

東京大学 大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

2019 年度
修士論文

分子/金属界面におけるスピン流・電流変換
のゲート電界効果

2020 年 1 月 20 日提出
指導教員： 大谷 義近 教授

47-186037 中田真史

目次

第1章 序論.....	1
1.1 スピントロニクス	1
1.2 スピン変換.....	2
1.3 分子スピントロニクス	3
1.4 本研究の目的	4
1.5 本論文の構成	4
第2章 基礎理論.....	6
2.1 スピン流	6
2.2 スピン流・電流変換.....	9
2.2.1 Rashba 効果	9
2.2.2 Edelstein 効果.....	12
2.2.3 スピンポンピング.....	14
第3章 分子/金属界面でのスピン流・電流変換.....	17
第4章 試料作製.....	20
4.1 試料作製	20
4.2 測定方法	22
第5章 結果と考察	25
5.1 実験結果	25
5.1.1 スピンポンピング信号.....	25
5.1.1 スピンポンピング信号の面内磁界角度依存性	28
5.1.3 スピンポンピング信号の印加 rf 電力依存性.....	29
5.1.4 ゲート絶縁層におけるリーク電流-ゲート電圧応答	29
5.1.4 素子抵抗のゲート電圧依存性.....	30
5.1.5 スピンポンピング信号のゲート電圧依存性.....	31
5.1.6 ギルバート緩和定数・PbPc/Cu 界面に注入されたスピン流.....	32

5.2 考察	33
スピンプンピング信号のゲート電界依存性	33
第 6 章 総括と今後の展望.....	35
謝辞	36
引用文献	38

第1章

序論

1.1 スピントロニクス

エレクトロニクスは真空管・トランジスタ技術の向上と共に誕生し、大型計算機の発明・発展に伴って大きな成長を遂げた。さらに 1974 年に Dennard らによって提案された平面型デバイスにおけるスケーリング則[1]は素子の微細化への道を拓き、集積回路技術が発展した。これによりエレクトロニクスは情報処理分野での利用が進み、今では現代社会を支える一大分野となった。しかし、近年におけるエレクトロニクス素子の微細化は物理限界が顕在化する領域まで到達し始めており、集積度の限界や微細化に伴う消費電力の増加などが問題となっている。

これらの課題を解決する可能性のある分野としてスピントロニクスがあげられる。エレクトロニクスは電子の持つ”電荷”と呼ばれる自由度を利用して発展した分野であるが、電子は内部自由度として電荷のほかに”スピン角運動量”と呼ばれる自由度も有していることが知られている。電子の持つ電荷とスピン角運動量の両方を同時に制御して実現されるエレクトロニクスをスピントロニクスと呼ぶ。スピントロニクスは Fert や Grünberg らによる巨大磁気抵抗効果(Giant Magnetoresistance: GMR)[2], [3]の発見が発端となり発展した。図 1.1 に Fert らにより報告された結果を示す。GMR は、その後 Miyazaki らにより発見されたトンネル磁気抵抗効果(Tunnel Magnetoresistance: TMR)[4]と共にハードディスクドライブ(HDD)の高密度化応用がなされ、スピントロニクスは世界的規模で研究がなされる分野となった。

GMR や TMR は磁性多層膜における各強磁性層の相対的な空間配置に応じてその伝導特性が変化する現象であり、磁化の制御によって電気的特性を変化させることができる。一方で、これとは逆に電气的操作により磁化の制御をする手法が Berger や Slonczewski らにより提案されている[5], [6]。これは電流駆動磁化反転(Current Induced Magnetization Switching: CIMS)と呼ばれている。CIMS ではスピン偏極電流により磁化のダイナミクスが誘起されるわけであるが、この時磁化に与えられるトルクはスピン移行トルク(Spin Transfer Torque: STT)と呼ばれる。現在、スピントロニクスでは STT はその有用性から非常に重要な概念となっており、STT を利用するとマイクロ波検出および発信[7]や磁壁移動[8]が可能であることが報告されている。また磁気抵抗メモリ(Magnetic Random Access Memory: MRAM)[9]への利用も進められている。このようにスピントロ

