

整理番号	2019-J-111	報告者氏名	谷口 耕治
------	------------	-------	-------

研究課題名 重金属元素を含むキラル化合物を用いた非磁性スピントラップの開発

<代表研究者> 機関名：東北大学 職名：准教授 氏名：谷口耕治

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、キラル誘起スピン選択効果 (CISS) を利用した非磁性スピントラップの高効率化の実現を目指し、重元素を構成要素として含む非磁性キラル化合物の開発に取り組んだ。具体的には、非磁性ランタノイド金属や鉛、ビスマスなどの原子番号の大きな金属元素を含む化合物を開発した。

まず、スピントラップの絶縁体層に用いる物質として、非磁性の希土類元素 (La, Lu) を含むキラル金属錯体を一つ目の候補とし、スピン軌道相互作用の増強を目指した。スピントラップ作製時にはキラル金属錯体を薄膜化する必要があるが、本研究ではデバイス化の際に Au 電極上に自己組織化単分子膜を形成することを計画し、Au 電極と強い結合を形成するチオール基 (-SH) を含むシステム誘導体を配位子としてキラル希土類錯体を開発した。合成した物質の粉末 X 線回折から、目的とした物質の生成は確認されたが、同時に不純物相も生成していることが分かった。希土類錯体では、希土類イオン周りの配位数が色々な値を取りうる為、生成自由エネルギーが近い系が存在し、不純物相として現れたものと考えられる。

一方、もう一つの候補物質として、層状ペロブスカイト構造を有する有機・無機ハイブリッド金属ハロゲン化物に着目した。無機層の金属として重元素の Pb もしくは (Bi, Ag) ペアを選択し、無機層間に挿入されている有機分子カチオン部分にキラリティを導入した化合物を開発した。具体的には、ヨウ化水素酸と金属ヨウ化物の混合溶液を用いた蒸発法により複数種類の単結晶試料の育成に成功した。得られた新規化合物に対しては単結晶 X 線構造解析による結晶構造の決定を行い、キラリティを導入した新規化合物の合成に成功したことを確認した。また、育成した単結晶試料を原料として、スピントラップ法による薄膜の作製を試みたところ、c 軸配向した単相の多結晶薄膜を得ることに成功した。これにより有機・無機ハイブリッド化合物でのデバイス化が可能となった。

キラル誘起スピン選択効果が、電子輸送に対する磁気キラル効果によって生じている場合、電流と磁場の相対角度に依存して抵抗率が異なると予想される。そこで本研究ではチオール基を有するキラル分子を用いて既知のトンネルデバイスを作成し、まず磁気キラル効果との関連性を調べた。幾つか作成したデバイスに関して磁場角度を変えながら電気抵抗を測定したが、報告されている整流効果の観測には至らなかった。原因としては絶縁層のシステム分子やアルミナのピンホールが考えられ、今後この条件を最適化する予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

1.

谷口耕治, 黄柏融, 宮坂等

“空間反転対称性の破れを制御した有機・無機ハイブリッド層状ペロブスカイト型ヨウ化鉛におけるバルク光起電力効果”

第67回応用物理学会, 日本, 東京, (2020.3.14), 口頭

2.

Po-Jung Huang, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka

“Observation of circular photogalvanic effect in chirality-introduced organic-inorganic hybrid layered perovskites of lead iodides”

分子科学会オンライン討論会, (2020.9.14), 口頭

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

「研究の目的」

本研究では、重金属元素を含む非磁性のキラル化合物薄膜を二つの金属電極で挟んだトンネル接合デバイスを作成し、近年発見されたキラル物質が誘起するスピン選択効果（キラル誘起スピン選択効果）を利用することで、磁性体を用いない新しいスピンフィルタを実現することを研究目的とした。

現代の情報化社会を支えている半導体エレクトロニクス分野において、近年、デバイスの高密度集積化や演算処理の高速化は著しく、その限界も予想されている。その為、次世代の高度情報化社会構築に向けた、新しい代替技術・材料の開発が強く望まれている。このような中、電子が持つスピンの自由度を利用するスピントロニクスが、新しい駆動原理の電気・磁気デバイスの創出の観点から注目を集めている。特にスピントロニクス機能の多くは、「スピン偏極電流」によって駆動される為、スピン偏極電流の生成・制御技術の開発が急務となっている。このスピン偏極電流を生成する手段の一つに、スピンフィルタと呼ばれるデバイスを利用するものがある。このデバイスは通常、二つの金属電極で絶縁体を挟んだトンネル接合型のものであり、絶縁体部分を強磁性体とすることで、素子を流れたトンネル電流をスピン偏極させるという機能を有する（図1）。一方で近年、絶縁体層にキラルな有機分子を用いた場合に、同様のスピン偏極機能（キラル誘起スピン選択効果）が発現するという報告がなされ、強磁性絶縁体を使用しない室温で動作可能な新奇スピンフィルタ実現の可能性から関心を集めている。本研究では、この効果をスピン軌道相互作用の観点から捉え、非磁性の重金属元素を用いた物質設計を通して室温において高効率動作するスピンフィルタを実現することを目指す。

また、得られた非磁性キラル化合物に関しては、非磁性金属と強磁性金属で挟んだトンネル接合デバイスを作製し、電流を流した際のトンネル磁気抵抗を室温において観測し、スピンフィルタ性能の評価を試みる。従来のスピンフィルタは一般に、非磁性電極 / 強磁性絶縁体層 / 強磁性電極という構成でデバイスが形成されている。本研究においては、強磁性絶縁体層を非磁性キラル化合物膜で置き換えたものの作製する。具体的には、非磁性電極として Au、強磁性電極として Ni を選択する。Au 細線と Ni 細線が十字状になるようにデバイスを作製し（図2）、クロス部分でスピンフィルタ機能の発現を目指す。

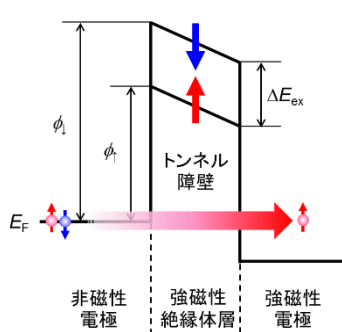


図1. スピンフィルタ（従来型）

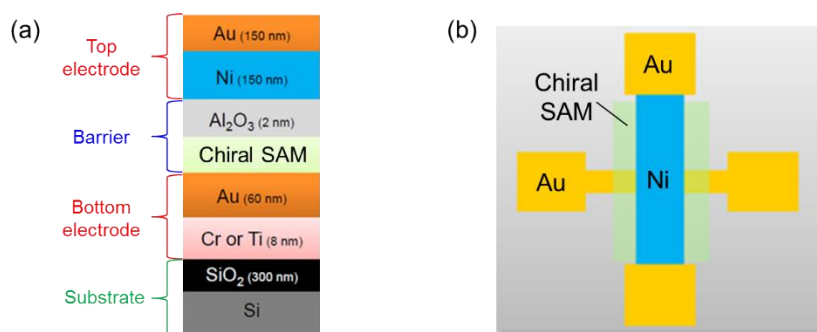


図2. 非磁性キラル金属錯体の SAM を用いたスピンフィルタ（概念図）

「経過・結果・考察」

まず、スピンフィルタの絶縁体層に用いる物質として、非磁性の希土類元素 (La, Lu) を含むキラル金属錯体を一つ目の候補とし、スピン軌道相互作用の増強を目指した。スピンフィルタ作製時にはキラル金属錯体を薄膜化する必要があるが、本研究ではデバイス化の際に Au 電極上に自己組織化単分子膜を形成することを考慮し、Au 電極と強い結合を形成するチオール基 (-SH) を含むキラリティを持つシステイン誘導体を配位子とした希土類錯体を開発した。粉末 X 線回折パターンを既知物質の Gd 錯体と比較したところ、目的とした物質 (La/Lu 錯体) の生成は確認されたが、同時に不純物相も生成していることが分かった（図3）。希土類錯体では、希土類イオン周りの配位数が色々な

値を取りうる為、生成自由エネルギーが近い系が存在し、不純物相として現れたものと考えられる。

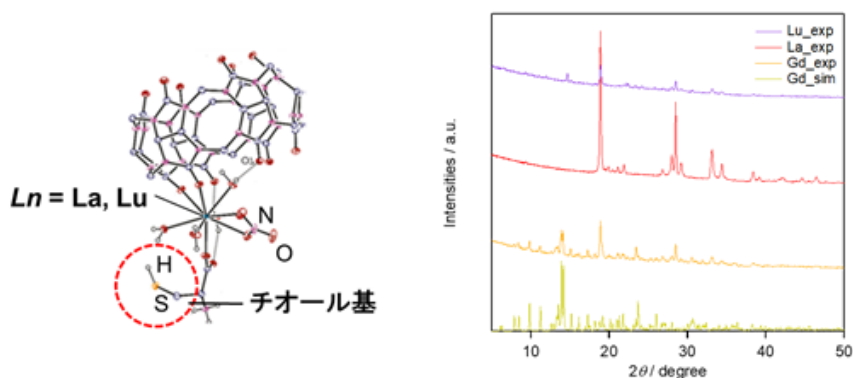


図3. 開発したキラル希土類金属錯体 (左) と粉末X線回折パターン (右)

