

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04808

研究課題名(和文) フォトクロミック分子複合構造における光スピン機能物性と革新的磁化制御手法の研究

研究課題名(英文) Control of interfacial spin-orbit coupling and magnetization with light-driven molecular transformation

研究代表者

中山 裕康 (NAKAYAMA, Hiroyasu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・ICYS研究員

研究者番号：30727011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、有機分子とスピントロニクス素子の複合構造を利用することで、表面・界面のスピン軌道相互作用、スピン流-電流変換およびスピン軌道トルクの制御原理の開拓を目指した。本研究課題の遂行により、金属スピントロニクス素子における表面及び界面のスピン流-電流相互変換現象の大きさが、有機分子修飾により変化するだけでなく、その変換効率を光学的手法によって可逆に制御可能であることが実験的に明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スピン軌道相互作用によって駆動されるスピン軌道トルクは、スピンオービトロニクスの観点から次世代の磁化制御技術の候補として注目されている。本研究課題の遂行により、金属スピントロニクス素子への有機分子修飾及び光学的手法によって電流-スピン流変換効率やスピン軌道トルク生成効率を能動的に制御可能であることが明らかとなった。以上の結果は、従来物質固有と考えられていた金属スピントロニクス素子におけるスピン流-電流変換現象を制御する道筋を拓くものであり、スピンオービトロニクスの研究を今後加速するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Spin-orbit coupling in solids plays a crucial role in spintronics. A typical example of spin-orbit coupling effects is the conversion between charge and spin currents. The charge-spin conversion is responsible for a variety of spintronic phenomena and functionalities such as the spin-torque magnetization switching. In this study, we have demonstrated that the charge-spin conversion in metallic Rashba spin-orbit devices can be controlled by molecular self-assembly. Furthermore, we have demonstrated the reversible phototuning of the Rashba-Edelstein effect through light-driven molecular transformations using an azobenzene-functionalized self-assembled organic monolayer. These results promise a way to create organic-inorganic hybrid system where molecular properties are integrated into spin-orbit devices.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：スピン流-電流変換 ラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果 スピン軌道相互作用 スピンポンピング 逆ラシュバ・エデルシュタイン効果 フォトクロミック分子 スピントルク強磁性共鳴 スピンホール磁気抵抗効果

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体中のスピン軌道相互作用に起因する効果を積極的に利用することで物質中の新機能創出を目指すスピンオービトロニクスと呼ばれる研究領域が注目されている。特に、スピン軌道相互作用によって駆動されるスピン軌道トルクは次世代の磁化制御技術として期待されている。この研究領域では、物質界面におけるスピン軌道相互作用が重要な役割を果たす。これまでに半導体スピントロニクス素子では、この界面におけるスピン軌道相互作用の外部制御手法が確立されており、様々な機能が提案されている。しかし、金属をベースとしたスピントロニクス素子では、スピン軌道相互作用を制御することが一般に困難であった。

界面スピン軌道相互作用下に電流を印加するとスピン蓄積が生じる現象は「ラシュバ・エデルシュタイン効果」と呼ばれ、新しいスピン流及びスピン軌道トルクの生成手法として注目されている。ラシュバ・エデルシュタイン効果の逆過程は「逆ラシュバ・エデルシュタイン効果」と呼ばれ、界面スピン軌道相互作用下でスピン蓄積によって電流が誘起される現象である。本研究課題の研究代表者らは隣接した強磁性体のスピン吸収と上記二つの効果を介した新しい磁気抵抗効果「ラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果」を見出してきた。このスピン変換型磁気抵抗効果を用いることで、磁気輸送測定という比較的簡便な手法によって界面スピン軌道相互作用に起因するスピン変換現象の研究を行うことが可能となった。