ニクスにおける諸技術は工学的・商業的な応用・実現がなされており、情報社会の更なる発展に貢献するものと考えられている。

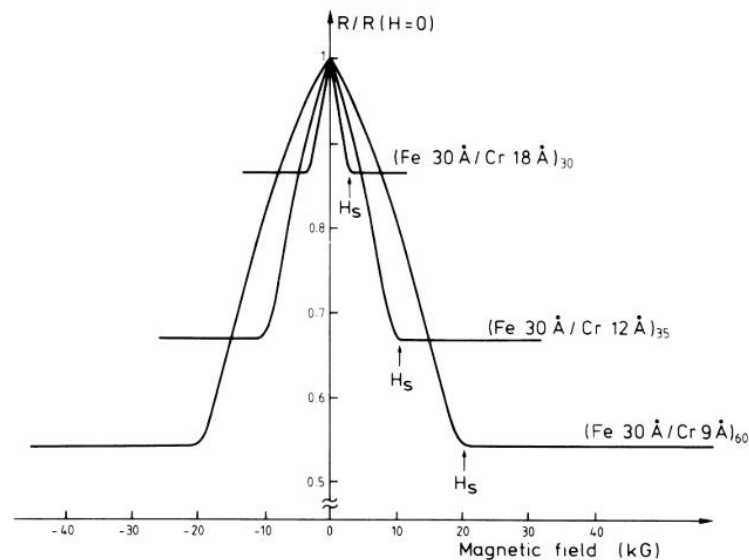


図 1.1： (a) Fert らによる強磁性/金属/強磁性多層膜(Fe/Cr/Fe)構造における GMR 測定結果.磁界印加時(非印加時)において磁化の状態がそれぞれ平行(反平行)となっている.図は[1]から転載した.

1.2 スピン変換

近年におけるスピントロニクスの発達によりスピン流は、物質中の電子を媒介として電流、熱流などに相互に変換されることが明らかになってきた。このような変換はスピン変換現象と呼ばれている[10]。例えば前述した CIMS はスピン流から磁化の運動への変換である。またその逆変換として後述のスピンポンピングと呼ばれる磁化のダイナミクスからスピン流が生成される現象も報告されている。このような相互変換は熱流・スピン流間(スピンゼーベック効果、スピンペルチェ効果)や電流・スピン流間(スピンホール効果、逆スピンホール効果など)で確認されている。また表面プラズモンを介して光をスピン流に変換する手法[11]など様々な物理量とスピン流を変換できることが報告されている。

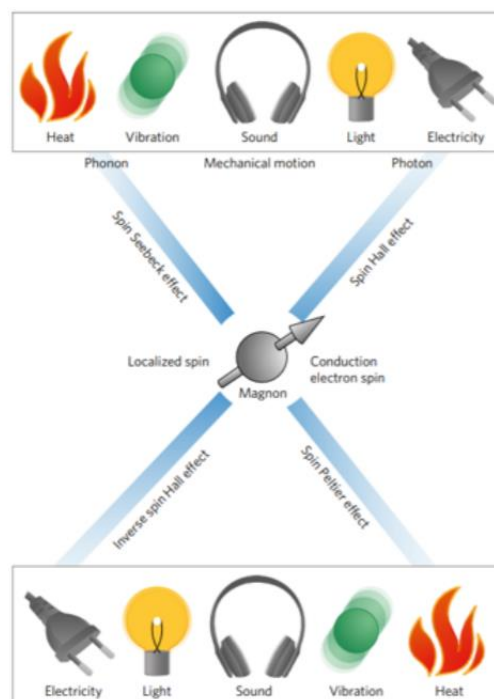


図 1.2：スピン変換現象の概念図.スピン角運動量を介して様々な物理量を相互変換することが可能であることを表す. 図は[10]から転載した.

1.3 分子スピントロニクス

分子は離散的なエネルギー準位をもつことが知られ、その高い設計自由度や柔軟性及び自己集積性などの特徴的な特性をもつことから、近年スピントロニクスの中で材料の一部として使用する試みがなされている。Alq3(8-hydroxy-quinoline aluminium)や H₂Pc (hydrogen phthalocyanine)などの分子を強磁性体で挟んだ場合には巨大抵抗効果が確認されている[12]–[14]。このような分子/強磁性金属界面では分子が持つ離散的なエネルギー準位と強磁性体がスピン依存混成をすることが知られており spinterface と呼ばれる。またそのような界面ではスピン偏極率に変調されることが確かめられてきた[15]。

また、分子の形状を利用してスピントロニクスに新たな機能性を付加できることが確かめられており、DNA やなどのキラルな対称性をもつ分子はスピンの依存した伝導特性を持つことが報告されている[16]。また、OCA を用いて、光や熱による分子変形を通したキラリティーの制御により、スピンの依存した伝導特性を変調させるなどの研究もなされてきた[33]。このようなキラル分子が持つスピン選択性は Chiral Induced Spin Selectivity(CISS)効果とよばれている[17]。

