

研究終了報告書

「chiral-induced spin selectivity」の幾何学的性質と分子スピン・光機能の探究

研究期間: 2020 年 10 月～2024 年 4 月

研究者: 広部大地

1. 研究のねらい

反転対称性や鏡映対称性の破れた系はさまざまな整流効果を生み出し、微小領域におけるエネルギー変換やキラリティ判定を可能とする。たとえば、pn 接合を用いたダイオードは半導体エレクトロニクスにおける整流器・光検出器の基礎であり、自然円二色性による化合物のキラリティ判定は医薬品の薬理活性を評価する上で必須である。

固体物理の文脈では、上述の低対称性は波数空間におけるエネルギーバンドの擬スピン分裂としてあらわれ、非磁性体でも電流誘起スピン偏極が可能となる。この電荷－スピン変換は Rashba-Edelstein 効果とも呼ばれ、典型的なスピントロニクス効果である。他方、物理化学の文脈においてキラリティに特有の超高効率スピン偏極現象が注目を集める。この現象はキラル誘起スピン選択性 (CISS) と呼ばれ、キラル分子で初観測された。CISS の高スピン偏極電流を利用した不斉合成反応やキラル分割、水分解反応の概念実証実験がなされ、次なる研究の舞台はスピントロニクスと目される。CISS の特筆すべき点はスピン軌道結合の実効的増大である。すなわち、CISS のスピン偏極率は構成元素の SOI から予想されるものよりも数桁大きく、現スピントロニクスの概念体系を超える。この実験事実はあたらしいスピン偏極増幅機構を支持するものの、その起源は 20 余年にわたり模索段階にある。

本研究構想では、CISS に関する作業仮説に基づき、新規スピントロニクス機能の開拓を目指すものである。これにより、スピントロニクス研究のデバイス科学に貢献すると同時に CISS の機構解明に資することを目指す。より具体的には、分子性材料のキラリティ制御にもとづく材料探索と機能創出を念頭に、Berry 接続が定める電荷整流との対応関係を作業仮説とし、光駆動の CISS の観測と円偏光発光素子等の新規動作原理の開拓に挑むとともに、これらの現象の背後にある幾何学的性質の糸口を探索する。以上により CISS におけるトポロジカル物性の端緒を開くことが本研究構想の到達点である。

2. 研究成果

(1) 概要

研究テーマ A「キラル有機超伝導体を用いた CISS の作業仮説の検証」

CISS の作業仮説として、「反平行スピン対の形成」が唱えられていたが、その直接観測はこれまでなされていなかった。

κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ (κ -NCS) という巨視的なキラル有機超伝導体を用いた磁気抵抗測定により作業仮説を検証した。測定電圧の磁場強度・角度依存性に基づくスピン空間マッピングを行うことで、反平行スピン対の形成をはじめて直接的に示すことに成功した。先行研究と今回の実験結果と突き合わせると、「非線形スピン流生成とスピン散乱の組み合わせが時間反転に対して奇の反平行スピン対を与え、これが偽のキラリティとして作用し左右分別を可能にする」という一つの可能性が見えてくる。以上の考察と実験結果は CISS の機構解明・理論構築に

資すると期待される。

研究テーマ B「キラリティ誘起バルク電荷整流の電氣的制御と巨大化の機構解明」

単一物質におけるバルク電荷整流は磁場印加で電気伝導が整流を獲得する現象である。多くの非相反電気伝導は小さく、またその制御指針もあまり整備されていない。本研究テーマでは最も単純なキラル結晶構造を持つテルルを対象とし、バルク電荷整流の電氣的制御と巨大化の機構解明を行った。バルク電荷整流効率をゲート電圧印加で二桁にわたり可逆的に制御することに成功した。モデル計算と組み合わせてメカニズムに論究し、テルル価電子帯の鞍点構造が重要であることを見出した。磁場下で群速度の非対称性が顕著となるキャリアが鞍点構造に内在しており、このキャリアを選択的に励起できるようゲート電圧を印加することで、バルク電荷整流の巨大化と電氣的制御が同時に達成できる。本研究は、この新規な制御指針を実験とモデル計算の両面で示したものである。

(2) 詳細

本研究構想では、CISS をはじめとしたキラリティ誘起電気伝導現象の観測と、それを起点とした CISS の機構解明を目的とした。この研究目的に資する代表的な成果として、以下では 2 つの研究テーマについて詳述する。

研究テーマ A「キラル有機超伝導体を用いた CISS の作業仮説の検証」

CISS の作業仮説として、「反平行スピン対の形成」が唱えられており、特に 2018 年に Science 誌で報告された実験研究によってこの仮説は有力視されていた (K. B.-Ghosh, et al., Science 2018)。しかしながら、先行研究において反平行スピン対の直接観測はなされていなかった。その理由は幾つかあるものの、最大のボトルネックはキラル分子の大きさであり、スピン偏極の空間分布を決定するにはあまりに小さい。

