

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15431

研究課題名(和文)分子/金属界面のスピン流-電流相互変換

研究課題名(英文) spin-charge currents interconversion at molecule/metal interface

研究代表者

一色 弘成 (Isshiki, Hironari)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：80812635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまでにスピントロニクス分野で注目されていなかった分子の性質を使って、新たなスピン機能を発現する界面を作り出すことを目的に研究を遂行した。鉛(II)フタロシアニンと銅の界面で、分子/金属界面における高効率スピン流-電流変換(逆エデルシュタイン効果)を初めて実証した。分子が金属表面にちょうど1分子層積層されたときに、その変換効率が最大になることがわかった。本研究により、効率的なスピン機能を持った界面を作るためには、分子間力を考慮して表面に対する分子の吸着姿勢を制御することが重要であるという知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スピン流と電流の相互変換は、スピントロニクスの根幹をなす現象である。本研究では、有機分子と金属界面におけるスピン流-電流変換を初めて実証した。染料としても使用されている有機分子(フタロシアニン)を金属表面に塗布するだけで、スピン流-電流変換を示す界面を簡単に作製することができる。本研究により、スピントロニクス素子の材料としての分子の可能性が拓かれたため、その学術的・社会的意義は非常に大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to realize novel spin functionalities at the interface utilizing unique properties of molecules which has not been remarked in spintornics. We demonstrated an efficient inverse Edelstein effect (spin-charge current conversion at the interface) at the interface between lead(II) phthalocyanine and Cu. The conversion coefficient is maximized when one monolayer of molecules is deposited on the metal surface. We gained new insight; it is important to control the adsorption structure of the molecules for efficient Edelstein effect.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：スピン流 分子 界面

## 1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスは、電子の持つ電荷とスピンを結びつけて利用する研究技術分野である。電子の電荷の自由度に加えて、スピンの自由度も利用することで、従来のエレクトロニクスでは実現できなかった機能を持つ素子が実現されている。スピントロニクス素子の性能向上のためには、スピン流の効率的な生成・検出が非常に重要である。そのような生成・検出に利用可能な、物質のバルクでの電氣的なスピン流-電流相互変換現象は、正・逆スピンホール効果として知られ長年研究されてきた。2013年、物質間界面でのスピン流-電流変換現象である逆エデルシュタイン効果が、Bi/Ag界面で報告された [1]。以降、潜在的に非常に高い変換効率を持ったエデルシュタイン効果は大いに期待され、研究が集中的に行われてきた。研究開始当初の2019年になると、金属・半導体・絶縁体・トポロジカル絶縁体等の様々な物質間界面において、正・逆エデルシュタイン効果が続々と見いだされていた。

しかし、研究開始当初の時点で、分子材料の電氣的なスピン流-電流相互変換の研究報告は非常に少なかった。分子材料の逆スピンホール効果に着目すると、分子の抵抗率が金属に比べて桁違いに大きいため、分子にスピン流を注入することが困難であることが研究報告の少なさの一因になっていたと考えられる。しかし、分子/金属界面の逆エデルシュタイン効果を考える場合は、分子材料自体の抵抗率の高さは問題にならない。界面にスピン流を注入すれば、逆エデルシュタイン効果は生じうる。そこで、分子/金属界面のエデルシュタイン効果に着目して研究を行うことを考えた。本研究の先行実験として、鉛(II)フタロシアニン分子を蒸着したCuにおいて、スピン流-電流変換に起因すると思われる信号を観測し報告した [2]。しかし、その変換を大きくするための界面の条件など様々な因子が未知であった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、これまでにスピントロニクスの分野で注目されていなかった分子の性質を使って、新たなスピン機能を発現する界面を作り出すことである。分子/金属界面の、そして分子自体の設計自由度を利用して、効率的なエデルシュタイン効果を示す界面を設計する。より具体的な目的を以下に示す。

(1)分子/金属界面のエデルシュタイン効果を実証すること、そしてより効率的なエデルシュタイン効果を示す界面を設計すること。

(2)分子/金属界面の実験を通して、エデルシュタイン効果発現のカギとなる因子を特定すること。

(3)分子/金属の界面に電場を印加して、界面状態を制御して、エデルシュタイン効果の変調をすること。

## 3. 研究の方法

エデルシュタイン効果の起源は、界面に働くスピン-軌道相互作用である。分子として、スピン-軌道相互作用を示す重金属イオンを含み熱的に安定な、鉛(II)フタロシアニン(PbPc)を採用した。PbPcは平面型のフタロシアニンに鉛(II)イオンが配位した分子であり、鉛イオンが分子平面から飛び出したピラミッド型の構造を持つ。対照実験のために、中心に金属イオンを持たない金属フリーフタロシアニン(H<sub>2</sub>Pc)を使った。

(1)分子/金属界面のエデルシュタイン効果の実証:上記の分子を蒸着してPbPc/Cu/NiFe、PbPc/NiFe、H<sub>2</sub>Pc/CuNiFeの多層膜を作製した。作製した多層膜を加工してスピンポンピング法を用いることで、スピン流を界面に注入し逆エデルシュタイン効果により生じる電圧を測定した。実験から逆エデルシュタインの効率を評価した。

(2)分子/金属界面のエデルシュタイン効果を決定付ける因子の特定:PbPc/Cuの界面の状態を調べるために、走査型プローブ顕微鏡(AFM及びSTM)を用いた。また、PbPc/Cu界面の効率的な逆エデルシュタイン効果の起源を探るために、第一原理計算によって界面のバンド構造を調べた。

(3)界面状態の制御による新機能の探索:PbPc/Cu/NiFeの分子層の上にさらに、絶縁体と電極を蒸着した試料を作製した。ゲート電圧印加による、エデルシュタイン効果の変調を試みた。

## 4. 研究成果

本研究では、分子/金属界面における高効率スピン流-電流変換を実証した。逆エデルシュ

タイン効果の効率は 3 次元スピン流と 2 次元電流の間の変換であるため、その変換係数は逆エデルシュタイン長と呼ばれ長さの次元を持つ。PbPc/Cu 界面ではエデルシュタイン長は、最大で 0.4 nm に達することがわかった。これは Bi/Ag 界面等の無機物質間の界面で報告されている値に匹敵する。PbPc/Cu 界面では重い元素の面密度が非常に小さいにもかかわらず、非常に大きいエデルシュタイン長が得られることは驚くべき結果である。さらに、効率的な変換を示す分子/金属界面作製の条件を明らかにした。効率的なスピン機能を持った界面を作るためには、分子間力を考慮して、表面に対する分子の吸着姿勢をうまく制御することが重要であることがわかった。

また、分子/金属界面の実験から得られた知見を基にして、界面のスピン流-電流相互変換の現象論的モデルを構築した。非局所配置法を用いて行った Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu の正・逆エデルシュタイン効果の実験結果を、構築した現象論的モデルで解析し論文にまとめた。

(1) 作製した分子/金属界面を含む素子の中で、PbPc/Cu 界面で高効率な逆エデルシュタイン効果が発現することが分かった。一方 H<sub>2</sub>Pc/Cu 界面や PbPc/NiFe 界面では、逆エデルシュタイン効果による信号は観察されなかった。また、PbPc/Cu 界面の PbPc 膜厚を変化させていくと、PbPc が Cu 表面にちょうど 1 分子層だけ積層されたときに、変換係数が最大になることがわかった。

(2) 上記の、1 分子層 PbPc により変換係数が最大化される原因を探るために、STM 及び AFM で、Cu(111) の上に蒸着した PbPc 分子を観察した。蒸着量が 1 分子層以下では PbPc のフタロシアニンが、Cu 表面と平行に吸着され、規則格子を形成しているのが観察された。スピンポンピングの実験と合わせて考察すると、分子が 1 分子層吸着されて規則格子を形成しているとき、界面のエデルシュタイン長が最大化されることがわかる。一方、分子の蒸着量を増やしていくと、分子-分子間の相互作用により、フタロシアニン平面が表面に対して垂直に立ち上がる振る舞いが観察された。この実験から、分子/金属界面を設計するときは、分子-分子間の相互作用と分子-金属間の相互作用を考慮することが大事であることがわかった。DFT 計算によると、PbPc/Cu 界面に形成されるバンド内ではスピン分裂が生じており、逆エデルシュタイン効果の起源になっていると考えられる。このスピン分裂の大きさは、鉛イオンと Cu 表面の距離に依存していることがわかった。

(3) ゲート電圧による逆エデルシュタイン効果の変調に取り組んだ。鉛(II)フタロシアニンと銅の界面状態をゲート電圧によって制御し、逆エデルシュタイン効果の変調を試みた。これまでに作製した素子では、印加可能なゲート電圧はおおよそ ±5 V であった。実験では、このゲート電圧の印加により、変換係数は 1% 程度変化することがわかった。研究計画時には、鉛(II)フタロシアニンの電気双極子とゲート電圧による電場の相互作用により、Cu 表面に対する鉛イオンの位置を変化させることを想定していた。しかし、昨年度得られた計算結果からも示唆されるように、分子が Cu 界面に吸着したときの界面の電気双極子の大きさは、分子単独のときよりもかなり小さくなる。ゲート電圧による逆エデルシュタイン効果の劇的な変調のためには、界面の設計を考え直す必要がある。

## 参考文献

- [1] J. C. R. Sánchez, L. Vila, G. Desfonds, S. Gambarelli, J. P. Attané, J. M. De Teresa, C. Magén, and A. Fert, *Spin-to-Charge Conversion Using Rashba Coupling at the Interface between Non-Magnetic Materials*, Nat. Commun. **4**, 2944 (2013).
- [2] S. Takizawa, K. Kondou, H. Isshiki, K. Shimose, T. Kawabe, S. Miwa, and Y. Otani, *Spin Relaxation Enhanced by Decorating Cu Surfaces With Lead (II) Phthalocyanine Molecules*, IEEE Trans. Magn. **54**, 1 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Isshiki, H. Isshiki, K. Kondou, S. Takizawa, K. Shimose, T. Kawabe, E. Minamitani, N. Yamaguchi, F. Ishii, A. Shiotari, Y. Sugimoto, S. Miwa, and Y. Otani	4. 巻 10
2. 論文標題 Realization of Spin-dependent Functionality by Covering a Metal Surface with a Single Layer of Molecules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 NANO LETTERS	6. 最初と最後の頁 7119-7123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.9b02619	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Isshiki Hironari, Muduli Prasanta, Kim Junyeon, Kondou Kouta, Otani YoshiChika	4. 巻 102
2. 論文標題 Phenomenological model for the direct and inverse Edelstein effects	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.184411	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 一色弘成, 近藤浩太, 瀧澤誓, 下瀬弘輝, 河辺健志, 南谷英美, 山口直也, 石井史之, 塩足亮隼, 杉本宜昭, 三輪真嗣, 大谷義近
2. 発表標題 単分子膜で修飾された金属表面のスピン依存機能性
3. 学会等名 日本物理学会 2019 年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 一色弘成
2. 発表標題 界面を用いたスピン流-電流相互変換
3. 学会等名 第2回日本表面真空学会若手部会研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

銅に色素を塗るだけでスピン変換機能を発現  
<https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/news2.html?pid=8616>

Spin devices get a paint job  
[https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/en/press/z0508\\_00069.html](https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/en/press/z0508_00069.html)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------