有機スピントロニクスにおける界面制御

多田 博一

大阪大学基礎工学研究科 560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

(2011 年 1 月 21 日受理)

Interface Engineering in Organic Spintronics Devices

Hirokazu TADA

Graduate School of Engineering Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560-8531

(Received January 21, 2011)

Considerable attention has recently been paid to the active control of spin degrees of freedom in organic semiconductors (OSCs). There are, however, some discrepancies in experimental results of magnetoresistance in sandwich structures composed of ferromagnetic metals and OSCs, partly due to the difficulties in preparation of well-defined interfaces between electrodes and OSCs. This article introduces the current status of the research filed of organic spintronics.

KEYWORDS : organic spintronics, organic electronics, magnetoresistance, interface

1. はじめに

20 世紀後半から現在にかけて、有機材料（非晶質・多結晶・単結晶）を用いた有機エレクトロニクス（molecular-based electronics）研究は大きな進展をとげてきた。有機発光ダイオード（Organic Light Emitting Diode : OLED）を用いたディスプレイや照明装置は実用化に至り、トランジスター（Organic Field-effect Transistor : OFET）や太陽電池の研究も高性能化を目指した国際競争が活発に行われている。

一方、ここ数年、有機分子集合体あるいは炭素系材料のスピントロニクスへの応用が注目を集めている。炭素や酸素、窒素、水素などの軽元素で構成される有機分子や炭素系材料では、スピン軌道相互作用が小さく、長距離のスピン輸送能が期待されることに加え、印刷などの簡便な方法で、フレキシブル基板上に回路の描画ができることも期待を膨らませている。

有機材料および炭素系材料の磁気抵抗効果（Magnetoresistance : MR）の研究には、一般的に Fig. 1 に示す 2

種類のサンドイッチ構造を用い、両電極の磁化の向きが平行時と反平行時の抵抗値の変化の計測とその温度依存性、バイアス電圧依存性からスピン注入および輸送特性が議論されている。

Fig. 1 (a) は非磁性絶縁体基板上に、構成材料を積層したもので、OLED の電極を強磁性材料に置き換えた構造となっている。Fig. 1 (b) は、数百 nm から数 μm のギャップを有する強磁性電極に、対象材料を架橋する方法であり、OFET の電極構造と似ている。MR 特性は、有機エレクトロニクス素子の特性と同様、有機材料と電極との界面の幾何学および電子的構造に強く依存する。特性の向上には、その制御が不可欠であるが、実際に研究をはじめてみると、OLED や OFET の研究で経験した界面構造の制御に比べ、強磁性電極と有機材料の界面制御は、より難しい印象を持つ。本報告では、有機材料を活性層とする有機スピントロニクスに関する研究を中心にその現状を紹介し、方向性を探ることを目的としたい。

2. 研究の歴史と概要

炭素系材料に関しては、1999 年に、Tsukagoshi らが、

Fig. 1 (b) の構造において電極に Co を用い、多層カーボンナノチューブを架橋して、磁場中での電気抵抗変化を計測した¹⁾。その後、カーボンナノチューブやグラフェンにおけるスピン依存伝導に関し、非局所測定を含む詳細な研究が行われ、スピントロニクスにおける炭素系材料のポテンシャルの高さが示されている²⁻⁹⁾。

Fig. 1. (color online). Layered (a) and planar (b) type sandwich structures composed of ferromagnetic metal electrodes and organic (or carbon-based) materials.

