

同時発表：
筑波研究学園都市記者会（資料配布）
文部科学記者会（資料配布）
科学記者会（資料配布）



有機ラジカル単分子接合で巨大磁気抵抗効果を観測

～スピンによる有機分子1個の電気伝導制御に成功、次世代スピントロニクス材料として期待～

配布日時：平成28年8月18日

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点の早川竜馬 主任研究員は、コンスタンツ大学とハンブルグ大学の研究グループと共同で、金属元素を含まない純粋な有機ラジカル¹⁾1分子を電極間に架橋させて、巨大磁気抵抗効果²⁾を観測することに世界で初めて成功しました。
2. 電子の持つ電荷としての性質に加えてスピンの自由度を利用するスピントロニクスデバイス³⁾は、次世代の論理回路やメモリ素子として期待されています。スピンを利用した論理回路を実現するためには、スピン情報を固体素子の中で散逸することなく伝搬させる必要があります。有機ラジカル分子は、金属元素を含まず軽元素のみから構成されているため、スピン軌道相互作用⁴⁾が弱く伝導電子のスピン散乱がほとんど起こりません。そのため、スピン情報を失わずに伝搬できると期待されています。また、不対電子の持つスピンによって多彩な磁気特性（強磁性、常磁性、反強磁性）を示すことが知られており、これまで有機分子の薄膜やバルク結晶で、磁気特性の評価が行われてきました。しかし、これらは分子の集合体であるため、分子間の結合部分で電気伝導性が低下し、無機材料と比べてスピンの拡散距離が短いことから、単分子レベルで磁気特性の変化を解明する必要性がありました。
3. 今回、研究グループは、オリゴ(p-フェニレンエチニレン)分子にラジカル基（不対電子）を結合させた安定な有機ラジカル分子を合成し、4 K の低温において金ナノ電極間に有機ラジカル分子が1分子だけ架橋した単分子接合を形成しました。磁場中で電気抵抗を評価した結果、4 T の磁場において最大で287 %（平均値：44 %）に達する巨大磁気抵抗効果を観測しました。不対電子スピンを持たない非ラジカル分子で同様の実験を行ったところ、24 %程度の磁気抵抗率しか観測されないことから、ラジカル基により母体分子の電気抵抗を桁違いに大きく変調できることが明らかになりました。電流－電圧特性の解析から、観測された巨大磁気抵抗効果は、架橋された分子と電極との間の結合の強さが磁場によって減少することで起こっている可能性が示されました。
4. 今回得られた結果は、不対電子スピンにより有機ラジカル分子の電気抵抗を制御できる可能性を示しており、有機分子の特徴を活かした新しいスピントロニクスデバイスの開発に繋がる成果です。また、これまでほとんど明らかにされていない有機ラジカル分子の電気伝導特性に及ぼす不対電子スピンの役割を単分子レベルで理解する手がかりを得たことは学術的にも意義があります。今後は、不対電子の持つスピンのように電極と分子の間の結合を弱めるのか、巨大磁気抵抗効果が発現する詳細なメカニズムを明らかにし、分子スピンによる効率的な電気伝導制御を目指します。
5. 本研究成果は、平成28年7月26日にアメリカ化学会が発行する Nano Letters 誌オンライン版に Just Accepted Manuscripts として公開されました。

研究の背景

シリコントランジスタの高集積化は限界に近づいていると言われており、従来のトランジスタとは異なる新しい動作原理で駆動する論理回路やメモリ素子の開発が精力的に行われています。電子の持つ電荷としての性質だけでなくスピンの自由度を利用したスピントロニクスデバイスは、その有力候補として期待されています。スピンを利用した論理回路を実現するためには、伝導電子の持つスピン情報を固体素子の中で散逸することなく伝搬させる必要があります。金属元素を含まない有機ラジカル分子は、水素、炭素、酸素、窒素、硫黄といった軽元素のみで構成されているため、弱いスピン軌道相互作用を示します。そのため伝導電子のスピン散乱を抑制し、スピン情報を失わずに伝搬できると期待されています。さらに、ラジカル基の不对電子スピンによって母体分子の電気伝導を制御できれば、スピン散乱が少ない有機分子の利点を活かした新しいスピントロニクスデバイスが実現できます。一方で、有機分子の薄膜やバルク結晶では、分子の集合体であるため分子間の結合部分で電気伝導性が低下してしまい、無機材料と比較してスピンの拡散距離が短いことが問題点として挙げられています。そこで、単分子レベルで不对電子スピンによる電気伝導の制御が可能であれば、超高速動作、高集積可能な有機分子によるスピントロニクスデバイスが実現できると期待されています。

