有機分子へのスピントランスファー効果

¹東北大学大学院工学研究科、²大阪大学大学院基礎工学研究科、³分子科学研究所、⁴東京大学大学院 新領域創成科学研究科、⁵高輝度光科学研究センター、⁶東京大学物性研究所量子物質研究グループ 蒲生寛武¹、下瀬弘輝²、榎涼斗¹、南谷英美³、塩足亮隼⁴、小谷佳範⁵、豊木研太郎⁵、 中村哲也⁵、杉本宜昭⁴、好田誠¹、新田淳作¹、三輪真嗣^{6,2}

はじめに

分子磁性はスピントロニクスや量子情報分野において非 常に注目を集めている[1]。理由のひとつとして、金属フ タロシアニン等の錯体における電子スピンがコヒーレンス を保つ緩和時間が長いことが挙げられる[2]。これまでに 錯体分子の電子状態を制御する方法として、金属界面を用 いた研究が報告されてきた。例えば強磁性金属を用いると 分子内にスピン偏極が生じたり[3]、スピン偏極率が100% になるハーフメタリック特性[4]が現れることが知られて いる。他には有機半導体分子中でスピン流が観測されたり [5]、非磁性金属上で磁性分子の磁気異方性が非磁性金属 との混成により変化した例もある[6]。このように金属/分 子界面は分子におけるスピン物性研究において非常に魅力 的な舞台である。この分子の機能性をスピントロニクスに 利用するためには、分子における電子スピンの状態を制御 し、読み出す必要がある。将来的に集積回路の実現を念頭 に置くのであれば、制御や読み出しは光や磁場でなく電気 的に行われる必要がある。しかし、これまでに分子におけ る核スピンの電気的制御及び検出が極低温で行われている ものの[7]、電子スピンの例はない。従って強磁性体の磁 化に対して、スピン偏極電流との角運動量保存で磁化を動 かすスピントルク[8]のように、分子スピンに対するスピ ントルクの確立が望まれている。

本研究では金属白金(Pt)と鉄フタロシアニン(FePc)分子 から構成される系の磁気抵抗効果を精査した。この FePc 分子は Fe²⁺イオンを有する磁性分子である。まず膜面に 対して垂直磁場下の磁気抵抗効果に対して Hikami-Larkin-Nagaoka の式として知られる量子干渉効果(弱反 局在)の解析[9]を行うことにより、FePc 分子の磁気モー メントが Pt の伝導電子に対して磁性不純物として作用す ることがわかった。さらに膜面に対して面内磁場下の磁気 抵抗効果から、系がスピンホール磁気抵抗効果[10]を示す ことを見出した。本結果は金属の Pt から磁性分子の FePc へとスピン角運動量が移行したことを示す結果であり、ス ピントランスファー効果によるスピントルクが分子に対し てはたらくことを意味する。

実験結果

本研究実験では FePc 及び金属原子を含まないフタロシ アニン(H₂Pc)の2種類の分子を用いた。分子構造及び積層 構造は図1(a)及び(b)の通りであり、厚さ6 nm の Pt の上 にフタロシアニン1分子層相当分(0.32 nm)を超高真空中下



図1(a) 鉄フタロシアニン分子(FePc)デバイスの構造、(b)フタロシアニン(H₂Pc)デバイスの構造、(c) デバイスの走査プローブ顕微鏡像、(d)光学顕微鏡像

の蒸着法にて成膜した。同等の条件を用いて行ったプロー ブ顕微鏡を使った参照実験からは、図 1(c)に示すように FePc 分子が Pt 表面上に平らに敷き詰められるように存在 することがわかっている。図 1(a)及び(b)に示した多層膜 をフォトリソグラフィー及び Ar イオンミリング法を用い てホール効果測定用デバイスに加工した。デバイスの光学 顕微鏡写真が Fig. 1(d)である。ホール効果測定部分の幅は 10 µm、長さは 800 µm に設計した。この Pt 表面に吸着 された FePc 分子が S = 1 に近いスピン状態を有すること は大型放射光施設 SPring-8 でのX線吸収分光実験及び第 一原理計算により確認している。