有機材料に関しては、2004 年にユタ大学のグループが、Fig. 1 (a) の積層型構造において、Co と $\text{La}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{SrO}_3$ (LSMO) を電極とし、アルミニウムキノリウム錯体 (8-hydroxyquinoline aluminum salt: Alq_3) 蒸着膜を挟んで電気抵抗の磁場依存性を確認した。 Alq_3 は有機 LED の電子輸送層かつ発光層として広く用いられてきた分子である。この結果は、自由に設計可能な分子材料を用いて磁気抵抗効果特性を制御できる可能性があることを示唆しており、本研究をきっかけに、いくつかのグループで精力的に研究が進められている。

Table 1 には、積層型サンドイッチ構造を用いて磁気抵抗効果を調べた研究をまとめた。分子構造は **Fig. 2** に示した。論文から読み取れない部分は空欄とした。素子 1 から 15 までは、下部電極としてハーフ金属の LSMO を用いた素子であり、素子 14 までは、上部電極としては Co や Fe などの強磁性金属を用いている。素

Table 1. Magnetoresistance of layered sandwich structures.

No.	Upper electrode (thickness)	Organic material (thickness)	Bottom electrode (thickness)	Active area	Electric resistance	MR ratio (temperature)	Ref.
1	Co(3.5 nm)	Alq_3 (130 nm)	LSMO(100 nm)	$2 \times 3 \text{ mm}^2$	20 k Ω (11 K)	N, 40%(11 K)	10)
2	Co(10 nm)	Alq_3 (150 nm)	LSMO(100 nm)	$1-2 \text{ mm}^2$	a few Ω -M Ω	N, 17%, P3%	11)
3	Co(35 nm)/ Al_2O_3 (2 nm)	Alq_3 (100-300 nm)	LSMO(15-20 nm)	$1 \times 1 \text{ mm}^2$	1-10 k Ω	N, 11%(20 K), 0.15%(300 K)	12)
4	Co(7 nm)/Co particles	Alq_3 (93 nm)	LSMO	$1 \times 1 \text{ mm}^2$	100 M Ω (10 K)	N, 200%(10 K)	13)
5	Co	Alq_3 (2 nm)	LSMO	10 nm		P, 300%(2 K), 25%(120 K)	14)
6	Co(10 nm)	Alq_3 (130 nm)	LSMO(500 nm)			N, 38%(5 K)	15)
7	Co(10 nm)	P3HT(150 nm)	LSMO(500 nm)			P, 50%(5 K)	16)
8	Co(10 nm)	P3HT(150 nm)	LSMO (200-500 nm)		M Ω (5 K)-24 k Ω /cm ² (300 K)	P, 120%(5 K), 2%(300 K)	16)
9	Co(5 nm)	TPP(20 nm)	LSMO(100 nm)		3 k Ω (80 K)	N, 15%(80 K)	17)
10	Co	CVB(102 nm)	LSMO		80 k Ω (14 K)	N, 18%(14 K)	18)
11	Co	α -NPD	LSMO			N, 14%(14 K)	19)
12	Co	C ₆₀	LSMO(60 nm)			N, 9%(15 K)	19)
13	Fe(30 nm)	Rubrene(5 nm)	LaAlO_3 (1.2 nm)/LSMO(50 nm)	$200 \times 200 \mu\text{m}^2$	1 M Ω	P, 16%(10 K)	20)
14	Fe(30 nm)	Rubrene(20 nm)	LaAlO_3 (1.2 nm)/LSMO(50 nm)	$200 \times 200 \mu\text{m}^2$	1 M Ω	P, 20%(10 K)	20)
15	$\text{V}(\text{TCNE})_x$ (500 nm)	Rubrene(5 nm)	LaAlO_3 (1.2 nm)/LSMO(80 nm)			P, 6%(100 K)	21)
16	Co(3.5 nm)	Alq_3 (140 nm)	Fe(25 nm)	$2 \times 3 \text{ mm}^2$		N, 5%(11 K)	22)
17	Co(5 nm)	Alq_3 (100 nm)	Fe(25 nm)			P, 9.5%(80 K), 5.7%(120 K)	23)
18	Co(5 nm)	CuPc	Fe(25 nm)			P, 6.4%(40 K), 1.8%(120 K)	23)
19	Co(5 nm)	PTCDA	Fe(25 nm)			P, 0.4%(4.2 K)	23)
20	Co(5 nm)	CF_3 -NTCDI	Fe(25 nm)			P, 0.4%(4.2 K)	23)
21	Co(30 nm)	PTCTE (300 nm)	NiFe(50 nm)	$1 \times 1 \text{ mm}^2$		P, 3%(5 K)	24)
22	NiFe(20 nm)	P3HT(75 nm)	FeCo(20 nm)		670 Ω	P, 0.1%(300 K)	25)
23	NiFe(10 nm)	Alq_3 (1.6 nm)	Al_2O_3 (0.6 nm)/Co(8 nm)	$200 \times 200 \mu\text{m}^2$	1 k Ω -1000 k Ω	P, 7.5%(4.2 K), 4.6%(300 K)	26)
24	Fe(10 nm)	Rubrene(4.6 nm)	Al_2O_3 (0.5 nm)/Co(8 nm)	$200 \times 200 \mu\text{m}^2$		P, 15%(4.2 K), 5%(300 K)	27)

