

研 究 報 告 書

「分子を介したスピンの制御」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：白石 誠司

1. 研究のねらい

スピントロニクスは beyond CMOS の観点から近年急速に発展を遂げている研究領域であるが、スピン注入層・障壁層に分子材料を用いる分子スピントロニクスは、金属スピントロニクス・無機半導体スピントロニクスに次いでスピントロニクス領域の新たな第三極として近年大きな注目を集めている。この理由としてスピン散乱要因の1つであるスピン軌道相互作用が分子材料は軽元素からなるために小さいこと、また分子を介したトンネルスピン伝導で新奇な物性が発現する可能性があることなどが挙げられる。そこで本研究では、分子材料を介したスピン流の制御と、スピントランジスタなどの beyond CMOS 型新機能素子の創出を目指すことを目的として研究を遂行した。特に分子材料としてはグラフェンやフラーレンなどのナノカーボン分子、ルブレナなどの分子性単結晶半導体を主な対象材料とした。

2. 研究成果

2.1 グラフェンを介したスピン流の制御

グラフェンは2010年のノーベル物理学賞を授与されたことから分かるように現在、物理や材料科学分野で最もホットな材料の1つである。2007年までに様々な視点から年に1000件近くの論文が発表されていたがスピン素子の観点からの研究は行われてこなかった。そこで4端子非局所法なる純スピン流を生成・注入する手法を用いてまず多層グラフェンへの室温スピン

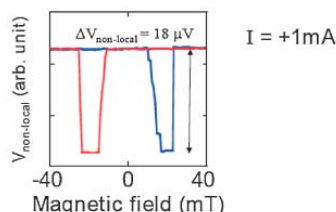
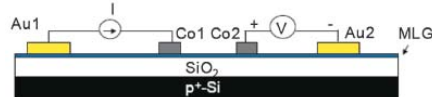
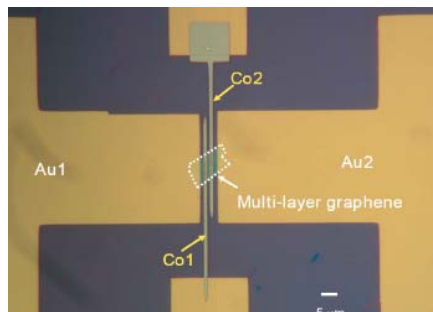


図1: 実験に用いたグラフェンスピン素子の例(上)と断面図(中)。グラフェンとCoの間にトンネル障壁層は入れていない。下は非局所スピン注入信号を示す。

注入・純スピン流生成に世界に先駆けて成功した(左図参照)。これは分子材料系への純スピン流生成という観点でも世界初の成果となる。ここで言う「純スピン流」とは電流とは全く異なる概念の「流れ(カレント)」である。電流とは「電荷の流れ」であるのに対し、純スピン流とは「電荷の流れを伴わないスピンのみの流れ」であるために、理想的にはエネルギー消費を伴わない。そのため、消費電力を限りなくゼロにしながら情報を伝送する、ということが可能となる。このような流れを室温で生成できたことは新機能素子開発に極めて重要である。

グラフェンはキャリアの少ない系であるため、ゲート電極からの電圧印加などの方法でその伝導度を制御できる。即ち、シリコン同様トランジスタとして動作させることができる。トランジスタ動作の際にはドレイン電圧を印加しなければ素子動作は不可能である。一方、広くスピン素子では、このドレイン電圧に相当する電圧を印加することでスピン注入信号が極端に低下することが広く知られており、応用上の障害と1つとなっている。グラフェンでも同様の問題が生じる可能性があるため、次にこのスピン注入信号のバイアス依存性を詳細に調べた。その結果、従来の金属や無機半導体、またAlq3、カーボンナノチューブなど