近年、走査型プローブ顕微鏡やナノギャップ電極を用いて単分子接合を形成し、有機ラジカル分子の持つ不对電子スピンを電気的に検出することに成功しています。しかし、不对電子の持つスピンのどのよう母体分子の電気伝導に影響するのかは、まだ解明されていませんでした。

研究内容と成果

今回、物質・材料研究機構、コンスタンツ大学、ハンブルグ大学の研究グループは、一つの有機ラジカル分子を電極間に架橋させ、巨大磁気抵抗効果を観測することに世界で初めて成功しました。

これまで金-硫黄 (Au-S) 結合を通してコヒーレントな電荷輸送が実現されているオリゴ(p-フェニレンエチニレン)分子 (OPE) に、ラジカル基 (不对電子スピン) を結合した安定な有機ラジカル分子 (TEMPO-OPE) を合成しました。Mechanical controllable break-junction (MCBJ) 法⁵⁾ という金属ナノ細線の機械的な破断と接合を繰り返し1つの分子を電極間に架橋する技術を利用して、4 Kの低温においてAu-有機ラジカル分子-Au単分子接合を形成しました (図1(a), 1(b))。電気伝導特性を調べたところ、 $10^3 - 10^4 G_0$ ⁶⁾のコンダクタンス (電気抵抗の逆数) を示し、ラジカル基を結合する前の有機分子と同程度の電気伝導特性を得ました。

次に、形成した単分子接合に対して、垂直に磁場を印加し電気抵抗を評価しました (図2(a))。その結果、4 Tの磁場において最大で287 % (平均値: 44 %) に達する正の巨大磁気抵抗効果を観測することに成功しました (図2(b))。不对電子スピンを持たないOPEでは2-4%程度の変化率しか得られなかったことから、分子スピンによって母体分子の電気抵抗を桁違いに大きく変調できることが明らかになりました。

巨大磁気抵抗効果の発現メカニズムを理解するため、同一の単分子接合において磁場を変化させながら電流-電圧特性を評価しました。電流-電圧特性から算出したコンダクタンスの磁場依存性を図3(a)に示します。この磁場によるコンダクタンスの変化は162%の正の磁気抵抗効果に相当します。伝導電子の輸送過程を詳細に解析した結果、両金属電極と分子との結合の強さを示すカップリング定数 (Γ_L , Γ_R) が磁場を印可することによって減少することが明らかになりました (図3(b))。一方で架橋された分子のエネルギー準位 (E_0) は殆ど変化しませんでした。この結果は、分子内において分子軌道の広がりを制限する一種の閉じ込め効果のような現象が分子スピンによって誘起されたためだと考えられますが、詳細なメカニズムの解明には今後さらなる研究が必要となります。

今後の展開

今回、有機ラジカル分子の不对電子スピンによって母体分子の電気伝導特性を制御できることを初めて明らかにしました。この成果は、金属元素を含まない有機分子の利点を活かした新しい分子スピントランジスタやメモリ素子など、将来の分子スピントロニクスデバイスの研究開発に繋がると期待されます。また、これまでほとんど明らかにされていなかった有機ラジカル分子の不对電子スピンと電気伝導特性との関係を単分子レベルで理解する手がかりを得たことは学術的にも意義があります。今後は観測された巨大磁気抵抗効果の発現メカニズムを明らかにし、分子スピンによる効率的な電気伝導制御を目指します。

