

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02586

研究課題名（和文）イオン伝導に着目したスピントロニクス機能の精密制御とその応用展開

研究課題名（英文）Development and application of new spintronics functionalities by using ionic conductor

研究代表者

近藤 浩太（Kondou, Kouta）

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員

研究者番号：60640670

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、物質界面における非対称な電荷分布をイオン伝導によって誘起することで、新規スピントロニクス機能の開拓および応用展開について研究を行った。酸素イオン伝導材料として、タンタル酸化物を用いて検討した結果、酸素導入によって界面スピン-電荷変換現象が誘起され出力信号が明確に増大することを明らかにした。さらに、界面におけるスピントロニクス機能の開拓という観点から、有機分子材料（特にキラル構造分子）を用いた研究についても進めた。その結果、キラル分子/強磁性金属二層デバイスにおいて、熱によって誘起されるスピン偏極およびそれによる磁気抵抗効果の観測に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸素によって誘起される空間反転対称性の破れ由来のスピン変換機能発現の原理を応用することで、スピン機能を外部電界などで不揮発に制御できる可能性がある。それだけでなく、金属中を伝搬するイオンの移動速度の電氣的検出などへの研究展開も期待される。さらに、キラル分子を用いた磁気抵抗効果の発現は、分子材料が持つ特異な微細構造がスピン機能を発現するのに有用であることを示すものであり、今後、無機固体材料とは質的に異なる有機分子スピントロニクスの基礎研究の発展につながることを期待される。

研究成果の概要（英文）：In this project, we investigated the development and application of new spintronics functions by inducing asymmetric charge distribution at material interfaces by using ionic conductor. Utilizing oxygen ion conducting materials like tantalum oxide, we found that the spin-charge conversion signals have been enhanced due to additional conversion at the metal/metal-oxide interfaces by factor two. Furthermore, from the viewpoint of developing the interfacial spintronics functionalities, we have also study using chiral molecular materials. As a result, we have successfully observed thermally-induced spin polarization and resulting magneto-resistive effect in a chiral molecule/metal bilayer device.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：界面スピン変換 酸素イオン キラル分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) スピントロニクスデバイスの駆動源であるスピン流の生成原理として、白金などの遷移金属を用いたスピンホール効果が知られている。最近では、新たなスピン流生成および検出機構が注目されている。それは、トポロジカル絶縁体表面やラシュバ界面などの物質界面の特異なスピン準位を用いた電流-スピン流変換(スピン変換)で、これまでのスピンホール効果を遙かに超える高効率変換が可能であることが実験的に明らかにされている。(J. C. Rojas Sánchez, et al., Nat. Comm. 4, 2944 (2013). K Kondou et al., Nat. Phys. 12, 1027 (2016).)。そのためスピンホール効果の代替効果となりうることから、界面付近のスピン・電子物性を理解し制御する研究が急務となっている。

これまでの実験・理論・計算研究から、界面における電流-スピン流変換現象には、界面付近の電荷分布の歪み(非対称性)が非常に重要なパラメータであることが明らかにされている(H. Bentmann et al., Phys. Rev. B 84, 115426(2011). H. Tsai et al., Scientific Reports 8, 5564 (2018).)。特に、電荷分布の歪みが期待される酸化物と強磁性金属界面デバイスでは、大きなスピントルクの生成 (K.-U. Demasius, et al. Nat. Commun. 7, 10644 (2016).)や磁気異方性の変調等(U. Bauer et al., Nature Materials 14, 174(2015).)が報告されており、酸素イオンを用いた界面付近のスピン・電子物性の制御が大いに期待される。