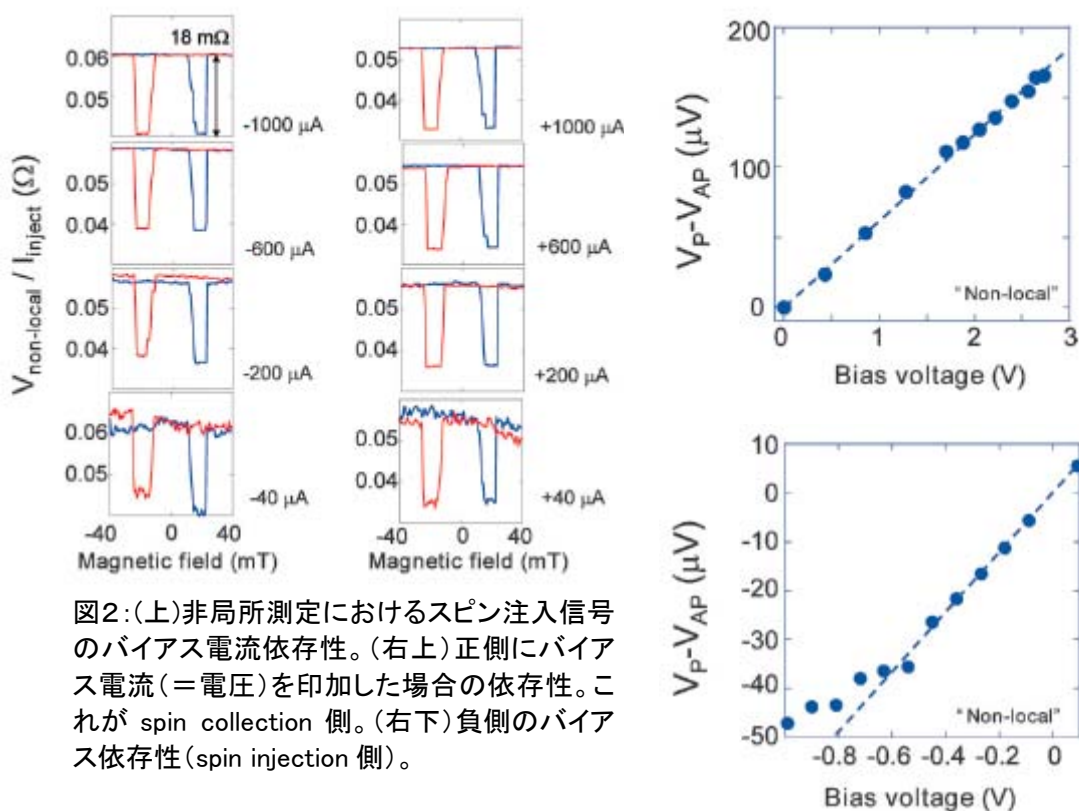


図2:(上)非局所測定におけるスピン注入信号のバイアス電流依存性。(右上)正側にバイアス電流(=電圧)を印加した場合の依存性。これが spin collection 側。(右下)負側のバイアス依存性 (spin injection 側)。

の分子を用いたスピン素子で観測されたバイアス依存性とは全く異なり、スピン信号はバイアス電圧によって劣化しないことを発見した。これはグラフェンのスピントランジスタ応用に極めて重要なマイルストーンの達成であり、材料の有する優位性と考えられる。興味深いことにこの特性はグラフェンとシリコン単結晶のみで見出されることが本研究から明らかになっており、IV族元素の有する特性と考えられる。この特性はグラフェンを伝導するスピンをコバルトに取り出す (spin collection) 時に強く現れ、グラフェンにスピンを注入する (spin injection) 時には相対的に弱くなるが、これはスピンドリフトの影響によるものである。更に強いバイアス電圧 (= バイアス電流) を印加すると spin collection 側では(電流)¹の依存性、spin injection 側では(電流)²の依存性が現れることが最近の半導体スピントロニクス理論の発展により明らかとなった。これはグラフェンがキャリアの少ない系でありそれゆえにスピンドリフトの影響が顕在化することの傍証になっている。

この一連の実験で得られたさらに重要な点は、非局所スピン信号と局所スピン信号の強度比が 1:2 となるという理論で予測された振る舞いが観測されたことであり、分子を介したスピン流の系でこのような結果が得られたことは世界で初めてであることから、分子スピントロニクスという学問領域の基礎学理の構築に大きく資する結果を得たことである。

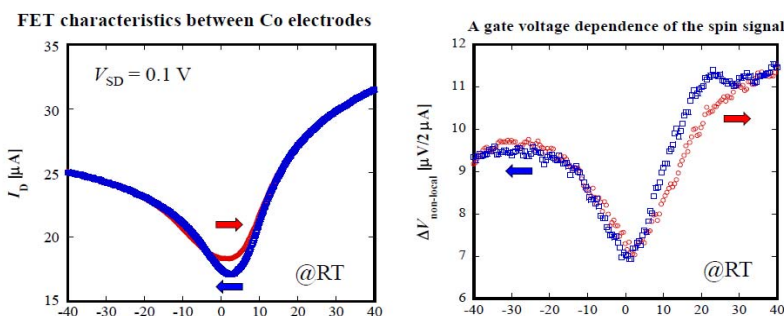


図3: 単層グラフェンのスピントランジスタ的動作の観測。

冒頭に述べたようにグラフェンを用いたスピントランジスタは、グラフェン中の電子が光速の 1/300 程度であるために超高速性と不揮発・再構成可能性を両立する論理回路の創出に向けて重要な役割を担う。そこで最も有効に伝導性を制御できる単層グラフェンを用いてス

