

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：63903

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05854・19K21039

研究課題名(和文)カイラル化合物による電流-スピン流相互変換

研究課題名(英文) Interconversion between charge and spin currents in chiral compounds

研究代表者

廣部 大地 (Hirobe, Daichi)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・助教

研究者番号：70823235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：キラリティと電気伝導性が両立する分子性材料と無機物金属をもちいて、電流とスピン流の相互変換を調べた。分子性材料をもちいた磁気抵抗測定では、報告されてきた信号よりも一桁以上大きな磁気抵抗を検出することに成功した。非磁性軽元素で構成した分子性材料をスピントロニクス材料へ昇華する上で、本研究のアプローチは有用な物質設計指針であるように思われる。また、無機金属をもちいた電気測定で電流-スピン流相互変換に共同研究でとり組み、これを示した。分子性材料におけるキラリティ誘起スピン偏極の機構がそのまま成り立つとは考えにくい、キラリティを介したスピン流物性が結晶固体にも存在するという重要な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スピントロニクスは電子の電荷とスピンの両方を制御することで次世代基幹技術の創製を目指す学際領域である。最重要概念は電子スピン角運動量の流れ、スピン流であり、スピン流の学理構築は重要である。電流とスピン流の相互変換として、第一に強磁性金属における強いスピン交換結合、第二に貴金属中の強いスピン軌道相互作用が開拓され、この学理体系は完成されたと思われていた。しかしながら、非磁性かつスピン軌道相互作用の小さな軽元素を用いても電流-スピン流変換できることが最近あきらかになってきた。キララル分子性材料をもちいた本研究はこの潮流に即したものであり、電流-スピン流変換の高効率化の指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：I investigated conversion between charge and spin currents in a molecular material and an inorganic metal that exhibit chirality and electric conduction. For the chiral molecular material, I succeeded in detecting giant magnetoresistance that was caused by a highly spin-polarized current. This finding might serve as a guiding principle for developing functional spintronic materials composed of nonmagnetic and light elements. With joint research into the inorganic metal, we also found chirality-related conversion between charge and spin currents. This result shows that there is a spin-current phenomenon unique to chirality even in crystalline systems, although the mechanism would differ from that of chirality-induced spin polarization in molecular systems.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：キラリティ 磁性 スピントロニクス 分子性材料

1. 研究開始当初の背景

電子の電荷とスピン双方の制御をめざすスピントロニクス分野において、最重要概念は電子スピンの流れ「スピン流」である。電子スピンの磁性や熱、電磁波といったおおくの自由度と結合できるという特徴をいかして多彩な相互変換をみいだそうという機運が高まっている。このアプローチにおいて、スピン流 - 電流相補変換は、エレクトロニクスへの架橋の観点から特に重要である。第一に強磁性体中のスピン交換結合、第二に貴金属中の強いスピン軌道結合をもちいた相互変換が示されており、両者は典型的なスピン流の生成・検出法である。

ここで注目すべき点は、これらの強磁性体や貴金属に次ぐ、キラリティを用いた第三のスピン流現象に未解明かつ有望な特性があることである。キラリティは鏡像と重なりあわない形態を指し、たとえばらせん構造がキラリティを有する。興味深いことに、非磁性かつスピン軌道結合の弱い二重らせん構造 DNA に光電子を入射すると光電子スピンの高偏極し、そのスピン偏極率が強磁性体中のスピン偏極電流に匹敵する。さらに、光電子スピンは速度方向に偏極し、この対称性は従来の電流 - スピン流変換と異なる。