そこで κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ (κ -NCS) という巨視的なキラル有機超伝導体に注目した。 κ -NCS は有名な擬二次元超伝導体であり、通常は電氣的に不活性なカウンターアニオンは伝導層の単なる仕切りとみなされる。本研究では、カチオンとアニオンの組み合わせからなる三次元構造がキラルであることがむしろ重要である。 κ -NCS の三次元空間群はエナンチオモルフィックである。また、伝導層内の巨視的な波動関数が層間トンネル過程で弱く結合する可能性は三十年前の磁性研究で指摘されていた (P. A. Mansky, et al., Phys. Rev. Lett. 1993)。そのような結合があれば、原理的には伝導層と平行な電気伝導にキラルな補正が加わる。これが CISS を生み出すことと、超伝導特有の巨視的な相関が長距離スピン分離を可能にすると期待し、反平行スピン対の検出実験を行った。

測定電圧の磁場依存性は、CISS が誘起するスピン偏極の方向を一定のまま、ニッケルの磁化だけを反転したときに得られるものと整合した。同様の磁場依存性を様々な磁場角度に対して取得することで、スピン偏極方向の空間分布を決定した。薄膜結晶の上端と下端それぞれでみるとスピン偏極方向は同じであり、かつ両端で比較するとスピン偏極は反転する。この結果は巨視的な反平行スピン対の形成と整合しており、CISS の関与を示唆する。

さらに、電流励起端子と電圧検出端子を空間的に分離した非局所配置で実験を行った。一方の結晶端で電流を流し、もう一方の結晶端で電圧を測定する。この配置でも電圧信号は生じ、かつその磁場依存性は局所配置のそれと一致する。この結果は、電氣的に生成したスピン

偏極が励起端子から離れた場所にまで及ぶことを支持しており、巨視的な反平行スピン対の形成の必要条件を満たす。さいごに非局所配置と空間マッピングを組み合わせた。結晶の中心付近を電流励起し、検出端子を結晶両端に取り付けてスピン偏極方向の空間分布を決定すると、この場合もやはり結晶の両端でスピン偏極が反転する。これは、一箇所の電流励起からスピン偏極が結晶全体へと広がり、その極性は結晶の両端で逆向きであることを支持しており、CISS の有力仮説—反平行スピン対の形成—をはじめて直接的に示したものである。

以上の測定では交流電流を印加し、直流電圧を検出した。この交流一直流下方変換を再現するミニマムのモデルは、生じるスピン偏極が印加電流の偶数次で与えられるというものであり、実験的にも印加電流の小さな領域では測定電圧は印加電流の二乗に比例する。これらの特徴は、反転対称性の破れた伝導体で予言されている非線形スピン流生成の特徴と合致する。その予言の描像に基づくと、時間反転に対して偶のスピン流がまず生成され、結晶端におけるスピン散乱を経て時間反転に対して奇のスピン蓄積が生じる—という解釈になる。一方で、キラル分子の反平行スピン対を利用した左右分別は、結合形成が熱力学支配の場合には抑制されており(K. B.-Ghosh, et al., Science 2018)、Barron のキラリティの定義に照らし合わせると、時間反転に対して奇のキラリティー偽のキラリティーを反平行スピン対が表現する。本実験結果と突き合わせると、「非線形スピン流生成とスピン散乱の組み合わせが時間反転に対して奇の反平行スピン対を与え、これが偽のキラリティとして作用し左右分別を可能にする」という一つの可能性が見えてくる。以上の考察と実験結果は CISS の機構解明・理論構築に資すると期待される。

研究テーマ B「キラリティ誘起バルク電荷整流の電氣的制御と巨大化の機構解明」

反転対称性や鏡映対称性の破れた系は交差物性を可能にする。単一物質におけるバルク電荷整流はその一例であり、磁場印加で電気伝導が整流を獲得する現象である。その整流効率はバンド構造の反転対称性の破れを定量化するものであり、pn 接合を必要としない整流素子の基本原理として興味深い。しかし、多くの非相反電気伝導は小さく、またその制御指針もあまり整備されていない。本研究テーマでは最も単純なキラル結晶構造を持つテルルを対象とし、バルク電荷整流の電氣的制御と巨大化の機構解明を行った。

伝達特性から、normally on の p 型半導体としてテルルが機能することを確認した。特筆すべきはドレイン電流の高いオンオフ比であり、化学ポテンシャルが価電子帯の上端に近いことを意味する。次にバルク電荷整流効率のゲート電圧依存性を調べた。50 V 以上で指数関数的に整流効率は向上し、80 V での効率値は 0 V と比較して実に 100 倍となった。この制御性は常伝導体において最大級である。ボルツマン輸送方程式に基づく整流効率のモデル計算を実行し、バルク電荷整流のメカニズムを議論した。その結果、テルル価電子帯の鞍点構造が重要だという結論に至った。キラリティに由来する軌道分裂とスピン分裂により、テルル価電子帯の上端では鞍点構造が出現する。この鞍点構造ではエネルギー状態密度が大きく、かつそのキャリアの群速度 v_g は小さい。そのため、外部磁場との Zeeman 結合によるエネルギーバンド構造の非対称性、ひいては群速度の非対称性 δv_g が v_g を基準にとれば大きくなる。事実、ボルツマン輸送方程式の枠組みでは δv_g というよりも、 $\delta v_g / v_g$ の比率が整流効率を律する。この比率の大きなキャリアが大きなエネルギー状態密度で鞍点構造に存在しており、このキャリアを