ピントランジスタの試作を行った。前ページ図 3 がその結果である。左がコバルト電極間での電界効果トランジスタ動作であり、典型的な単層グラフェントランジスタの動作を示している。一方、右に示されているのが“スピン注入信号の”ゲート電圧依存性であり、両者はよい一致を示していることが分かる。理論の教えるところによれば、本研究の実験にあるようにグラフェンとコバルトの間にトンネル障壁層をいれないオーミックな(電氣的に透明な)状況では、スピン信号はチャネル(今の場合はグラフェン)の伝導度に比例するはずであり、実験結果は理論から期待される振る舞いと一致する。以上からスピン注入信号はゲート電圧印加によって良く制御されている、即ちスピントランジスタ的な動作が観測されていると考えられる。

2. 2 フラーレンを介したスピン流の制御

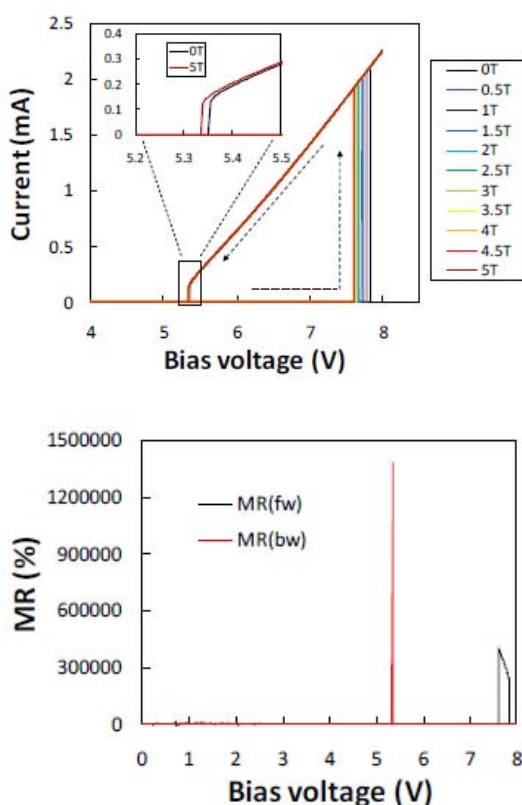
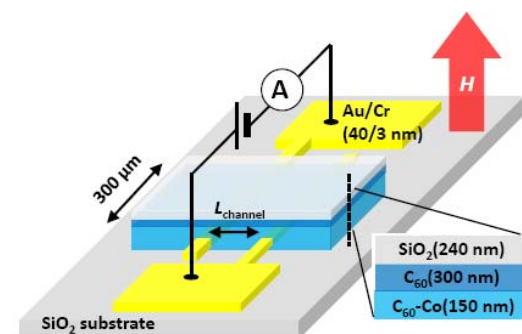


図4: (上)素子構造。(中)2 Kにおける電流＝電圧特性の磁場依存性。電圧スイープによってヒステリシスが現われる。(下)磁気抵抗比。

フラーレンはバンドギャップが 1.6eV程度の分子性半導体であり、トランジスタ特性や超伝導性を示すことから分子材料科学において重要な位置を占める分子である。本研究ではフラーレンの中でも特にC₆₀に注目し、C₆₀を介したトンネルスピン伝導現象を集中的に研究した。素子構造はC₆₀マトリクス中にコバルト微粒子(粒子サイズ～2.5 nm)をほぼ均一に分散させたいわゆるナノコンポジット(グラニューラ)構造である。