2. 研究の目的

本研究の狙いは、スピントロニクス素子に対する有機分子修飾と光照射による新しいスピン変換現象の制御手法を確立することである。界面におけるスピン変換現象としては、2013年のBi/Ag界面を用いたスピンポンプ誘起逆ラシュバ・エデルシュタイン効果の観測を皮切りに、多様な物質群において研究がなされてきており、変換効率増大に向けた材料探索や新しい物性制御手法に関する研究の重要性が増してきている。その一方で、これまでスピントロニクス研究分野において、小さなスピン軌道相互作用によって特徴づけられる有機分子に対する主な研究はスピン伝導に関するものが主であり、有機分子修飾や光照射によるスピン流 - 電流変換現象の制御に関する研究は行われてこなかった。本研究課題の遂行により、有機分子修飾によるスピン変換現象の制御が実現すれば、従来とは異なるアプローチによる有機物のスピントロニクス利用法を供することができる。また、光照射によるスピン変換現象の制御が実現すれば、遠隔操作可能なスイッチング素子や、磁気トンネル接合と組み合わせた光センサーの基本原理の開拓といった新たな展開も期待される。このような新しい物質機能が引き出すことができれば、有機分子を用いたスピンオービトロニクスの新たな方向性を切り拓くものと考えられる。

3. 研究の方法

常磁性体/強磁性体積層構造はスパッタリング法により作成し、有機分子膜は溶液中の自己組織化プロセスにより常磁性体上に修飾した。修飾された有機分子膜については、原子間力顕微鏡、接触角測定、光電子分光測定、赤外分光測定により評価を行った。スピン蓄積 - 電流変換現象の変調は、スピンポンピング法、スピントルク強磁性共鳴法、ラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果を利用することで評価した。

4. 研究成果

本研究により得られた主な成果は下記の3点である。

(1) 有機分子修飾による界面スピン変換現象の変化

金属や半導体の表面に自己組織化単分子膜を修飾すると、有機分子膜と金属・半導体の間で電荷移動が生じることが知られている。このため、これまでにラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果が観測されているBi/Ag/CoFeB積層構造のBi表面に自己組織化単分子膜を形成することで、Biへのキャリアドープが可能となる。さらに、Biのキャリア濃度は典型的な金属と比較して著しく低く、トーマス・フェルミ遮蔽長は30 nm程度と長いため、Bi/Ag界面はBi表面への有機分子修飾により強い影響を受けることが予想される。

本研究課題では、Bi上に有機分子膜を修飾したBi/Ag/CoFeB積層構造におけるラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果を測定した。試料としては、Gd₃Ga₅O₁₂単結晶基板上に作製したBi(5.0 nm)/Ag(2.0 nm)/CoFeB(2.5 nm)のBi表面に対して、1-octadecanethiol (ODT)と1H,1H,2H,2H-perfluorodecanethiol (PFDT)を修飾した。

測定の結果、ラシュバ・エデルシュタイン効果に起因する抵抗変化 $\Delta R(\beta)$ の大きさは、ODTの修飾により増大する一方、PFDTの形成により減少することが明らかとなった(図1)。ODTとPFDTは双極子モーメントの向きが異なるため、Bi表面に修飾した際に生じる有機分子膜とBi間の電荷移動の方向がODTとPFDTでは逆向きとなる。したがって、Bi/Ag/CoFeB上へのODTおよびPFDTの修飾は、Bi層において有機分子膜の極性に応じてホールドープあるいは電子ドープ効果を起こす。その結果、Bi/Ag界面の有効電場の大きさが変化することとなるが、有機分子膜の双極子モーメントの極性に応じて有効電場の変化する方向が変わることで、スピン軌道相互作用及びラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果の大きさが増大・減少するものと考えられる。このような有機分子修飾によるラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果の変化が、Bi/Ag界面におけるスピン軌道相互作用の変化に起因するものであることは、スピンポンピングを用

いたスピン流生成と逆ラシュバ・エデルシュタイン効果によるスピン流検出を組み合わせることにより調べることが可能である。

図2にスピンポンピング誘起逆ラシュバ・エデルシュタイン効果の測定結果を示した。測定の結果、Bi/Ag界面におけるスピン流 - 電流変換の効率が、ODTの修飾により増大、PFDTの修飾により減少することが明らかとなった。これは、有機分子修飾によるラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果の変化と一致しており、有機分子修飾が界面におけるスピン軌道相互作用の変化に起因するものであることを示している。

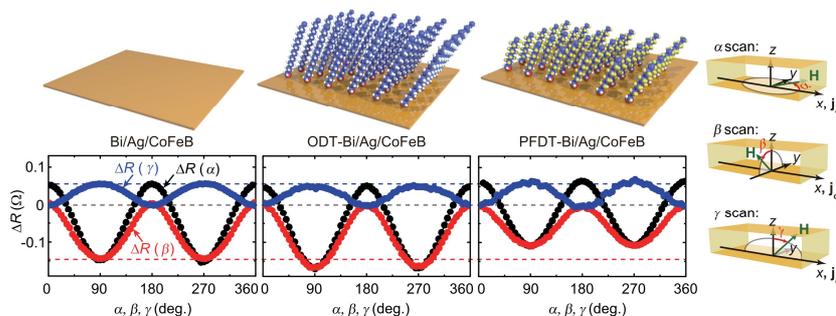


図1. 有機分子修飾によるラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果の変化。

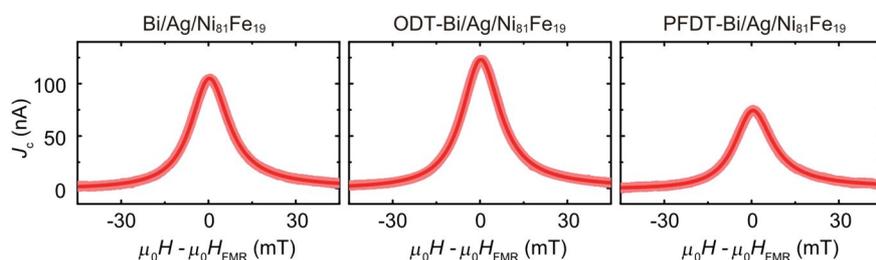


図2. 有機分子修飾による逆ラシュバ・エデルシュタイン効果の変化。

(2) 金属表面に生じるラシュバ・エデルシュタイン効果

上記の有機分子修飾によるスピン軌道相互作用及びスピン変換現象の変化は、Bi/Ag界面に着目したものであった。一方、金属表面もラシュバ効果を示すことが知られており、有機分子膜を金属表面に修飾することで、表面のスピン軌道相互作用の大きさを変えることができれば、スピン変換現象の変化として検出されるはずである。本研究では、Pt/Co積層構造を作製し、Pt上にODT及びPFDTを修飾し、スピントルク強磁性共鳴法により、Pt薄膜において駆動されるスピン軌道トルクの生成効率を調べた。Ptはトーマス・フェルミ遮蔽長が極めて短いため、Pt/Co界面のスピン軌道相互作用に対しては影響を及ぼさないと考えられる。

図3にPt/Coと有機分子を修飾した素子において測定したスピントルク強磁性共鳴測定結果を示した。測定結果は、Pt上に有機分子膜を修飾することで、スピン軌道トルク生成効率が有機分子の双極子モーメントの向きに応じて系統的な変化を示した。この実験結果を詳細に解析していくことで、Pt内部において生じるスピンホール効果に隠れていたPt表面のラシュバ・エデルシュタインの存在が示された。

このように、金属薄膜上への有機分子修飾を利用することで、表面のラシュバ・エデルシュタイン効果の変化が実験的に検出可能であることが、本研究課題の遂行により明らかとなった。

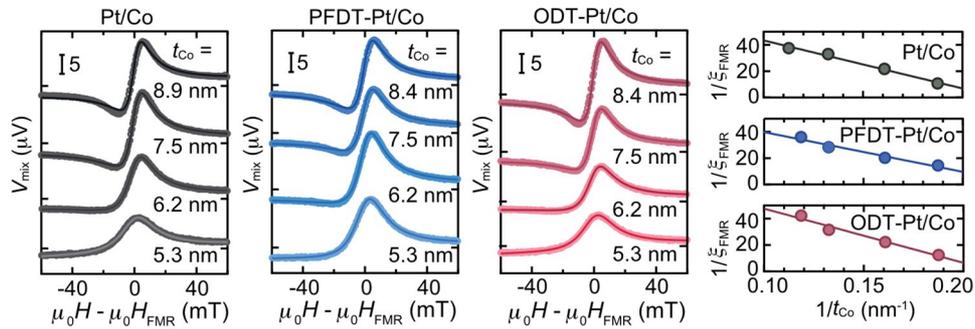


図 3. Pt/Co 及び有機分子を修飾した素子におけるスピントルク強磁性共鳴の測定結果 .