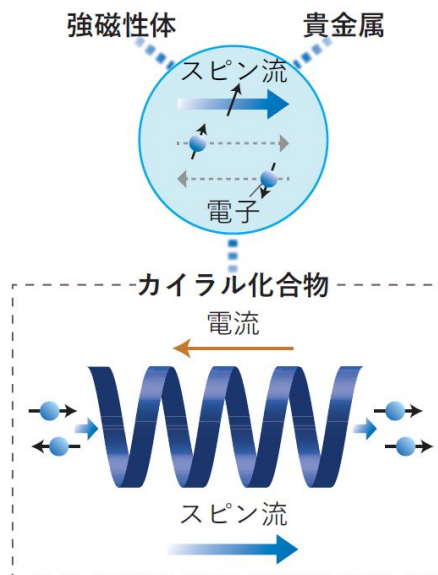


図1：キラリティ誘起の電流 - スピン流変換の概念図。

以上の特性はキラリティ立脚したあたらしいスピン流生成機構の存在を支持するが、キラリティをスピントロニクスへくみこむ実験研究はほぼ手つかずである。その背景には、スピントロニクスでもちいる物質の大半が無機物であり、それらのキラリティ制御は困難だという事実がある。いっぽう、キラリティ制御は有機化学の分野で十分に整備されており、たとえば鏡像異性体の作り分けやらせん長の制御を高精度で実行できる。これら有機化学の実験技術を活かすことで、キラリティ自由度をスピントロニクスへ導入できるはずである。

2. 研究の目的

本研究はスピン流の基礎物理において、有機化合物のキラリティによる電氣的スピン流生成（正効果）を究明するとともに、その逆効果を世界に先駆けて示すものである。正効果の検出実験は数例あるが、間接的な証拠にとどまっている。問題の核心は、測定系に強磁性金属が含まれており、そのスピン偏極電流のためにキラリティ誘起スピン偏極の分離・純粋測定が困難だったことにある。同様の理由により、逆効果（スピン流から電流への変換）にいたっては全くの手つかずである。本研究では、研究代表者らが整備・拡張してきた純スピン流（電流を伴わないスピン流）の生成・検出技術を活用することで従来の問題を解決し、この強みを活かしてこれまで不可能であった逆効果の検証実験まで一貫しておこなう。

3. 研究の方法

研究計画は次の3つに分割した。

- (1) キラリティと電気伝導性が両立する物質の合成とデバイス化
- (2) 磁気抵抗測定による、キラリティ誘起スピン偏極電流の検出
- (3) 電流 - スピン流変換とその逆変換の検証

(1)としては、キラル分子をドナー原料とした電気化学合成による薄膜結晶の作製にとりくんだ。単一のキラル分子を結晶化すると通常は絶縁体となってしまう。本研究では、二種の分子からなる結晶中の酸化をもちいて分子に伝導性をあたえ、この伝導性分子でキラルな伝導パスを構成した。

キラリティと電気伝導性を示すラジカル・カチオン塩（陽イオンが不對電子をもつ分子化合物）が先行研究で報告されており、キラルなカチオンが電気伝導をになう。特筆すべき点は、このカチオンが形成する *c* 軸に沿ったらせん状の伝導パスであり、その回転方向はカチオンの鏡像異性体の選択で一意的にさだまる。この伝導パスに注目し、目的物質の合成とデバイス化にとりく

んだ。

(2)では先行研究にならって磁気抵抗測定をおこない、これをキラリ分子性材料の選別基準とした。磁気抵抗デバイスはスピンバルブ型構造とし、典型的には磁性電極/トンネル絶縁層/キラリ分子性材料/非磁性電極の積層構造をもちいた。磁性電極との接合界面近傍で生じる磁気抵抗を利用して、キラリ誘起スピン偏極電流の検出を試みた。

期せずして、大阪府立大学の戸川グループとの共同研究をすすめる中でキラリな無機金属 CrNb_3S_6 の存在を知った。 CrNb_3S_6 は enantiomorphic な空間群に属する。ただし右手系と左手系は偶発的にさだまり、その作り分けは難しい。しかし 1 - 10 ミクロンメートルの長さスケールであればキラリ性に偏りが生じる可能性があった。微細加工の都合上、 CrNb_3S_6 をもちいた磁気抵抗測定は難しいと判断し、そのまま(3)にとりくんだ。純スピン流の電気的注入および検出にはそれぞれ、W のスピン Hall 効果および逆スピン Hall 効果をもちいた。具体的には、 CrNb_3S_6 を微細なバー形状に加工し、その長手方向と直交するように W 電極を成膜した。 CrNb_3S_6 の長手方向に電流を流してキラリ誘起スピン偏極が生じれば、拡散スピン流が W 電極に注入される。このスピン流はスピン Hall 効果を介して Hall 方向の起電力が生じる。こうして、キラリ誘起スピン流の検出と同時に、キラリ特有の対称性の検証が可能となる。電流印加端子と電圧測定端子を入れ替えば、キラリを介したスピン流から電流への逆変換も検出可能である。

