

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

単分子接合素子におけるスピン検出に関する研究

2. 研究代表者

山田 亮(大阪大学 大学院基礎工学研究科 准教授)

3. 研究シーズ探索成果の概要

本研究は、有機分子一つを利用した情報処理素子の実現へ向けた基礎研究として、二つの電極間に一つの有機分子を架橋した単分子接合における電子スピンの伝達特性の解明を目的としていた。

Ni 電極/ベンゼンジチオール/Ni 電極接合の電気抵抗の磁場強度依存性を測定した結果、室温で電気抵抗が30%程度変化することを明らかにした。電気抵抗変化の要因としては、電極の磁化の組み合わせが平行から反平行に変化したことに起因する分子を介したトンネル磁気抵抗効果の他に、磁歪による微少な電極間隔の変化やナノ接合特有の巨大異方性磁気抵抗効果などが複合的に関与する場合があることが分かった。

今後、素子形状や電極材料の工夫に加え、走査型トンネル顕微鏡を利用した単結晶基板上での測定など、電極の磁化状態が明らかな環境下での測定をあわせて行うことで、さらなる発展が期待できる。

4. 研究シーズ探索のねらい

本研究は、分子が発する多彩な情報を電氣的に読み取る単分子エレクトロニクスの実現技術のベースに、これまで計測された例がない電子のスピン伝導に関連した現象に注目した。課題として、分子がスピンを輸送することができるか、また、分子内に局在したスピンを読み取る事ができるか、という二つを設定し、それぞれ、強磁性電極間に単分子を架橋した単分子接合における磁気抵抗効果、および、金属電極に架橋された単分子内の不対電子由来のスピン検出の実測を目的としていた。

単分子接合の磁気抵抗効果では、まず、トンネル伝導を示す典型的な分子であるベンゼンジチオールを利用した分子トンネル接合におけるトンネル磁気抵抗効果の測定を目標とした。実験では、強磁性電極/単分子/強磁性電極接合を作製し、外部から磁場を印可した際の電極の磁化に伴う抵抗変化を検出する。マイクロメートルサイズの電極の場合、ミクロな磁区のピン留めなどにより、電極対の構造や材質が似通っていてもミクロなドメインの磁化反転に必要な外部磁場の大きさがことなると予想される。強磁性電極の状態密度にはスピン依存性があるため、向かい合う電極の磁化が平行な場合と反平行な場合では、トンネル接合の電気抵抗が異なり、外部磁場の強度に依存して抵抗変化が観測されると期待される。電極の磁化が平行な場合と反平行な場合の接合の抵抗の比を磁気抵抗比とよぶ。

研究では、真空のトンネル接合の時の磁気抵抗比と、分子を介したトンネル伝導の時の磁気抵抗比を比べることで、分子がスピンを散乱したかどうか、あるいは、分子が介在することでより効率的なスピン分極が誘起されたか、を評価することを目的としていた。

単分子内の不対電子由来のスピン検出では、金電極などに架橋した分子内のスピン(ラジカル)を、接合のラジオ波帯域の電流ノイズを測定することで検出することを目的としていた。近年、不対電子をもった安定な有機分子の合成が盛んに行われ、単分子スピン偏極ワイヤーやメモリーなどへの応用が期待される。また、長鎖 π 電子骨格をもつ分子ワイヤーでは分子内にキャリア

注入が起こることが明らかとなっている物の、キャリアの正体が明らかになっておらず、ポーラロンなど不対電子を検出することで正体を明らかにできる可能性がある。

単分子分解能でラジカルを検出する技術として、トンネル接合の電流ノイズを検出する方法が提案されている。トンネル接合中に孤立した不対スピンの存在し、外部から磁場を印可するとスピンの歳差運動が起こる。このとき、接合間を流れるトンネル電流はスピンの歳差運動と同周期で変調を受けることが知られている。この変調周波数は MHz~GHz 帯であり、トンネル電流のノイズ成分を精密に測定することで検出可能である。本研究では、単分子接合に流れる電流ノイズの高周波数成分を精密に測定することで、単分子レベルでの不対電子の検出を試みることを目的としていた。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