2. 研究の目的

本研究では、イオン伝導体をスピントロニクス素子に組み込むことで、新たなスピントロニクス機能の発現やその制御、スピントロニクス機能を利用したイオン伝導体の物性評価の新方法の確立を目指す。先行研究により Ag/Bi などの金属表面・界面では、空間反転対称性の破れに起因して電子スピンのエネルギー分裂が生じることが知られている(C. R. Ast, et al., Phys. Rev. Lett. 98, 186807(2007). G. Bian, et al. Phys. Rev. B 88, 085427 (2013).)。このような界面では、高効率なスピン-電荷変換や磁気抵抗の非相反性などの多彩なスピントロニクス機能が誘起される。そこで、本研究ではイオン伝導体/金属接合界面を作製することで、より大きな空間反転対称性の破れを誘起することで、新たなスピントロニクス機能の発現や制御をめざす。そして、界面におけるスピン変換機能を利用することで、イオン伝導体中のイオンの動的ダイナミクスの電気的検出法の実証を目指す。さらに、界面での新しい原理に基づくスピン機能の開拓を目的とした新規材料開拓を進める。

3. 研究の方法

酸素イオン伝導材料の薄膜合成および金属との接合界面デバイスの作製を行い、酸素由来のスピン機能の制御を目指す。さらに、新規界面スピン機能創出を目的としてこれまでの有機分子材料を用いたスピンドバイスの作製およびスピン機能の創出を検討する。

(1) 酸素イオン伝導材料の薄膜合成および金属との接合界面デバイスの作製:

酸素イオン伝導材料としてよく知られているガドリニウム酸化物およびタンタル酸化物を、金属ターゲットを用いた反応性スパッタリング法により薄膜合成を試みる。酸化物薄膜を成膜後、金属層を成膜し微細加工することでスピントロニクスデバイスを作製する。これらの金属酸化物は酸素が移動することで電気抵抗率が大きく変化することが知られていることから、時間・温度などによる試料状態の変化を電気抵抗率の変化でモニターする。

(2) 酸素移動に依存したスピン変換現象の計測:

金属酸化物/強磁性金属二層構造におけるスピン変換現象を計測する。これにより、金属酸化物におけるスピン変換機能を評価する。その後、金属酸化物/非磁性金属/強磁性金属三層構造におけるスピン変換現象を調べる。金属酸化物/非磁性金属界面におけるスピン変換の変調効果を系統的に調べる。また素子内の酸素移動の影響を調べるために、測定温度および測定真空度の影響についても調べる。

(3) 分子材料を用いた界面状態変調による新規スピン機能の創出:

分子材料は金属表面に吸着することで、表面の電荷分布変調が期待できる。ここでは、キラル構造を持つ分子材料を用いたスピン機能の創出を行う。キラル分子材料は、通過する電流がスピン偏極することが知られている。そして、これらの分子が軽元素から構成されているにも関わらず、そのスピン偏極度は強磁性体に匹敵する値が報告されていることに着目し、キラル分子と金属のハイブリッド界面を作製することで新たなスピン機能の創出を目指す。

4. 研究成果

(1) 薄膜合成および素子作製

ガドリニウム酸化物およびタンタル酸化物は、金属ターゲットを用いた反応性スパッタリング

法(成膜ガスに一部酸素を導入することで酸化度を調整)より作製した。同一真空チャンバー中にて、非磁性金属および強磁性金属などの金属層をスパッタリング法もしくは真空電子線蒸着法により作製した。作製した多層薄膜を微細加工し、電気抵抗率の測定を行った。ガドリニウム酸化物試料に関しては、加工直後から時間経過とともに電気抵抗率が変化する傾向が見られ系統的な計測が困難であることがわかった。これはおそらく、酸素拡散が原因であると考えられる。一方、タンタル酸化物の場合には、成膜・素子加工から少なくとも計測完了までの2週間程度は安定した電気抵抗特性を示すことを確認できた。そこでタンタル酸化物からなるスピントロニクスデバイスを作製し(2)のスピン変換現象の実験を行った。また、タンタル酸化物は成膜ガス: 酸素/アルゴン比を 1~3% 変化させて成膜しても電気抵抗率がに相異が見られなかったことから、1%の酸素濃度ですでに飽和していると考えられる。

(2) スピン変換計測

スピン変換計測実験は、まずタンタルおよびタンタル酸化物と強磁性金属(Ni-Fe 合金)薄膜を積層しスピン変換計測を行った。図 1 上図に素子構成を示す。このような多層薄膜構造では、強磁性層で強磁性共鳴を励起することで、隣接する非磁性材料へとスピン流を注入することができる。そのため、コプレーナ導波路を多層細線の横に作製し、交流電流によって交流磁場を誘起し強磁性共鳴を励起し、スピン変換信号の有無を評価した S Gupta, et al., App. Phys. Lett. 110, 022404 (2017)。

参照試料として用意したタンタル(10 nm)/強磁性(10 nm)二層膜の場合、強磁性共鳴磁場 H_R において、明確なスピン変換由来の出力信号を観測した(図 1)。この出力強度は、先行研究と一致するものである。一方、タンタル酸化物(成膜ガス: 酸素/アルゴン比 ~1% 膜厚 10 nm)では、この信号強度は完全に消失することがわかった。このことからタンタル酸化物およびタンタル酸化物/強磁性金属界面では、スピン変換が誘起されていないことが分かった。次に、金属タンタルを中間層として挿入したタンタル酸化物/金属タンタル/強磁性金属三層デバイスを作製し、タンタル酸化物/金属タンタル界面でのスピン変換現象を評価した。その結果を図 2 に示す。図 2 上図の青プロットは、参照試料のタンタル/強磁性金属二層膜における結果である。タンタルの膜厚が上昇するにつれて徐々に出力信号 V/R が増大し、7 nm 以上では飽和する。これはタンタルのスピン拡散長が 2 nm 程度であるに由来する。赤プロットは、タンタル酸化物/金属タンタル/強磁性金属三層膜における測定結果である。参照試料と比較すると、5 nm 付近で明確に信号強度の増大(約 2 倍)が観測された。この膜厚領域は、強磁性層から注入されたスピン流が金属タンタル層を通過し、タンタル酸化物/タンタル界面に到達することができる。そのため、今回 5 nm 近傍で観測された信号増幅は、界面におけるスピン変換に由来していると考えられる。この結果から、界面におけるスピン変換係数 λ_{IEE} (出力電流/入力スピン流の比率)を算出すると、~0.14 nm となり大きなラシュバ-スピン分裂が報告されている Ag/Bi 界面と同程度になることがわかった。(J. C. Rojas Sánchez, et al., Nat. Comm. 4, 2944 (2013).) これらの結果は、酸素導入による空間反転対称性の破れの誘起は、スピン変換現象の変調に有効であることを示すものである。さらに、電界などで酸素を移動できれば、不揮発な制御の可能性も考えられる。

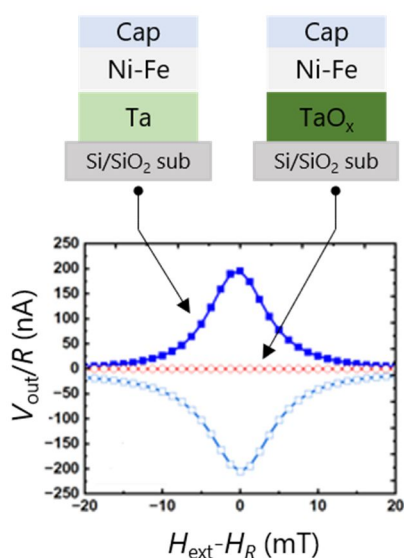


図 1 タンタルおよびタンタル酸化物におけるスピン-電荷変換信号スペクトル

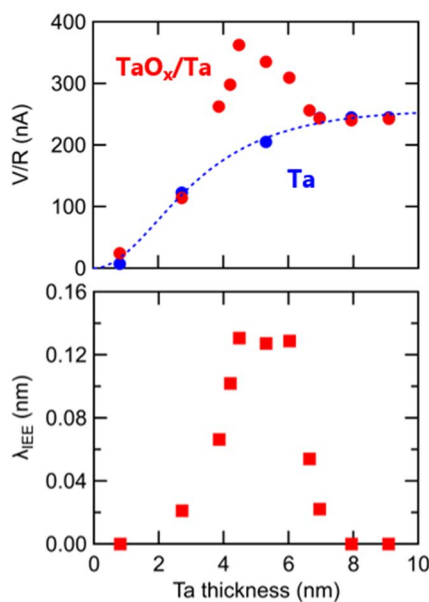


図 2 タンタル酸化物/タンタル界面におけるスピン変換由来の信号増幅(上図)と変換係数(下図)

(3) 分子材料を用いた新規スピン機能:

新規スピン機能の創出を目指して、キラル分子/強磁性金属二層構造を作製し、分子キラリティに依存した面内電流磁気抵抗効果の有無について検証実験を行った。素子図と測定結果を図 3 に示す。キラリティの異なる分子を用いて比較実験を行ったところ、室温で分子キラリティに依存した面内磁気抵抗効果の観測に成功した(抵抗変化量 ~0.02%)。磁気抵抗測定に用いているプローブ電流は素子の面内に印加しているため、強磁性金属層だけに流れている。そのため、これまで盛んに研究されている電流誘起スピン偏極とは異なり、分子にバイアス電流を印加しなくても発現するスピン偏極効果が存在することを示唆する実験結果である。その起源解明のため、測定温度依存性を測定したところ、磁気抵抗($\Delta R/R$)が温度低下に伴い減少することを見つけた。この結果から、今回観測したバイアス電流なしでのキラル分子のスピン偏極は、熱によって励起されていることを明らかにした。これらの成果は、分子スピントロニクスの基礎研究の発展に役立つことが期待される。

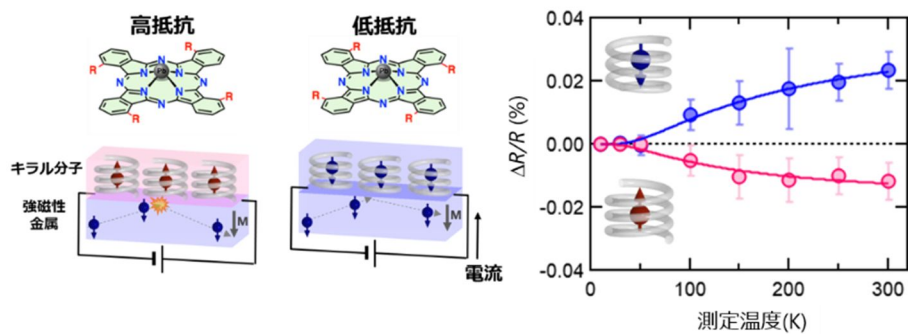


図 3 キラル分子/強磁性金属二層構造における磁気抵抗効果の概念図(左図)と磁気抵抗の温度依存性(右図)

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 1件）

1. 著者名 K. Kondou, M. Shiga, S. Sakamoto, H. Inuzuka, A. Nihonyanagi, F. Araoka, M. Kobayashi, S. Miwa, D. Miyajima, and Y. Otani	4. 巻 144
2. 論文標題 Chirality induced magnetoresistance due to thermally driven spin polarization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7302 - 7307
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.2c00496	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 K. Kondou, and Y. Otani	4. 巻 11
2. 論文標題 Emergence of spin-charge conversion functionalities due to spatial and time-reversal asymmetries and chiral symmetry	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Frontiers in Physics	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fphy.2023.1140286	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5件（うち招待講演 4件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 近藤 浩太
2. 発表標題 Observation of chirality induced magnetoresistance due to thermally driven spin polarization
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤浩太
2. 発表標題 物質の表面状態を用いたスピン変換現象
3. 学会等名 山田研究会「動的過程における右と左」-非平衡・非対称・非線形が紡ぐ学際研究（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 王 瀚達, 近藤 浩太, 大谷 義近
2. 発表標題 タンタル薄膜における酸素導入による スピン-電荷変換現象の変調
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤 浩太
2. 発表標題 キラル分子を用いた熱誘起磁気抵抗効果
3. 学会等名 東京大学物性研究所ワークショップ カイラル物質科学の新展開 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤 浩太
2. 発表標題 Thermally driven spin polarization at chiral molecule/metal interface
3. 学会等名 日本磁気学会 第87回スピントロニクス専門研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022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
---------------------------	-----------------------	----

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