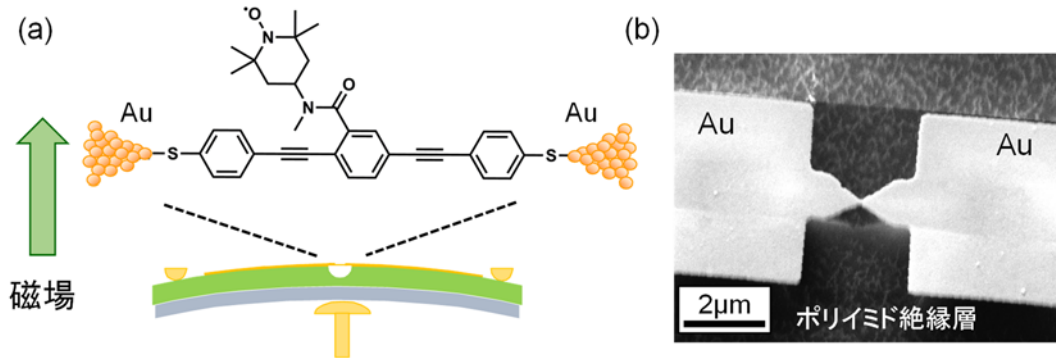


図1. (a) MCBJ法を用いて形成した有機ラジカル (TEMPO-OPE) 単分子接合の模式図。 (b)実験に用いた金電極の走査型電子顕微鏡図。(a)に示す基板下部に設置した可変ロッドによって電極間距離を精密に制御できる。電極の破断と接合を繰り返すことで一つの有機分子を電極間に架橋することができる。

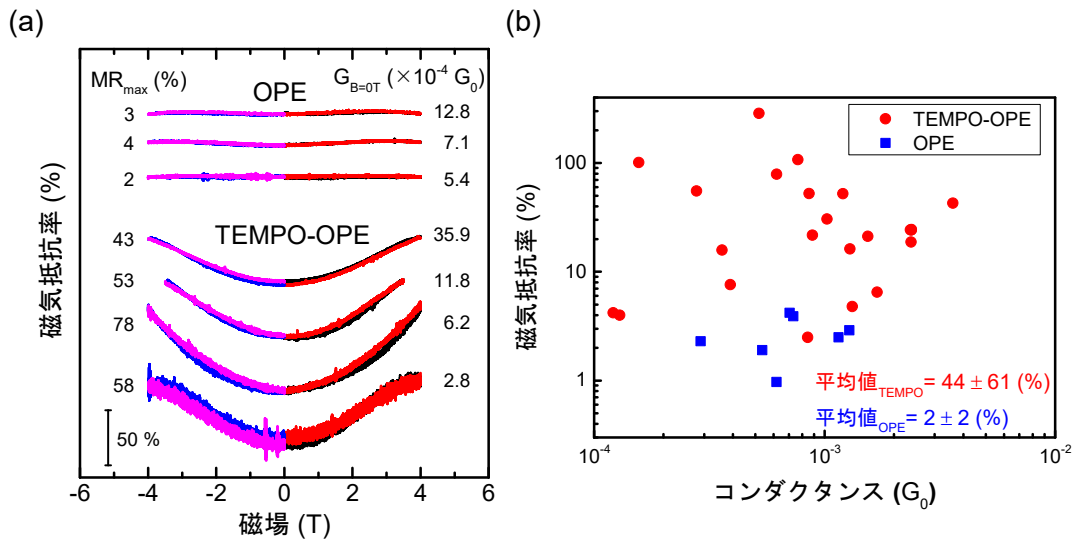


図2. (a) 有機ラジカル分子(TEMPO-OPE)と非ラジカル分子 (OPE) 単分子接合における磁気抵抗効果 (MR) (磁場印加方向 黒線: 0 T→4 T, 赤線: 4 T→0 T, 青線: 0 T→4 T, ピンク線: 4 T→0 T)。各曲線は変化率を見易くするために縦軸方向にシフトさせている。図中の MR_{max} は抵抗変化率の最大値、 $G_{B=0T}$ は磁場を印加しないときのコンダクタンス値を示す。(b)コンダクタンスに対する磁気抵抗率のヒストグラム。様々な電気伝導特性を持つ単分子接合を形成し、4 Tの磁場を印加した時の磁気抵抗変化率をプロットしている。有機ラジカル分子において巨大磁気抵抗効果が観測されていることが分かる。