Fig. 2. Molecular structures.

子 15 は、有機強磁性体を上部電極に用いた例である。素子 16 から 24 までは上下の電極に、強磁性金属を用いている。

有機材料としては、 Alq_3 薄膜を用いた研究が最も多いが、最近ではルブレンやポリ 3-ヘキシルチオフェン (poly 3-hexylthiophene : P3HT) など用いられている。膜厚は数 nm から数百 nm まで幅が広い。素子面積は、数 mm^2 のものが一般的であるが、数十 nm にまで小さくした素子も作製されている (素子 4)¹³⁾。抵抗の大きさは、電極、有機材料の抵抗に加え、界面の接触抵抗も含んだ値である。

磁気抵抗比 (MR 比, %) は、二つの電極の磁化が平行時の抵抗 (R_P) と反平行時の抵抗 (R_{AP}) を用いて $(R_{AP} - R_P)/R_P$ で表される。表中の N は、その値が負 ($R_{AP} < R_P$) であることを意味し、P は、正 ($R_{AP} > R_P$) であることを示す。

これを見ると、同じ $\text{Co}/\text{Alq}_3/\text{LSMO}$ の積層型構造においても、MR の符号が負の素子 (素子 1¹⁰⁾, 3¹²⁾, 4¹³⁾, 6¹⁵⁾) もあれば正のもの (素子 5¹⁴⁾) もある。同じグループによる作製でも、正負の両方が発現することが報告されている (素子 2)¹¹⁾。これは、電極と有機材料の界面の構造を制御して作製することが難しく、ばらつきがあることが原因のひとつとなっている。特に、有機材料の上から金属を蒸着した際に、原子またはクラスターが有機層内に潜り込む²⁸⁾。有機 LED のように Ca や Al などの軽くて融点の低い金属を電極として使用する場合に

は潜り込みは少なく問題になることは稀であるが、多くの強磁性金属は、原子量も大きく融点も高い。電極作製には、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、マグネトロンスパッタリング法などさまざまな方法がとられるが、いずれの方法でも有機材料に与える損傷および金属材料の潜り込みは避けられない。そのため、素子内にはさまざまな界面状態が生まれ、伝導経路も複雑になる^{29~31)}。

この影響を低減するためにいくつかの工夫が報告されている。Dediu らは、 Alq_3 層の上にまず薄い酸化アルミニウム膜を作製し、その上に Co を蒸着することで Co の潜り込みおよび Co と Alq_3 の反応を抑えることができることを報告している^{12, 32)}。また、Sun らは、粒径の大きな Co 粒子を Alq_3 上に置くことにより、Co の潜り込みを防ぎ、再現性のよい結果が得られることを示している¹³⁾。

Barraud らは原子間力顕微鏡を用いたナノインデンテーションを行い、素子サイズを $\phi 10 \text{ nm}$ 程度まで小さくすることにより、正の MR が再現性よく得られることを示している¹⁴⁾。正の MR の起源は、有機分子と電極の電子の授受によって、界面に新しい電子準位が生じるためであると結論している。実際、金属表面に分子が吸着すると、フェルミ準位近傍に新しい準位が現れることが走査トンネル分光によって確認されるが³³⁾、その準位がどのようにスピン注入に関与するかは検討が必要である。

Yoo らは、LSMO 表面と分子の化学反応を避けるた

Fig. 3. (color online). MR of layered Co/Alq₃/LSMO structures (6K, 0.1 V). (a) LSMO/STO(111) and (b) LSMO/STO(110).

め、LSMO 表面に LaAlO₃ を成膜した上で有機薄膜を成長している^{20, 21)}。

LSMO の結晶構造および表面構造にも注意が必要である。一般的に、パルスレーザー蒸着 (Pulsed Laser beam Deposition: PLD) 法による成膜およびアニール処理を酸素雰囲気中で行うが、作製後は酸素が抜けやすく組成比が変化してしまう。

Fig. 3 は、我々のグループで作製した積層型 Co/Alq₃/LSMO 構造の MR 特性である³⁴⁾。多くは SrTiO₃ (STO) (100) 面を基板として PLD 法によってエピタキシャル膜を作製するが、STO (111) 面および (110) 面を基板として LSMO を作製し、その上に積層構造を構築した。LSMO の膜厚は 100 nm で、フォトリソグラフィとドライエッチングにより 1 mm 幅の電極とする。Alq₃ を約 200 nm 蒸着し、その上に Co を 5 nm 蒸着する。金属膜作製用電子ビーム蒸着装置と有機膜作製用真空蒸着装置をグローブボックスを介して結び、大気に曝さないで素子を作製することが可能である。STO (111) 面あるいは (100) 面上に作製した LSMO を用いた場合は、負の MR が確認されるのに対し、STO (110) 面上の LSMO を用いた場合は正の MR が現れる。このことは、MR の符号を含め、現象の正しい理解のためには、表面構造、界面構造の詳細な解析が必要であることを示している。LSMO 電極の作製には、マスクを用いた蒸着を行うグループとエッチングにより加工するグループがある。得られる表面の構造には違いがあると予想され、素子の特性にも影響を与えると思われる。

3. 有機層の膜厚の影響

有機スピントロニクスの研究領域がさらに発展するた

Fig. 4. (color online). MR of layered Co/TiOPc/LSMO structures (10K, 0.1 V). (a) thin TiOPc, and (b) thick TiOPc.

めには、磁気抵抗効果をはじめとするスピン注入および輸送特性に有機分子の個性が現れ、分子設計による特性の向上と制御が期待できることを示すことが重要である。

ひとつは、先に述べたような金属表面での分子の吸着により新しい電子準位を創り、その準位を介したスピンの注入を行うことである。吸着由来でできる電子準位は分子と金属の組み合わせや分子配向によって決まる。

もうひとつは、分子軌道を介したスピンの輸送を実現することである。いくつかの論文では、スピンの輸送に肯定的であり、いくつかは否定的である。我々は、有機材料として、正孔輸送材料 (p 型半導体特性を示しやすい材料) と電子輸送材料 (n 型) を用い、膜厚による MR の変化を調べて、この問題を考えた。

Fig. 4 は、代表的な正孔輸送材料であるチタニルフロシアニン (titanyl-phthalocyanine: TiOPc) を用い、Co/TiOPc/LSMO 積層構造の MR 特性を調べた結果である³⁵⁾。LSMO は STO(100) 上にエピタキシャル成長して作製した。

前述の Co 金属の潜り込みがあるため有効膜厚を見積もることは難しい。抵抗値は Fig. 3 (a) の素子が 80 k Ω 程度であるのに対し、Fig. 3 (b) の素子が 1.3 M Ω 程度と約 16 倍異なる。抵抗値の温度依存性にも違いが現れ、(a) の素子が温度とともに抵抗が大きくなるのに対し、(b) の素子は、温度とともに抵抗が小さくなった。MR の符号は、(a) では、負に観測されるのに対し、(b) では正であった。MR 比そのものはばらつくが、符号に関しては再現性がある。膜厚のみを変化させて素子を作製しているので、有機層の膜厚によって界面の電子状態に違いがあるとは考え難い。

同様の結果は、ペンタセンやトリフェニレンジアミン誘導体 (N, N'-diphenyl-N, N' bis (3-methylphenyl) -(1,1'-biphenyl)-4,4' diamine: TPD) でも確認された。

一方、電子輸送性材料の Alq₃ や C₆₀ では、膜厚が薄い場合も厚い場合も、負の MR が観察された。抵抗値の温度依存性は膜厚によって異なり、TiOPc の素子と同様、厚い膜では、温度とともに抵抗が小さくなる。結果を Table 2 にまとめた。

Table 2. Sing of MR of layered Co/organic films/LSMO.

material		thin layer	thick layer
Alq ₃	n-type	N	N
C ₆₀		N	N
TiOPc	p-type	N	P
pentacene		N	P
TPD		N	P

この表より、電極間に挿入する有機層が薄い場合は、いずれの素子も負の MR を示す。有機層が厚い場合は、電子輸送材料の場合は負の MR を示すが、正孔輸送材料の場合は正の MR を示す。このことは、最低非占有分子軌道 (lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) (電子輸送材料の場合) および最高占有分子軌道 (Highest occupied MO: HOMO) (正孔輸送材料の場合) が、スピンの輸送に重要な役割を果たしていることを示唆している。

4. ま と め

有機スピントロニクスの研究ははじまったばかりの若い分野である。日本のグループが中心となって牽引し、めざましい発展を遂げている無機スピントロニクスと、やはり日本の研究グループが先端をいく有機エレクトロニクスに関する基礎的知見と技術ノウハウを融合することにより、分子の個性を活かした素子の実現が可能になると期待される。

謝 辞

本報告で紹介した実験結果は、斗内政吉 (大阪大学レーザーエネルギー学研究センター教授)、川山巖 (同准教授)、川相義高 (大阪大学基礎工学研究科助教) と永野朋広、柿田元康、池上智紀、佐々木亮太、竹田洋輔、宇治野智大の学生諸氏の協力による。この場を借りてお礼申し上げたい。

文 献

- 1) K. Tsukagoshi, B. Alphenaar and H. Ago: *Nature* **401**, 5712 (1999).
- 2) S. Sahoo, T. Kontos, C. Schönenberger and C. Stürgers: *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112109 (2005).
- 3) L. Hueso, J. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J. Valdés-Herrera, B. Simons, P. Littlewood, E. Artacho, A. Fert and N. Mathur: *Nature* **445**, 410 (2007).
- 4) N. Tombros, C. Jozsa, M. Popincius, H. Jonkman and B. Wees: *Nature* **448**, 571 (2007).
- 5) M. Nishioka and A. Goldman: *Appl. Phys. Lett.* **90**, 252505 (2007).
- 6) M. Ohishi, M. Shiraishi, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo and Y. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L605 (2007).
- 7) M. Shiraishi, M. Ohishi, R. Nouchi, N. Mitoma, T. Nozaki, T. Shinjo and Y. Suzuki: *Adv. Func. Mater.* **19**, 3711 (2009).
- 8) K. Pi, W. Han, K. McCreary, A. Swartz, Y. Li and R. Kawakami: *Phys. Rev. Lett.* **104**, 187201 (2010).
- 9) M. Shiraishi: *表面科学* **31**, 162 (2010).
- 10) Z. Xiong, D. Wu, Z. Vardeny and J. Shi: *Nature* **427**, 821 (2004).
- 11) H. Vinzelberg, J. Schumann, D. Elefant, R. Gangineri, J.