4. 研究成果

(1)ラジカル・カチオン塩における巨大磁気抵抗効果の発見

前述のラジカル・カチオン塩の作製にとりくんだ。薄膜結晶を世界に先駆けて達成し、これをもちいたキラリ誘起スピン流の検出実験をおこなった。この結晶では、キラリなカチオンの鏡像異性体の選択により、c 軸方向のそった δ_2 ないし δ_4 らせん軸を作り分けることができる。らせん軸方向に電流を印加した磁気抵抗測定において、(a)磁性電極の磁化曲線にしたがう巨大磁気抵抗があること、(b)その磁気抵抗の符号がキラリ性の入れ替え(すなわち、 δ_2 らせん軸 δ_4 らせん軸の入れ替え)で反転することをみだした。この結果はキラリ誘起スピン流の存在をつよく支持する。この磁気抵抗がキラリ誘起スピン流に由来するのならば、その値は先行研究と比較して実に 1 桁以上大きいという驚くべき結果である。現在は再現実験およびラセミ体のカチオンからなる薄膜結晶をもちいた参照実験とともに巨大磁気抵抗の起源解明にとりくんでおり、論文投稿に向けた最終段階にある。

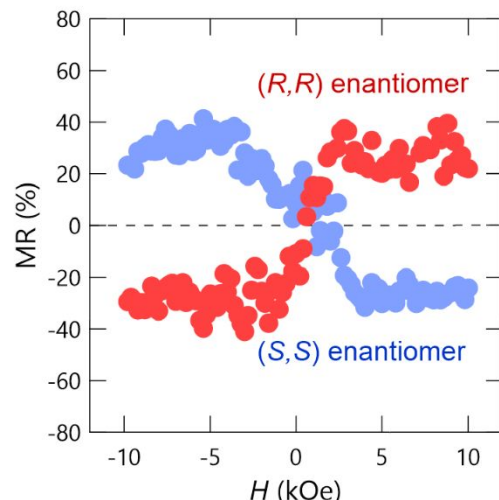


図2：キラリなラジカル・カチオン塩をもちいた磁気抵抗測定。

巨大磁気抵抗の起源として、本物質の特異な分子配列がかんがえられる。本物質中ではキラリなカチオンがひとつの結晶軸にそって多重かつ周期的に配列しており、この方向に電流を流した。先行研究では、数ナノメートルにわたってランダムに分布するキラリ分子をもちいており、この点で本研究は大きく異なる。磁気抵抗の増大の起源は明らかでないものの、非磁性軽元素で構成した分子性材料を強磁性金属と貴金属に次ぐスピン流生成物質へと昇華する上で、本研究のアプローチは有用な物質設計指針であるようにおもわれる。

(2)キラリ金属 CrNb_3S_6 におけるキラリ誘起スピン偏極状態の発見

本研究では、キラリな分子にかぎらず、キラリな結晶群に属する結晶固体におけるキラリ誘起スピン物性にもとりくんだ。一分子レベルで現れるキラリ誘起スピン偏極現象が、果たして結晶固体でどのような形で発現しうるか という問いにつうずる実験研究である。

CrNb_3S_6 のキラリ性は、 ab 面内の NbS_2 層に対する Cr 原子の相対配置でさだまり、 c 軸にそってらせん軸が形成される。このらせん軸を長手方向とするデバイスを FIB 法でバルク結晶から切り出し、これによりミクロンメートルスケールでの輸送測定をおこなった。偶発的に右手系と左手系が混在したサンプルをもちいた測定により、(a)印加電流に比例するホール起電力が生じること、(b)Hall 起電力の極性がキラリ性の入れ替えで反転することを見出した。この結果はキラリを介して電流印加でスピン偏極状態を生成できたことを支持する。同一のサン