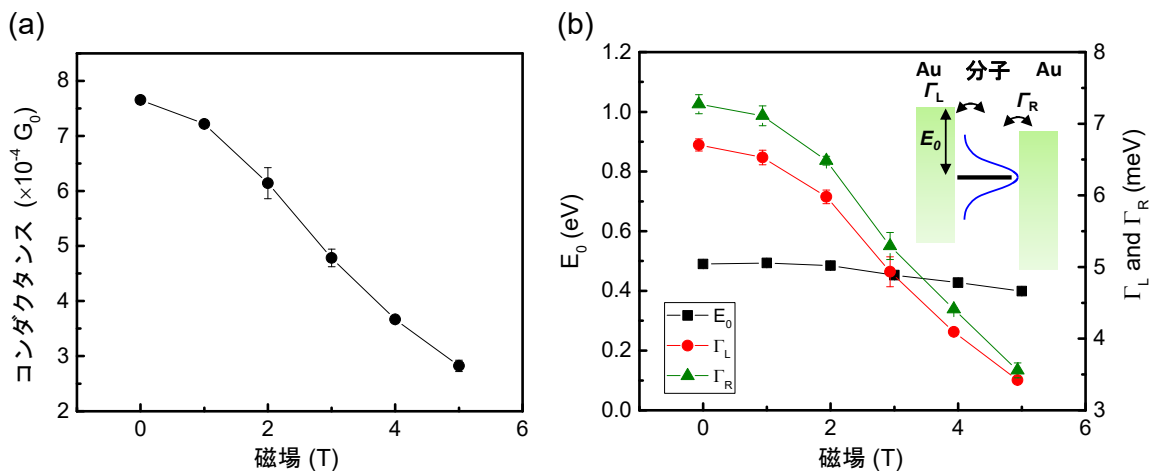


図3. 電流-電圧特性から算出した(a)コンダクタンスと(b)電気伝導に寄与するパラメータの磁場依存性。 E_0 は分子軌道と金属のフェルミ準位間のエネルギー差、 Γ_L 、 Γ_R は両電極と分子軌道の結合の強さを示す。磁場により電極と分子のカップリング定数が低下することが分かった。

掲載論文

題目：Large Magnetoresistance in Single Radical Molecular Junction

著者：Ryoma Hayakawa, Mohammad Amin Karimi, Jannic Wolf, Thomas Huhn, Martin Sebastian Zöllner, Carmen Herrmann, and Elke Scheer

雑誌：Nano Letters

掲載日時：平成28年7月26日 (Just Accepted Manuscripts としてオンライン版に掲載)

用語解説

(1) 有機ラジカル分子

不対電子（ラジカル）を持つ分子を有機ラジカル分子と呼ぶ。不対電子の持つ磁気モーメントによって母体分子の電気伝導を制御する研究が盛んに行われている。

(2) 磁気抵抗効果

磁場を印加することによって試料の電気抵抗が変化する現象。磁場の印加により抵抗が増加する場合には正の磁気抵抗効果、減少する場合には負の磁気抵抗効果と呼ぶ。

(3) スピントロニクスデバイス

電子の持つスピン自由度を利用するデバイスの総称。電子は電荷とスピンという異なる自由度を持つが現在のトランジスタでは電荷としての性質だけが利用されている。電子の持つスピンとしての自由度も利用することができれば従来のデバイスとは異なる論理回路やメモリ素子が構築できる。

(4) スピン軌道相互作用

原子核の周りを電子が軌道運動するとき、電子からみると電荷をもった原子核が相対的に運動しているように見える。その軌道運動によって生じる磁場が電子スピンと相互作用する現象をスピン軌道相互作用と呼ぶ。電子スピンの状態を変える要因になる。

(5) Mechanical controllable break-junction (MCBJ)法

基板には機械的に曲げることができる青銅などを用いる。可変ロッドによって基板の曲率を変え、金属ナノ細線の破断と接合を繰り返し行うことで単分子接合を形成する手法。電極間距離をピコメートルレベルの分解能で精密に制御できる。

(6) G_0 (量子化コンダクタンス)

ナノスケールの物質では、コンダクタンス（抵抗の逆数）が量子化され $G_0 (=2e^2/h)$ (e : 電気素量, h : プランク定数) の整数倍の値をとることが知られている。 G_0 を量子化コンダクタンスと呼び、約 77.4 μS (マイクロジーメンズ) に対応する。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクニクス研究拠点 ナノシステム分野 量子デバイス工学グループ

主任研究員 早川 竜馬 (はやかわ りょうま)

TEL: 029-860-4808 (直通), FAX: 029-860-4916

E-mail: HAYAKAWA.Ryoma@nims.go.jp

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp