分子金属界面のスピン流-電流変換

東京大学物性研究所　　一色 弘成、近藤 浩太、三輪 真嗣、大谷 義近

①　研究の背景

電子の持つ電荷とスピンの性質を積極的に利用する、スピントロニクス研究が世界的に活発に行われている。特に、スピン流の生成と検出は、スピントロニクスの応用において最も重要な要素技術の一つである。近年、空間反転対称性の破れた物質間の界面において、スピン流と電流が効率的に相互変換される正・逆エデルシュタイン効果が発見され注目されている [1]。図 1 に、空間反転対称性の破れた物質間の界面で生じるラシュバスピン分裂状態での、逆エデルシュタイン効果(スピン流から電流への変換現象)の模式図を示す。ラシュバ界面に注入された電子スピンはスピン偏極方向に応じて、それと垂直方向に運動量を獲得するため界面に電流が流れる。また、正エデルシュタイン効果では、電流からスピン蓄積、そしてスピン流が駆動される。これまでに、金属・半導体・絶縁体・トポロジカル絶縁体等の異種物質接合界面で生じることが報告されている [2,3]。

②　研究内容

本研究では無機材料と比べて非常に大きな設計自由度を有しながら、スピントロニクスの分野では未開拓な分子材料に着目した。分子の弾性・柔軟性や金属表面上での自己集合等、無機物質にはない性質を利用することで、エデルシュタイン効果を示す機能的な界面の設計が期待される。

実験では、鉛(II)フタロシアニン分子を銅表面に蒸着した界面の、逆エデルシュタイン効果を測定した。図 2a の配置で、スピンポンピング法 [4]によって分子と銅の界面にスピン流を注入すると、図 2b のような電圧信号が観察された。これは、分子/金属界面においてスピン流が電流に変換された結果と考えることができる。変換係数(エデルシュタイン長)は 0.4 nm と見積もられ、白金やビスマスといった重金属で報告されている変換係数の最大値(*5)に匹敵することがわかった。このようなスピン流-電流変換が起こるのは、分子/金属界面においてラシュバスピン分裂状態が実現しているためと考えられる。一方、分子修飾のない銅表面では、ラシュバスピン分裂の効果は非常に小さいことが知られている。したがって、今回の結果は、分子で修飾されたことにより銅表面の電子状態が大きく変調され、新たなスピン機能が発現したことを示唆している。このような鉛(II)フタロシアニン分子と銅界面のラシュバスピン分裂状態は、第一原理計算による電子スピン状態の解析においても再現された。

次に、変換効率の最大化に必要な条件を明らかにするため、分子層の膜厚を系統的に変化させた試料を作製し、スピン流-電流変換由来の電圧信号の変化を計測した(図 3a)。この結果、単一分子層(1 ML)が形成されたときに電圧信号は最大になることがわかった。分子膜厚が約 4 層(4ML)以上で、信号は完全に消失した。この分子膜厚依存性の起

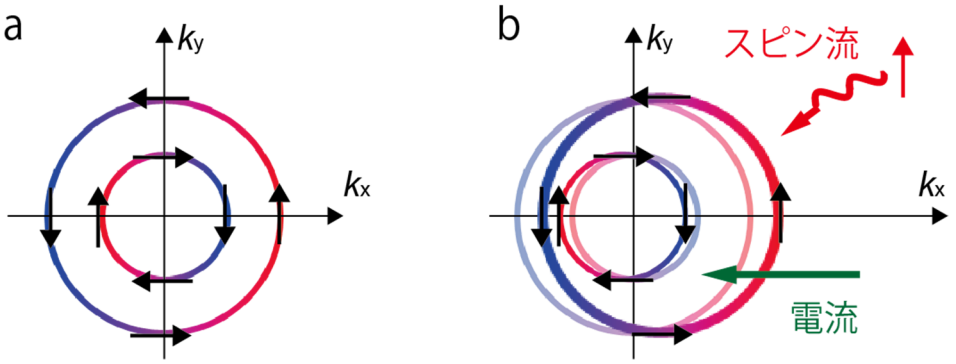

図 1. 逆エデルシュタイン効果の概念図. a ラシュバスピン分裂状態のフェルミ準位等位線. 界面におけるスピン流-電流変換.

源を明らかにするため、鉛(II)フタロシアニン分子を銅表面上に蒸着して、走査型プローブ顕微鏡による観察で分子の吸着構造を調べた(図 3b)。それにより、単一分子膜は、表面に平坦に吸着した鉛(II)フタロシアニン分子が周期的に配列した構造であることが判明した。この周期的な格子は分子膜厚が一層のときに支配的になり、分子の量がそれより多くても少なくても配列が乱れることがわかった。これらの実験結果から、分子修飾によって金属表面に新たなスピン変換機能を発現させるためには、分子膜の吸着構造が重要であることが明らかになった。

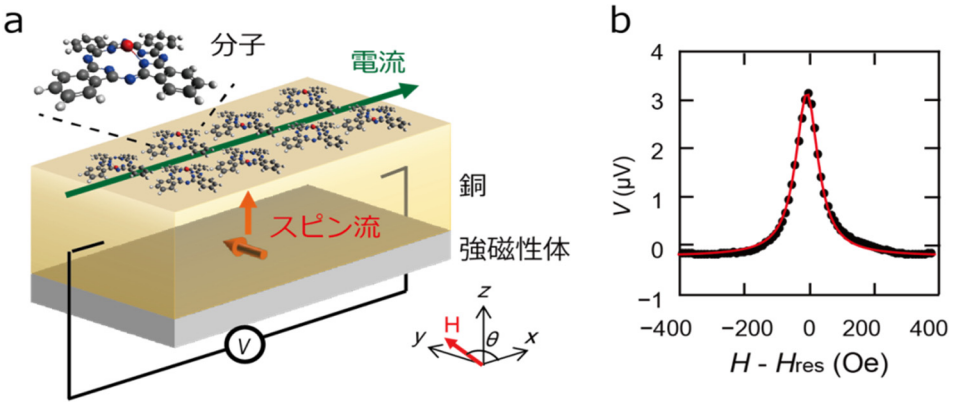

図 2. 分子/金属界面のスピン流-電流変換. a: 分子の模型と素子構造の概略図 b: スピンポンピングにより誘起された分子/金属界面のスピン流-電流変換の信号.