プルをもちいて電流印加端子と電圧測定端子を入れ替えた場合にも(a)と(b)の特徴が現れており、これはキラリティを介したスピン流から電流への逆変換を支持する結果である。CrNb₃S₆と分子性材料では、電気伝導の機構やスピン軌道相互作用の大きさといった基礎物性が大きく異なるため、両者で生じる CISS のメカニズムが同じである確証はない。しかしながら、電子の速度方向とスピン偏極方向とが平行ないし反平行になるというキラリティ特有の対称性はキラル金属でも残ることがわかった。

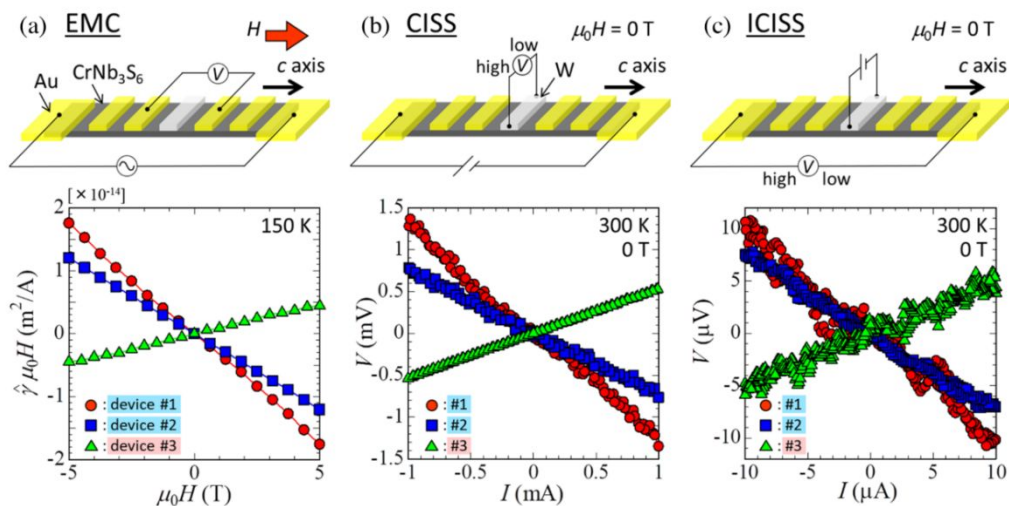


図3 : CrNb₃S₆ における 4 端子測定によるキラリティ判別(a)、電流からスピン偏極への変換(b)、スピン偏極から電流への逆変換(c)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Inui Akito, Aoki Ryuya, Nishiue Yuki, Shiota Kohei, Kousaka Yusuke, Shishido Hiroaki, Hirobe Daichi, Suda Masayuki, Ohe Jun-ichiro, Kishine Jun-ichiro, Yamamoto Hiroshi M., Togawa Yoshihiko	4. 巻 124
2. 論文標題 Chirality-Induced Spin-Polarized State of a Chiral Crystal CrNb3S6	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 166602
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.166602	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 Hirobe Daichi, Sato Masahiro, Hagihala Masato, Shiomi Yuki, Masuda Takatsugu, Saitoh Eiji	4. 巻 123
2. 論文標題 Magnon Pairs and Spin-Nematic Correlation in the Spin Seebeck Effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 117202
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.117202	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 Ito Naohiro, Kikkawa Takashi, Barker Joseph, Hirobe Daichi, Shiomi Yuki, Saitoh Eiji	4. 巻 100
2. 論文標題 Spin Seebeck effect in the layered ferromagnetic insulators CrSiTe3 and CrGeTe3	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 60402
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.060402	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 2件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 D. Hirobe
2. 発表標題 Spinons and Magnon Pairs in the Spin-Seebeck Effect
3. 学会等名 New excitations for spintronics seen with quantum beams（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 D. Hirobe
2. 発表標題 Spin Seebeck Effects in One-dimensional Spin Liquids
3. 学会等名 Spintronics Meets Topology in Quantum Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----