本研究ではこのような素子では低温でクーロン＝ブロケード効果が発現すると同時に高次のスピン依存コトンネリング効果が発現することで、分子を用いない酸化物グラニューラ素子に比べて大きな磁気抵抗(MR)比が観測されることをまず明らかにしたが、このような素子を組成を最適化しつつ 20 K 以下の低温に冷却して電流＝電圧特性を測定すると、極めて顕著な磁気スイッチング効果が現われること、その MR 比は最大で 140 万%(2 K)でありこれは全てのスピントロニクス素子の中で最大であることを新たに見出した。理論面からの検討を同時に行い、特異な磁場依存のヒステリシスの発現とクーロン＝ブロケードの閾値電圧のシフトが見られることから、「外部磁場がコバルト微粒子の電荷状態を制御する」「コバルト微粒子の電荷状態がその磁化配置を制御する」という機構が互いに絡み合った一種のマルチフェロイックな現象を新たに発見したことを明らかにした。

この機構の発現には様々な要素が必要であるが、C₆₀は誘電率が小さいこと、バンドギャップが小さくコトンネリングが発現しやすいこと、コバルト粒子のサイズを小さく成長させることが可能であることなど分子が果たしている特有の役割があることが徐々に明らかとなっている。

2. 3 ルブレ単結晶を介したスピン流の制御

半導体性分子を介したスピン流の制御はスピントランジスタの創出に非常に重要である。中でも分子性薄膜では伝導キャリアがホッピング伝導をするためにスピン拡散長が短いことが一般に予想される一方、バンド伝導が実現する分子性単結晶ではスピン拡散長が長いことが期待される。これを背景に、分子材料中で最も高い電界効果移動度が観測されているルブレ単結晶を対象に電氣的なスピン注入・純スピン流生成を目指した。現在までに Bethe のダイオード理論に基づいたニッケル/ルブレ単結晶界面のショットキー障壁高さの見積もり(0.46 eV)など要素技術・基礎知見の蓄積はあるが、目標を達成するに至っていない。この原因は考察の結果、ルブレ単結晶に内在するキャリアトラップ、強磁性金属とルブレ単結晶の間の大きなショットキー障壁高さなどにあることが明らかとなった。これらの諸問題を解決し、目標を達成するには地道な材料の質の向上、新たな実験手法の開拓、物理コンセプトの提案が求められると考えている。

3. 今後の展開

スピントランジスタなどの従来のシリコンテクノロジーで実現できない新機能素子の創出・発展への希求はさらに高まっている。一方、グリーンテクノロジー開拓への期待から、IV 族材料のポテンシャルへの期待も同様に高まっている。分子スピントロニクスはこの期待に応えるべく、更なる発展を遂げなければならない。

その観点から、まずグラフェンデバイスにおいてはバンドギャップ制御によるトランジスタ特性の向上、強磁性体/グラフェン界面制御によるスピン注入効率の向上とスピン信号強度の増大が直近に求められる解決課題であり、これに向けて地道な基礎実験を積み重ねることが必要である。一方、分子性単結晶をはじめとする有機分子系材料に関しては信頼性あるスピン注入、スピン輸送がまず求められており、同時に電氣的手法以外の新たな実験・評価手法やスピン情報の伝播方法の考案も非常に重要であり、これらが新たな分子スピン素子を創出するキーテクノロジーとなりうる。本研究により、分子を介したスピン伝導の物理に関する基礎学理や実験技術の基盤整備が進んだことで、今後数年程度でこの分野に基礎・応用両面で大きなブレイクスルーを喚起できると期待される。

本研究の by-product とも言える新奇な磁気スイッチング効果に関しては基本的にコバルト粒子の粒径制御によるより大きな効果、より高い温度での効果が期待できることから、その観点からデバイス展開をしていくことが重要である。

4. 自己評価

グラフェンを介したスピン流の制御に関しては幾つかの重要な知見(室温における局所 MR 効果の観測、特異なバイアス依存性の発見など)を得るとともに、局所法・非局所法を有効に使い分ける中で分子スピントロニクスの基礎学理の構築を行うことができたほか、初歩的なスピントランジスタ的動作まで確認できたことから、或る程度所定の目標を達成できた部分があると考えられる。但し、さきがけ研究提案時に含めていた長いスピンコヒーレンスの実現については道半ばの観があり、この点は今後精力的に研究を進めていかなければならない点であろう。

一方分子性単結晶へのスピン注入・スピndeデバイス創出の面では、by-product である磁気スイッチング効果の発見・超巨大 MR 効果の発見があったものの、所定の目標を達成したとは到底言いがたい。しかしながらブレイクスルーをもたらすことのできる幾つかの予備実験に徐々に成功しており、ここ 1,2 年のタイムスケールでの目標達成に向けて全力を傾注して邁進していきたいと考えている。