一方、もう一つの候補物質として、層状ペロブスカイト構造を有する有機・無機ハイブリッド金属ハロゲン化物に着目した。無機層の金属として重元素のPbもしくは(Bi,Ag)ペアを選択し、無機層間に挿入されている有機分子カチオン部分にキラリティを導入した二次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型化合物(2D-OIHP)を開発した。具体的には、ヨウ化水素酸と金属ヨウ化物の混合溶液を用いて蒸発法により複数種類の新規化合物の単結晶試料の育成に成功した。得られた化合物に対して単結晶X線構造解析による結晶構造の決定を行い、キラリティを導入した新規化合物の合成に成功したことを確認した(図4, 図5)。また、育成した単結晶試料を原料として、スピコート法による薄膜の作製を試みたところ、c軸配向した単相の多結晶薄膜を得ることに成功した。これは有機・無機ハイブリッド化合物のデバイス化につながる重要な成果である。

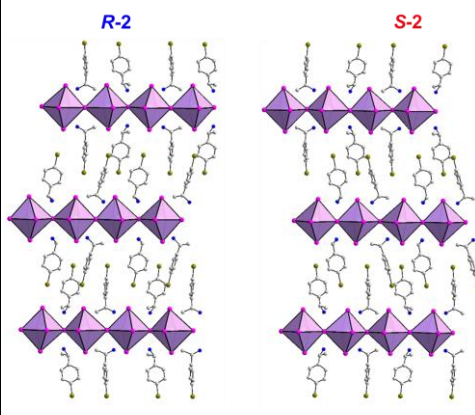


図4. Pb系キラル2D-OIHP

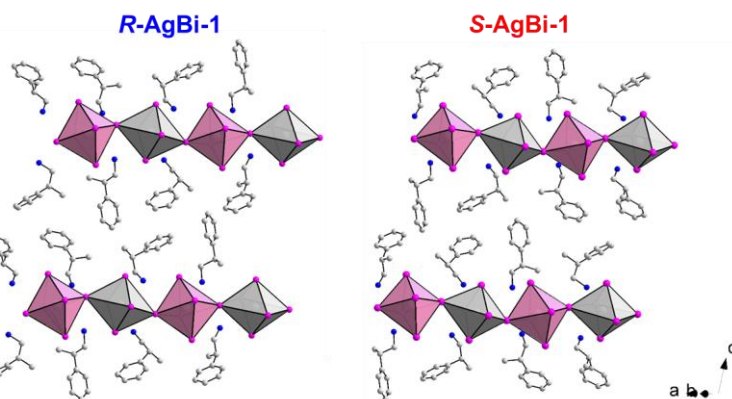


図5. (Bi, Ag)系キラル2D-OIHP

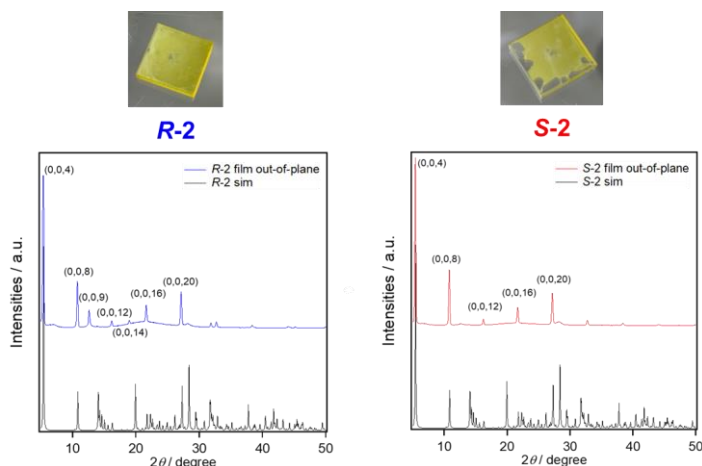


図6. Pb系2D-OIHP薄膜(上)とX線回折パターン(下:黒線は単結晶構造からのシミュレーション)