電極/単分子/電極接合をトップダウン型のリソグラフィーによって作製することはきわめて困難であるため、メカニカルリーコンテラブルブレイクジャンクション(MCJBJ)法と呼ばれる方法を用いる。弾性的に曲がる基板の上に電極対を作製すると、基板の反り返りを調整することで電極間隔を調整することができる。分子一つ分程度の電極間隔を作製する場合は、基板上に作製した電極対をあらかじめ接触させておき、基板を反り返らせることで接点を破断する。このとき、電極上に分子を吸着させておくと、破断した電極間に分子が架橋することがある。分子が架橋したかどうかは、電極破断時の電極間の電気伝導度から知ることができる。

本研究では、電極に強磁性電極である Ni を用い、MCJBJ 法を利用して電極/単分子/電極接合を作製する。外部から電磁石により磁場を印可することで、電極の磁化が変化した際の接合の電気抵抗変化を測定する。また、回転ステージにより電極を回転させることで、磁場角依存性を測定する。単分子スピンの検出する方法として、ラジオ波帯域のノイズを測定するため、スペクトラムアナライザーを利用した高周波測定環境を実現する。

5.2 成果

1. Ni/ベンゼンジチオール/Ni 接合の電気伝導度の決定

図1に測定方法の概略を示す。薄く、弾性的に反り返る基板の上に二つの電極を向かい合わせで配置し、接点を作っておく。電極に分子を吸着させた状態で、基板を反り返らせると電極間の接点が破断する。接点が破断した際に、電極上に吸着した分子が電極間に架橋されることがある。接点の破断過程と分子架橋の様子は、電極破断時に電気伝導度を測定することで知ることができる。

単分子の電気伝導度測定は、ほとんどが金電極で行われており、Ni 電極を用いた本格的な測定は本研究が初めてである。

図2に benzenedithiol(BDT)を吸着させた Ni 電極を破断した際の電気伝導度変化を示す。Ni 電極破断に伴い、BDT 分子を吸着させたときのみ、 $0.02 G_0$ ($G_0 = 2e^2/h \sim 77 \mu S$) に電気伝導度が一定となるプラトー領域が見られた。プラトーが観測された結果から作製したコンダクタンスの頻度分布から、 $0.024 G_0$ ($1.86 \mu S$) を Ni/BDT/Ni の電気伝導度と結論づけた。

2. 磁気抵抗効果の測定

図3に磁気抵抗効果の測定のために開発した電極構造とその作製方法を示す。シリコン基板上にフォトリソグラフィーによって作製したギャップ間隔 $4 \mu m$ の金電極上に、電解析出により金属層を成長させ、ナノスケールの接点を作製する。電析層を Ni のみで作製する

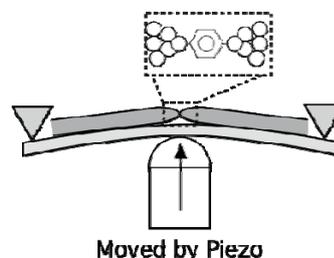


図 1 MCJBJ 測定の概要

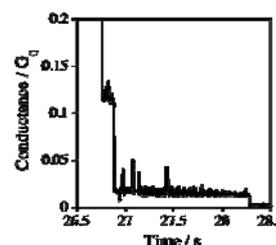


図 2 BDT 分子が吸着した Ni 接点を破断したときの電気伝導度変化

と、磁歪効果により磁場を印可するだけで接点の破断/接合が起こったため、まず金を電析して土台をつくり、Ni 層を薄くすることで磁歪効果を小さくすることに成功した。

電極を破断していく途中で、1 で決定した値に近い電気伝導度が観測されたときに破断を中止し、電磁石により外部より磁場を印可して電気伝導度の磁場依存性を測定した。とくに、電極の磁化に対する電気抵抗変化に興味を持っているため、磁場強度は $|1000 \text{ Oe}|$ の範囲とした。測定は、室温、アルゴン雰囲気下で行った。

図4に測定結果を示す。磁場強度が $|200| \text{ Oe}$ の部分で極小となる負の磁気抵抗効果が観測された。抵抗変化はおよそ30%程度に達し、その大きさから、Ni リード部分の異方性磁気抵抗効果(通常数%程度)ではなく、接合の磁気抵抗効果を観測していると結論づけた。同様の測定を金電極で行った場合には抵抗変化は観察されず、電極の磁化の変化に伴う抵抗変化であることが確認された。これまでに単分子接合の磁気抵抗効果を測定したという報告は一例[1]で、しかも場合によって正負両方の磁気抵抗効果が観測されるなど結果の信頼性は低かった。本研究では、再現性のよい測定に初めて成功した。

Ni の単原子接合、および分子を吸着させない電極でのトンネル接合において同様の測定をした場合にも同程度の抵抗変化が観測された。抵抗変化の原因を探るため、基板を MCBJ 装置ごと回転させ、電気抵抗の印可磁場角度依存性を測定した。磁場角に対しておおよそ \sin 様に抵抗が変化し、電流の方向に対し磁場が90度に印可されたときに極小値を示し、その抵抗変化の大きさは30%程度であった。この結果は、単原子接合で観測されている巨大異方性磁気抵抗効果と傾向が一致する[2-4]。

図5に考えられる抵抗変化のモデルを示す。まず、想定していたような左右の電極の磁化反転のタイミングの違いに起因する磁気抵抗効果が考えられる。また、印可磁場の強度変化に伴い磁化が反転する過程で磁化の回転が起こる、と考えると異方性磁気抵抗効果によって説明することも可能で、現時点で機構を断定することはできない。

単原子接合と単分子接合における磁気抵抗効果の結果が類似していることは、興味深い。単原子接合では、電極間の磁気構造はある程度連続的に変化すると考えられるが、単分子接合では分子によって電極間の磁気構造が切断されているはずである。両者がよく似た挙動を示すと言うことは、単原子接合においても磁気構造が不連続的となっているか、観測している現象が、電極先端部分の磁気抵抗効果に由来している可能性を示唆している。

これらの現象を切り分けて議論するには、電極先端の形状と材質をより精密に制御することや、電極先端の磁区構造を明らかにする必要がある。ここ1~2年で、スピン偏極走査型トンネル顕微鏡を利用したトンネル接合および分子接合の磁気抵抗効果に関する研究が報告され始めており[5]、それらの研究成果と合わせることで観測している現象の本質に迫ることができると期待している。

参考文献

1. A. N. Pasupathy, R. C. Bialczak, J. Martinek, J. E. Grose, L. A. K. Donev, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, *Science* **306**, 86 (2004).
2. A. Sokolov, C. Zhang, E. Y. Tsybal, J. Redepenning, and B. Doudin, *Nat. Nanotech.* **2**, 171 (2007).
3. K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 127202 (2006).

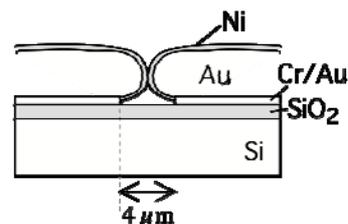


図 3 磁気抵抗効果の測定に使用した電極の構造

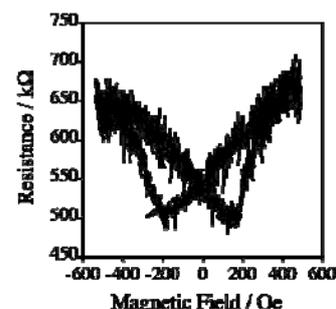


図 4 Ni/BDT/Ni 接合の磁気抵抗効果

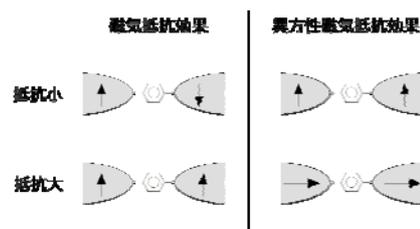


図 5 考えられる抵抗変化の要因

4. M. Viret, M. Gabureac, F. Ott, C. Fermon, C. Barreteau, G. Autes, and R. Guirado-Lopez, Eur. Phys. J. B, **51**, 1 (2006).
5. 山田豊和, S. Schmaus, A. Bagrets, Y. Nahas, A. Bork, F. Evers, W. Wulfhekel, 第 71 回応用物理学会 2010 年.