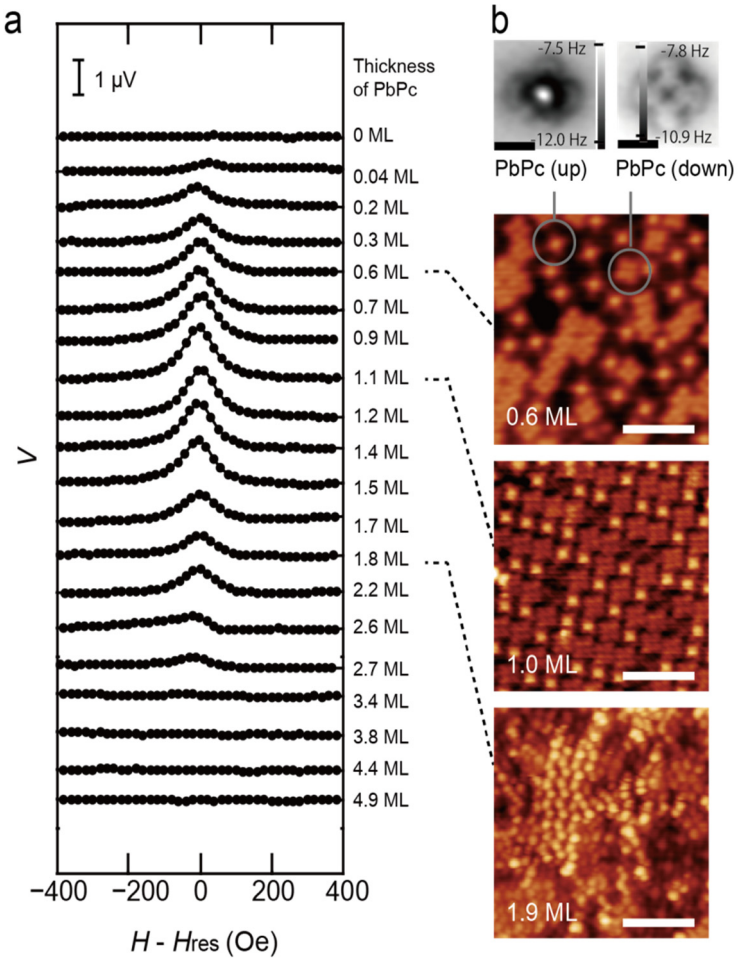

図 3. 分子層の構造と膜厚依存性
a: スピン流-電流変換信号の分子膜厚依存性（ML は分子層を表す）. b: 鉛(II)フタロシアニン/Cu(111)界面の走査型プローブ顕微鏡像. 黒線は 1 nm, 白線は 5 nm の長さを示す.

③　まとめと今後の展望

金属銅の表面を分子で修飾するだけで、高効率なスピン流-電流変換機能を発現させることに初めて成功した。さらに、走査プローブ顕微鏡による観察と第一原理計算によって、単一分子膜の形成がスピン機能の発現に重要な役割を果たしていることがわかった。本研究は、Nano Letters 誌に掲載された [5]。フタロシアニン分子は、インクジェットプリンタで塗布できる顔料としても広く知られており、安価で容易なスピントロニクス素子の大量生産への応用も期待される。本研究は分子の高い設計自由度を利用した電子部品の創出が可能なことを示唆しており、スピントロニクス応用に新たな可能性が拓かれたと言える。

謝辞

本研究成果は、杉本宜昭教授、塩足亮隼助教（東大新領域）、南谷英美准教授（分子研）、石井史之准教授（金沢大ナノマテリアル研）、および本研究遂行当時物性研博士課程大学院生の瀧澤誓氏、山口直也氏、河辺健志氏、下瀬弘輝氏との共同研究によるものです。本研究は、文部科学省科学研究費補助金 新学術領域「ナノスピン変換科学」研究計画班「A01:磁気的スピン変換（研究代表者：大谷義近）」（No. JP26103002）の一環として行われました。また、日本学術振興会の科学研究費補助金若手研究（B）（No. JP17K14077）と基盤研究（A）（No. JP18H03880）、文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域（No.JP26102017, JP17H05180, JP18H04481）、および科研費（No. JP15H03561, JP17H05215, JP18H01807）の支援を受けて実施しました。

[1] J. C. R. Sánchez, L. Vila, G. Desfonds, S. Gambarelli, J. P. Attané, J. M. De Teresa, C. Magén, and A. Fert, Nat. Commun. **4**, 1 (2013).

[2] S. Karube, K. Kondou, and Y. C. Otani, Appl. Phys. Express **9**, (2016).

[3] K. Kondou, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, Y. Fukuma, J. Matsuno, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, Y. Tokura, and Y. Otani, Nat. Phys. **12**, 1027 (2016).

[4] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, Appl. Phys. Lett. **88**, 15 (2006).

[5] 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, Nano Lett. **19**, 7119 (2019).