(3) 光照射によるスピン流 - 電流変換現象の変調

有機分子膜の形成により、スピン軌道相互作用によるスピン流 - 電流変換を制御可能であることを示した上記の研究成果は、分子の有する機能性をスピントロニクス素子に付与することが可能であることを示している。有機分子には、光や熱、圧力等の外部刺激によって分子構造が可逆に変化するものがある。例えば、アゾベンゼンは可視光・紫外光を照射するとシス - トランス光異性を示す典型的な分子であり、分子構造が変化すると、それに伴ってアゾベンゼンの双極子モーメントも変化する（図 4）。そのため、このような有機分子をスピントロニクス素子に修飾することで、分子構造の変化を介した界面スピン軌道相互作用の光制御が期待できる。

本研究課題では、アゾベンゼン分子である 6-(4-((4-Hexylphenyl)diazenyl)phenoxy)hexane-1-thiol を Bi 表面に自己組織化形成させた Bi/Ag/CoFeB 素子において、ラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果の光応答を測定した。その結果、アゾベンゼン分子膜を修飾した Bi/Ag/CoFeB 素子では、可視光・紫外光照射により磁気抵抗比の可逆的な変化が観測された（図 4）。一方、アゾベンゼン分子膜を修飾していない Bi/Ag/CoFeB 素子では、このような磁気抵抗効果の光応答は観測されなかった（図 4）。したがって、可視光・紫外光照射によって発現したラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果の変化は、アゾベンゼンの分子構造変化によるものであり、光異性化に伴う双極子モーメントの変化がこの界面スピン変換の変化を担っているものと考えられる。



図 4. ラシュバ・エデルシュタイン磁気抵抗効果の光制御 .