キラルスピントフィルタデバイスの評価に関しては、まずチオール基 (-SH) を含むシステイン分子を用いてテストデバイスの作製に取り組んだ。デバイスの Au 電極は電子線描画によりパターンニングを行い、Ni 電極はメタルマスクを用いて金属蒸着により作製した。Au 電極を作製した基板をシステイン分子水溶液に浸漬することで、Au 電極上に単分子 SAM 膜を形成し、キラル絶縁体層とした。また上部磁性電極をスパッタする前に ALD により保護用の Al_2O_3 膜を形成した。

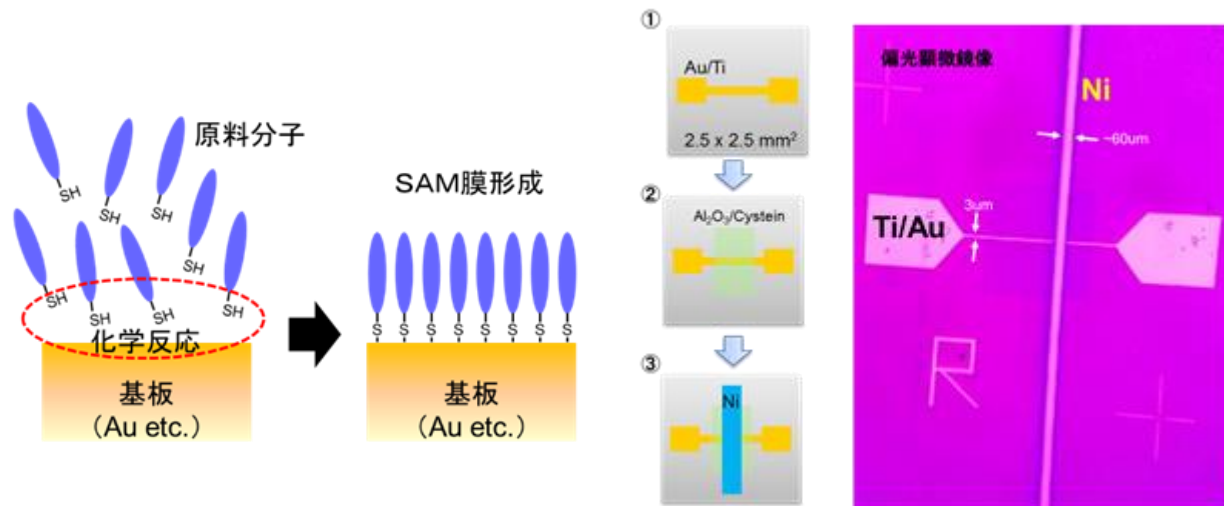


図7. チオール基を有するキラル分子の SAM を用いたキラルスピントフィルタデバイス
(左: SAM 膜形成の概念図, 右: 実際に作製したキラルスピントフィルタデバイス)

キラル誘起スピン選択効果 (CISS) には、近年、物性物理分野で研究が進んでいる電子輸送の磁気キラル効果との間にいくつか類似点を有している。その為、磁気キラル効果の観点から CISS を検証することは、未だ明らかになっていない CISS のメカニズムの解明につながると考えられる。そこで本研究では、物質開発と並行して、チオール基を有する既知のキラル分子を用いたトンネルデバイスを作成し、磁気キラル効果との関連性を調べた。

CISS が磁気キラル効果によって生じている場合、電流と磁場の相対角度に依存して抵抗率が異なると予想される。そこで、磁場をトンネル接合に対して垂直に印加した状態で、作製したデバイスに Au 電極から Ni 電極に向けて電子を流し、磁気抵抗の角度依存性の測定を試みた。幾つか作成したデバイスに関して磁場角度を変えながら電気抵抗を測定したが、これまでのところ報告されている整流効果の観測には至らなかった。原因としては絶縁層のシステイン分子やアルミナのピンホールが考えられる。今後この条件を最適化し、新規に開発したキラル金属錯体での測定を実施していく予定である。また、キラリティを導入した 2D-OIHP の薄膜の作製にも成功したことから、今後、二次元ペロブスカイト層と垂直方向にトンネル電流を流しながら磁気抵抗測定を行い、CISS の評価を行う計画である。