5. 研究総括の見解

白石研究者は、炭素でできたグラフェンにスピンを流すという非常に挑戦的な課題に取り組んできました。

彼は、多層グラフェンにおいて4端子非局所法を使った地道で慎重な実験によって、世界で初めて信頼性のある純スピン流の注入と、それによる巨大磁気抵抗効果を室温で検証しました。以前からグラフェンを使った磁気抵抗効果の実験結果は多数発表されていましたが、それらは、電極に使った磁性材料にもとづく異方性磁気抵抗効果を測定していたので信頼性がないことも指摘しました。さらに単層グラフェンでも純スピン流の注入に成功し、ゲート電圧によってスピン注入電流が制御できるというスピントランジスタ動作にも成功しました。スピン拡散長が予想されるより、かなり短いという謎は期間中に解明には至りませんでした。所期の成果は十分得られたといってもよいでしょう。

彼は、さらにルブレンなど有機分子にスピン流を流す研究に挑戦をつづけていますが、なかなか実現の道のりは遠いようです。その代わり、副産物として、フラーレン・コバルト微粒子ナノコンポジット材料で、低温ながら磁気スイッチング現象と140万%におよぶ巨大磁気抵抗効果を発見しました。

彼は、素粒子物理学を専攻したのち、企業での半導体研究開発に転じ、海外での研究生活を経て、大学に職を得たという異色の存在で、その豊富な経歴に裏打ちされた幅広い知見とプロ意識は、齊藤研究者とともに、領域会議での議論を活性化し、ある意味の緊張感を与え、領域運営に大いに貢献しました。今後とも、世界の分子スピントロニクス先導者として、この分野を引っ張ってってくれるものと大いに期待しています。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

査読付き論文

- 1) M. Shiraishi and T. Ikoma, “Molecular spintronics” (Review Article), Physica E, in press.
- 2) M. Shiraishi et al., “Graphene spintronics”, Proc. SPIE 77600H-1.
- 3) Z. Tang, S. Tanabe, D. Hatanaka, T. Nozaki, T. Shinjo, S. Mizukami, Y. Ando, Y. Suzuki and M. Shiraishi, “Investigation of spin-dependent transport properties and spin-spin interactions in a CuPc-Co nano-composite system”, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 33002 (2010).
- 4) M. Shiraishi, K. Muramoto, N. Mitoma, T. Nozaki, T. Shinjo and Y. Suzuki, “Analysis of degradation in graphene-based spin valves”, Appl. Phys. Exp. 2, 123004 (2009).
- 5) M. Shiraishi, M. Ohishi, R. Nouchi, N. Mitoma, T. Nozaki, T. Shinjo and Y. Suzuki, “Robustness of spin polarization in graphene-based spin valves”, Adv. Func. Mat. 19, 3711 (2009).
- 6) D. Hatanaka, S. Tanabe, H. Kusai, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, Y. Suzuki and M. Shiraishi, “Enhanced magnetoresistance due to charging effects in a molecular nano-composite spin device”, Phys. Rev. B 79, 235402 (2009).
- 7) R. Nouchi, M. Shiraishi and Y. Suzuki, “Transfer characteristics in graphene field-effect transistors with Co contacts”, Appl. Phys. Lett. 93, 152104 (2008).
- 8) M. Shiraishi, H. Kusai, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, Y. Suzuki, M. Yoshida and M. Takigawa, “A nuclear magnetic resonance study on rubrene-cobalt nanocomposites”, Appl. Phys. Lett. 93, 53103 (2008).
- 9) Y. Sakai, E. Tamura, E. Shikoh, T. Shinjo, V.K. Lazarov, A. Hirohata, Y. Suzuki and M. Shiraishi, “A novel magnetic switching effect in a C₆₀-Co nanocomposites system”, submitted.

著書

- 1) M. Shiraishi, “Graphene Spintronics” (“Graphene; The future”, American Scientific Press, 2011).

解説記事など

- 1) 白石誠司「有機分子を介したスピン依存伝導の観測」(応用物理学会誌「応用物理」小特集「基礎から学ぶスピンを操る科学・技術」2009年3月号).
- 2) 白石誠司 “Spin-dependent Transport and Spin Current in Molecular Spin devices”, 「まぐね」 「スピン流に付随した新現象と応用」トピックス (2009年2月号).

他 5 件

(2)特許出願

なし

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

- ・ 2007 年度応用物理学会論文賞(2007 年 9 月)
- ・ 国際会議招待講演 19 件(多内定済み・3 件)及び
国内学会招待講演 13 件(他内定済み・2 件) 計 37 件