上記の研究成果は、従来物質固有と考えられていた金属スピントロニクス素子におけるスピン流 - 電流変換現象を有機物修飾や光照射によって制御するという新たな道筋を拓くものであり、有機分子を用いたスピンオービトロニクスの研究を今後加速するものと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 S. Haku, A. Ishikawa, A. Musha, H. Nakayama, T. Yamamoto, K. Ando	4. 巻 13
2. 論文標題 Surface Rashba-Edelstein Spin-Orbit Torque Revealed by Molecular Self-Assembly	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 044069_1~7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.13.044069	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 H. Nakayama, K. Masuda, J. Wang, A. Miura, K. Uchida, M. Murata, Y. Sakuraba	4. 巻 3
2. 論文標題 Mechanism of strong enhancement of anomalous Nernst effect in Fe by Ga substitution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 114412_1~8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.3.114412	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 H. Nakayama, T. Hirai, J. Uzuhashi, R. Iguchi, T. Ohkubo, T. Koyama, D. Chiba, K. Uchida	4. 巻 12
2. 論文標題 Electric-field-induced on-off switching of anomalous Ettingshausen effect in ultrathin Co films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 123003_1~5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1882-0786/ab55bb	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 H. Nakayama, T. Nakatani, R. Iguchi, T. Seki, K. Uchida	4. 巻 115
2. 論文標題 Direct observation of magneto-Peltier effect in current-in-plane giant magnetoresistive spin valve	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 092406_1~5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5120569	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 H. An, S. Haku, Y. Kanno, H. Nakayama, H. Maki, J. Shi, K. Ando	4. 巻 9
2. 論文標題 Manipulation of Spin-Torque Generation Using Ultrathin Au	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 064016_1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.9.064016	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 H. Nakayama, T. Yamamoto, H. An, K. Tsuda, Y. Einaga, K. Ando	4. 巻 4
2. 論文標題 Molecular engineering of Rashba spin-charge converter	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 ear3899_1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aar3899	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Nakayama, H. An, A. Nomura, Y. Kanno, S. Haku, Y. Kuwahara, H. Sakimura, K. Ando	4. 巻 110
2. 論文標題 Temperature dependence of Rashba-Edelstein magnetoresistance in Bi/Ag/CoFeB trilayer structures	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 222406_1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4984281	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14件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 H. Nakayama, K. Masuda, W. Zhou, J. Wang, A. Miura, K. Uchida, M. Murata, Y. Sakuraba
2. 発表標題 Strong enhancement of anomalous Nernst effect in Fe by Ga substitution and its application for heat flux sensor
3. 学会等名 第67回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Nakayama, K. Masuda, J. Wang, A. Miura, K. Uchida, M. Murata, Y. Sakuraba
2. 発表標題 Enhancement of anomalous Nernst effect in Fe by Ga substitution
3. 学会等名 MANA International Symposium 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 周偉男, 中山裕康, 桜庭裕弥
2. 発表標題 異常ネルンスト効果を利用したフレキシブル熱流センサーの開発
3. 学会等名 第43回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Haku, A. Musha, H. Nakayama, K. Ando
2. 発表標題 Surface Rashba-Edelstein Spin-Orbit Torque tuned by organic monolayer
3. 学会等名 第80回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中山裕康, 増田啓介, 三浦飛鳥, 内田健一, 村田正行, 桜庭裕弥
2. 発表標題 Fe薄膜のGa置換による異常ネルンスト効果の増大機構
3. 学会等名 第43回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Nakayama, T. Yamamoto, H. An, K. Tsuda, Y. Einaga, K. Ando
2. 発表標題 Tuning of the Rashba-Edelstein effect with organic molecules
3. 学会等名 MANA International Symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中山裕康
2. 発表標題 金属/磁性体積層構造におけるスピンドル - 電流相互変換と磁気抵抗効果に関する研究
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中山裕康, 山本崇史, 安紅雨, 津田健人, 栄長泰明, 安藤和也
2. 発表標題 Tuning of the Rashba-Edelstein Effect with Molecular Self-assembly on Metallic Heterostructures and Light-driven Molecular Transformation
3. 学会等名 ナノスピンドル変換科学 平成29年度年次報告会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白怜士, 中山裕康, 安藤和也
2. 発表標題 電気化学エッチングを用いたスピンドルトルク測定
3. 学会等名 スピンドロニクス学術研究基盤と連携ネットワークシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中山裕康, 安紅雨, 野村晶代, 菅野裕介, 白怜士, 桑原勇作, 崎村広人, 安藤和也
2. 発表標題 ラシュバ・エデルシュタイン効果を介した磁気抵抗効果
3. 学会等名 スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワークシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Haku, H. Nakayama, K. Ando
2. 発表標題 Spin-Torque Ferromagnetic Resonance of Electrochemically-Etched Metallic Heterostructure
3. 学会等名 62th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 白怜士, 中山裕康, 安藤和也
2. 発表標題 Ferromagnetic Layer Thickness dependence of Spin-Torque Ferromagnetic Resonance by Electrochemical Etching of Ionic Liquid
3. 学会等名 平成29年度スピソ変換研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中山裕康, 安藤和也
2. 発表標題 Spin-Charge Conversion in Metallic Systems
3. 学会等名 平成29年度スピソ変換研究会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Haku, H. Nakayama, K. Ando
2. 発表標題 Spin-torque ferromagnetic resonance of ionic-liquid Ni81Fe19/Pt
3. 学会等名 SpinTECH IX (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>慶應義塾大学 理工学部 物理情報工学科 安藤研究室 https://www.ando.appi.keio.ac.jp/ 化学の力で電子のスピンをコントロール - スピントロニクス素子の新たな制御原理を発見 - https://www.keio.ac.jp/ja/press-releases/2018/3/27/28-43209/ 【記事】金属スピントロニクス素子 有機分子で機能制御 https://www.st.keio.ac.jp/clips/20180330_02.html</p>
--

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