6. 自己評価

研究の狙いとして挙げた二つの項目の内、磁気抵抗効果の測定に関しては、室温／ガス雰囲気環境で、単分子レベルの測定が可能であることが示され、今後の測定の道筋を作る事ができた点は、研究が狙い通り進展した部分といえる。単分子接合の電気伝導度における外部変調効果を再現性よく報告した例はきわめて少なく、分子エレクトロニクス分野からみた時にも、分野の発展に寄与する良い成果であると考えている。

研究のマネジメントに関しては、はじめの試験段階での実験が想定していた以上の結果を出したことで、むしろ、結果を急ぎすぎてしまった感がある。このため、はじめの結果が出てから、原因の究明に必要な追証実験などの足固めをするまでに結果的には時間を要してしまい、また、より高度な測定環境を実現するまでに至らなかった。今後の糧とするべき点である。

7. PO の見解

単一分子の磁気抵抗の測定とスピン伝導は、ナノメートル程度のギャップの中に単一分子を補足して、そのスピン依存の電気伝導を測定しようとするものである。有機分子の中をスピン依存の電流が流れるかについては懐疑的な面もあるが、本測定は、可能性を示したものである。実験としては再現性をもう少し確認する必要があるが、第一歩としては評価できる。今後はもう少し大きな分子で確かめることなど発展を期待する。また、ベンゼンジチオールは標準分子としては適切であるが、物理を発掘・検証するための分子として適切であるかを含め、スピン伝導に適した、あらたな分子系を開拓することも重要である。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

R. Yamada, M. Noguchi, H. Tada, “Magnetoresistance of single molecular junctions measured by a mechanically controllable break junction method”, Applied Physics Letters, accepted.

S. K., Lee, R. Yamada, S. Tanaka, H. Tada, “Electrical Conductance of Single Oligothiophene Molecular Wires: Temperature Effect”, 2010 MRS fall meeting proceedings, accepted.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3)口頭発表

①学会

国内 7 件, 海外 2 件

国内(国内で開催された国際学会を含む)

・ M. Noguch, R. Yamada and H. Tada, “Magnetoresistance in Metal-Molecule-Metal Structures Studied by A Mechanically Controllable Break Junction Method”, SSSJ-A3 Foresight Joint Symposium on Nanomaterials and Nanostructures, Tokyo, 5-7, Jul.

・R. Yamada, S. K. Lee, S. Tanaka, H. Tada, “Carrier Transport Mechanism in Single Oligothiophene Molecules: Transition from Tunneling to Hopping”, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, Osaka, 30, May-4, June, 2010.

・ See Kei Lee, Shoji Tanaka, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, “Temperature Dependence of Electrical Conductance of Single Oligothiophene Molecules”, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, Osaka, 30, May-4, June, 2010. (ポスター賞受賞)

・ M. Noguch, R. Yamada and H. Tada, “Magnetoresistance Measurement of Atomic and Molecular Junctions Using A Mechanically Controllable Break Junction Method”, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, Osaka, 30, May-4, June, 2010.

・ シーケイ リ, 田中彰治, 山田 亮, 多田博一, “Temperature Dependence of Electrical Conductance of Single Oligothiophene Molecules”, 応用物理学会 2010 年度秋季大会, 長崎, 2010 年 9 月 14-17 日.

・野口元輝, 山田 亮, 多田博一, “ニッケル/単一分子/ニッケル接合における磁気抵抗効果”, 応用物理学会 2010 年度秋季大会, 長崎, 2010 年 9 月 14-17 日.

・ M. Noguchi, R. Yamada, H. Tada, ” Spin valve characteristics in nickel/single- molecule/nickel junctions”, The 6th International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology, Kobe, 25-29, Oct., 2010.

海外

・S. K. Lee, R. Yamada, S. Tanaka, H. Tada, “Electrical Conductance of Single Oligothiophene Molecular Wires: Tempparature Effect”, Materials Research Society 2010 Fall Meeting, Boston, 29, Nov.-3, Dec., 2010.

・S. K. Lee, R. Yamada, S. Tanaka, H. Tada, “Mechanism of Charge Transport through Signle Oligothiophene Molecules”, 3rd International Conference on Functional Materials and Devices, Kuala Terengganu, Malaysia, 13-17, Jun., 2010.

②その他

国内 1 件, 海外 件

・山田 亮, “単分子の電気伝導測定と能動機能の発現”, G-COE「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出」平成 2 2 年度若手秋の学校 特別講演.

(4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)