoma Hayakawa、Photoisomerization-
induced manipulation of single-electron
tunneling in a silicon-based double tunnel
junction、MANA international symposium
2014、2014年3月5日、つくば国際会議
場(茨城県つくば市)

Ryoma Hayakawa、Integration of molecular
functionalities into Si-based devices、NIMS
conference 2013、2013年7月1日、つく
ば国際会議場(茨城県つくば市)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

早川 竜馬 (HAYAKAWA, Ryoma)
(独)物質・材料研究機構・国際ナノアー
キテクニクス研究拠点・独立研究者
研究者番号: 90469768