図 2(a)及び(b)は膜面垂直磁場下での磁気抵抗効果の測 定結果である。Pt/H₂Pc デバイスにおいて、縦軸に示す規 格化コンダクタンスの外部磁場による変化(Δδ)は測定温度 を下げるほど大きくなっている。一方でPt/FePc デバイス ではほぼ変化がない。これは FePc 分子の吸着が Pt にお ける弱反局在を壊すのに対し、H₂Pc 分子の吸着は Pt の伝 導電子に対してほとんど影響を及ぼさないことを示してい る。実際に Hikami-Larkin-Nagaoka の式[9]から Pt/H₂Pc デバイスの位相コヒーレンス長及びスピン軌道長 を求めると、それらは Pt 単層のものと同程度であった。 このように磁性を持つ FePcを吸着させた時のみ、Pc分子 は Pt の伝導電子に対して磁性不純物としてはたらくこと がわかった。吸着分子を変えても電気抵抗はほぼ変化しな いため、FePc単分子層はPtの弱反局在を壊すのに十分であ るにも関わらず Pt 中の散乱現象には影響を与えないことが わかる。

図 2(c)と(d)は膜面に対して面内方向に磁場を印加した 時の磁気抵抗効果である。まず放物線状の正の磁気抵抗効 果は外部磁場の二乗に比例する通常磁気抵抗効果、そして 薄膜端部のスピン蓄積に起因する Hanle 磁気抵抗効果[11] 等と考えられる。しかし、図 2(d)の Pt/FePc デバイスにお ける磁気抵抗効果を注視すると、これらの正の磁気抵抗効 果に重畳して負の磁気抵抗効果が生じていることがわかる。



図 2 (a), (b) 膜面垂直磁場下での磁気抵抗効果。(c), (d)膜面内磁場下での磁気抵抗効果、(e) Pt/FePc で観測された負の磁気抵抗効果の温 度依存特性、(f)スピンホール磁気抵抗効果の原理。

Pt/FePc デバイスにおける負の磁気抵抗効果は図 2(e)に示 すように測定温度が上昇すると小さくなった。FePc 分子 の強磁性転移温度は4 K付近であるため[12]、温度依存す る負の磁気抵抗効果は FePc のスピン配列と密接な関係が あり、スピンホール磁気抵抗効果[10]によるものと考えら れる。

Pt に電流を流すとスピンホール効果[13]により Pt と FePc の界面にスピンが蓄積する。ここで蓄積スピンの FePc への吸収量、つまり Pt から FePc へのスピン角運動 量移行量は FePc の面内スピン方向に依存して変化するこ とが予想される。このスピン移行量の面内異方性は Pt と FePc の界面におけるスピン流反射量の異方性を生む。ス ピン流反射量は逆スピンホール効果に起因する負の縦抵抗 成分と対応し、磁気抵抗効果が生じる。これが図 2(f)に示 すスピンホール磁気抵抗効果の原理である。本研究では Pt/FePc 膜においてスピンホール磁気抵抗効果が観測され たことから、Pt から FePc 分子へのスピントランスファー (移行)を実証したといえる。

今後の展開

本研究では Pt のスピンホール効果を利用し、磁性分子 へのスピントランスファー効果を初めて示した。これは磁 性分子にスピントランスファートルクを与えられることを 示しており、分子スピンの新たな制御手法として使える可 能性がある。具体的には分子を用いた量子演算において ビットの初期化技術として使える可能性がある。本稿では 紙面の都合上、詳細な説明を割愛した。本研究の詳細は文 献[14]に記されている。

謝辞

本研究の一部は科学研究費助成事業(JSPS-KAKENHI (Nos.15H05699, 15H02099, 15H05854, 25220604 and 18H03880)により行われた。

引用文献

- 1. M. Cinchetti et al., Nat. Mater. 2017, 16, 507-515.
- 2. M. Warner et al., Nature 2013, 503, 504-508.
- 3. H. Wende et al., Nat. Mater. 2007, 6, 516-520.
- 4. S. Sanvito, Nat. Phys. 2010, 6, 562-564.
- 5. M. Cinchetti et al., Nat. Mater. 2009, 8, 115-119.
- N. Tsukahara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 167203.
- 7. S. Thiele et al., Science 2014, 344, 1135.

- 8. J. A. Katine et al., Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 3149.
- 9. S. Hikami et al., Prog. Theor. Phys. 1980, 63, 707.
- H. Nakayama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 206601.
- 11. M. I. Dyakonov, Phys. Rev. Lett. 2017, 99, 126601.
- 12. T. Gredig et al., Phys. Rev. B 2012, 86, 014409.
- Hirsch, J. E. Spin Hall effect. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 1834.
- 14. H. Gamou et al., Nano Lett. 2020, 20, 75-80.