- Thomas and B. Büchner : J. Appl. Phys. **103**, 093720 (2008).
- 12) V. Dediu, L. Hueso, I. Bergenti, A. Riminucci, F. Borgatti, P. Graziosi, C. Newby, F. Casoli, M. De Jong, C. Taliani and Y. Zhan : Phys. Rev. B **78**, 115203 (2008).
- 13) D. Sun, L. Yin, C. Sun, H. Guo, Z. Gai, X. Zhang, T. Ward, Z. Cheng and J. Shen : Phys. Rev. Lett. **104**, 236602 (2010).
- 14) C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff and A. Fert : Nature Phys. **6**, 615 (2010).
- 15) S. Majumdar, H. Majumdar, R. Laiho and R. Österbacka : J. Alloys and Compounds **423**, 169 (2007).
- 16) S. Majumdar, H. Huhtinen, H. Majumdar, R. Laiho and R. Österbacka : J. Appl. Phys. **104**, 033910 (2008).
- 17) W. Xu, G. Szulczewski, P. LeClair, I. Navarrete, R. Schad, G. Miao, H. Guo and A. Gupta : Appl. Phys. Lett. **90**, 072506 (2007).
- 18) F. Wang, C. Yang and Z. Vardeny : Phys. Rev. B **75**, 245324 (2007).
- 19) R. Lin, F. Wang, M. Wohlgenannt, C. He, X. Zhai and Y. Suzuki : Synth. Met., in press (2011).
- 20) J. Yoo, H. Jang, V. Prigodin, C. Kao, C. Eom and A. Epstein : Phys. Rev. B **80**, 205207 (2009).
- 21) J. Yoo, C. Chen, H. Jang, C. Bark, V. Prigodin, C. Eom and A. Epstein : Nature Mater. **9**, 638 (2010).
- 22) F. Wang, Z. Xiong, D. Wu, J. Shi and Z. Vardeny : Synth. Met. **155**, 172 (2005).
- 23) Y. Liu, T. Lee, H. Katz and D. Reich : J. Appl. Phys. **105**, 07C708 (2009).
- 24) J. Bobo, B. Fonrose, C. Villeneuve, E. Bedel and I. Seguy : IEEE Transactions on Magnetics **46**, 2090 (2010).
- 25) N. Morley, A. Rao, D. Dhandapani, M. Gibbs, M. Grell and T. Richardson : J. Appl. Phys. **103**, 07F306 (2008).
- 26) T. Santos, J. Lee, P. Migdal, I. Lekshmi, B. Satpati and J. Moodera : Phys. Rev. Lett. **98**, 016601 (2007).
- 27) J. Shin, K. Raman, Y. Park, T. Santos, G. Miao, B. Satpati and J. Moodera : Phys. Rev. Lett. **100**, 226603 (2008).
- 28) A. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. Carstanjen and H. Dosch : Adv. Mater. **14**, 961 (2002).
- 29) L. Lin, Z. Pang, F. Wang, M. Lv, T. Yang, L. Ye and S. Han : Appl. Surf. Sci. **255**, 5682 (2009).
- 30) S. Majumdar, H. Majumdar, R. Laiho and R. Österbacka : New J. Phys. **11**, 013022 (2009).
- 31) J. Yoo, H. Jang, V. Prigodin, C. Cao, C. Eom and A. Epstein : Synth. Met. **160**, 216 (2010).
- 32) Y. Zhan, X. Liu, E. Carlegirim, F. Li, I. Bergenti, P. Graziosi, V. Dediu and M. Fahlman : Appl. Phys. Lett. **94**, 053301 (2009).
- 33) M. Takada and H. Tada : Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 5332 (2005).
- 34) T. Ujino, Y. Takeda, R. Sasaki, Y. Kawasugi and H. Tada : in preparation.
- 35) H. Tada, M. Kakita, T. Ikegami, T. Nagano, I. Kawayama and M. Tonouchi : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1033**, J04-05 (2008).