選択的に励起できるよう化学ポテンシャルをゲート電圧で制御することで、バルク電荷整流の巨大化と電氣的制御を同時に達成できる。本研究は、この新規な制御指針を実験とモデル計算の両面で示したものである。

3. 今後の展開

本研究では、CISS をはじめとした非線形スピン依存電気伝導を観測し、原理追求に基づく制御指針を明らかにした。今後は、さらなる物質探索に基づくデータ蓄積とその抽象化による関連現象の定量的な理論化が期待される。このプロセスはデバイス応用へシフトする前段階として必須である。

4. 自己評価

当初の研究構想は、CISS を応用したスピントロニクス機能を新規開拓するという挑戦的なものであった。完遂には至らなかったものの、世界的な研究動向においても状況は同様である。一方、デバイス研究と並行してすすめた、CISS の基礎研究では大きな進展があり、CISS の特徴を直接観測に基づいて示すことができた。この特徴は CISS の理論化のベンチマークになりうるものであり、この点で当該研究コミュニティに大きなインパクトがある。また、当初の研究計画を超えた研究構想として、キラル無機半導体テルルを用いた電界効果トランジスタにも取り組み、基礎・応用の両面で重要な発見があった。以上を考慮して、得られたスピントロニクスおよびエレクトロニクスへの波及効果は当初構想と遜色ないものであり、研究目的は概ね達成されたものと考えらる。

1 年次と2 年次にデバイス作製・評価装置の購入と立ち上げを行い、3 年次以降の論文文化に必須であったデバイスの条件検討を早期に完了できた。3 年次に異動して自身の研究グループを立ち上げることになり、研究リソースを考慮した結果、できるだけ温和な研究環境で実験を行う必要性から研究実施体制を見直すことになった。この場合にも、研究計画を柔軟に軌道修正することで、キラル物性を展開し続けることができた。そして新しい研究計画に基づき、低次元半導体材料のエレクトロニクス応用に向けた重要な要素技術を発見するに至った。

2 年次と3 年次に高額機器を導入し、低次元材料のデバイス作製・評価を加速させた。高額機器はいずれも汎用的かつアップグレード可能なものを選定することで、所属機関の変更や研究計画の軌道修正にも柔軟に対応できた。

超伝導スピントロニクスへの波及効果が期待される。キラルな有機超伝導体を用いた CISS は、より広い文脈では空間反転対称性の破れた超伝導体におけるスピン物性である。空間反転対称性の破れた超伝導体は超伝導スピントロニクスで有望視されている材料群である。その一例を本研究は提供しており、たとえばキラリティを情報担体、超伝導を情報伝送とする量子デバイスのプロトタイプとして波及効果を有する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:5件

1. D. Hirobe(責任著者), Y. Nabei, H. M. Yamamoto. Chirality-induced intrinsic charge rectification in a tellurium-based field effect transistor *Phys. Rev. B* 2023. **106**, L220403.

キラル無機半導体テルルにおけるバルク電荷整流効果の巨大なゲート応答を報告した論文で

ある。電界効果トランジスタの伝送特性とモデル計算を組み合わせることで、テルル価電子帯の特異なバンド構造がゲート応答の巨大化に重要であることを明らかにした。バルク電荷整流効果は古くから様々な材料で見出されていたものの、その電氣的制御の指針は未開拓であった。本研究はその指針を与えるものと期待される。

2. R. Nakajima, D. Hirobe (責任著者), G. Kawaguchi, Y. Nabei, T. Sato, T. Narushima, H. Okamoto, H. M. Yamamoto (責任著者). Giant spin polarization and a pair of antiparallel spins in a chiral superconductor. *Nature* **613**, 479-484.

キラリティ誘起スピン選択性の特徴として、分子の相対する両端に反平行スピン対が生じるという仮説が唱えられていたものの、その直接観測はなされていなかった。本研究では、キラルな有機超伝導体を用いることで従来研究の困難を解決し、前述の仮説を調べることが可能となり、たしかに反平行スピン対が出現することを突き止めた。本成果はキラル誘起スピン選択性の機構解明に資すると期待される。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件 (特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・主要な学会発表

IEEE Intermag 2023 (poster presentation & Best Poster Award)

International Conference on Magnetism 2024 (oral presentation) *accepted*.

・解説記事

雑誌『金属』 vol. 94, no. 3 (2024)、キラリティに由来するスピン偏極効果について—最近の研究から— 広部、佐藤、山本

・プレスリリース

『磁石で右と左を区別することに成功～鏡と電子スピンの不思議な関係～』