分子/金属界面における Rashba-Edelstein 効果についての研究もなされており、この界面系を用いたスピン流・電流変換現象が報告された[18], [19]。このように分子および分子/金属界面はスピ

ントロニクスにおいても広く注目を集めており、今後におけるスピントロニクスの更なる発展に貢献すると考えられる[20]。

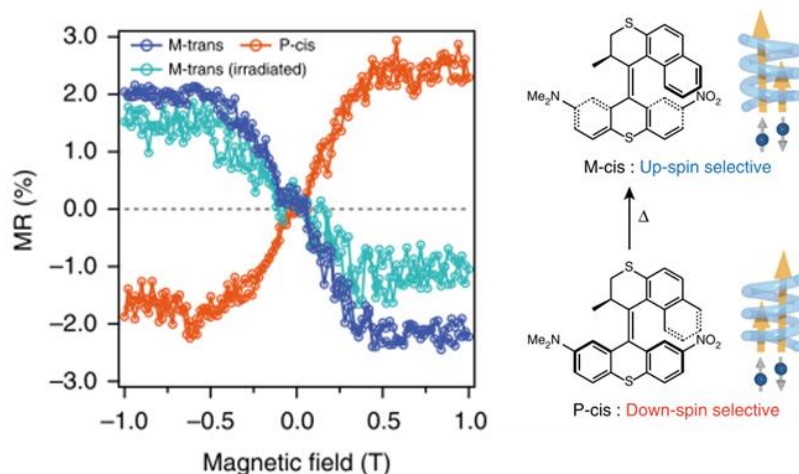


図 1.3：キラル分子である OCAs(P-cis,M-cis)を用いた場合の磁気抵抗測定の結果.キラリティーに対応してスピン依存伝導特性が変化している.また熱による Pcis から M-cis への分子変形によりスピン依存特性が変化することを示している.図は[33]より転載.

1.4 本研究の目的

本研究では、電界を PbPc/Cu 界面に印加することによりスピン流・電流変換効率を変調することができるを実験的に検証することを目的とした。先行研究[18], [19]によって分子/金属界面 (PbPc/Cu 界面)においてスピン流・電流が相互に変換されることが確認され、さらにその変換効率は界面系において最大の Rashba 分裂を持つ Ag/Bi 界面[21]での変換効率と同程度であることが報告されている。この界面におけるスピン流・電流変換では PbPc 中の重い Pb 原子の大きなスピン軌道相互作用(Spin Orbit Interaction: SOI)が変換に対して重要な役割を果たしていると考えられている。PbPc は鉛(Pb)が平面型のフタロシアニン(Pc)の中心部に配位した有機金属分子であり、シャトルcock型の分子である。このため PbPc はフタロシアニン平面と垂直な方向に電気分極を持つことが知られている[22]。したがって、PbPc/Cu 界面に電界をかけると PbPc が歪み、界面に対する Pb の位置が変化すると考えられる。また、界面での Rashba 分裂の大きさは Pb の位置に依存すると考えられるため、PbPc/Cu 界面でのスピン流・電流変換効率をゲート電界により変調できることが予想される。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりであり、第 2 章では研究の背景となる、界面系におけるスピン流・電流変換を担う Edelstein 効果の説明とスピンプンピングによるスピン流の生成法について述べる。第 3 章では本論文の主要な先行研究となった分子/金属界面におけるスピン流・電流相互変換

について概説する。第 4 章では本研究における実験手法について試料作製と測定法について示した後、第 5 章にて本研究の主な実験結果を述べる。その後第 6 章にて本研究の総括、及び今後の展望を述べる。

第2章

基礎理論

2.1 スピン流

前述のように電子はマイナスの電荷を持ち、さらにスピン角運動量を持っている。電子の持つスピン角運動量はある方向に量子化軸をとった際に $\pm\hbar/2$ の二つの値のみを持てることが知られており、以降 $+\hbar/2$ をアップスピン、 $-\hbar/2$ をダウンスピンとする。ここで \hbar はディラック定数である。電荷の流れは電流と呼ばれ、金属の場合には、物質に電界を印加した際にフェルミ面がシフトすることによって運動量空間中で運動量の方向に偏りが生じることで発生することが知られている。一方でスピン角運動量の流れはスピン流と呼ばれ、スピン流はアップスピン、ダウンスピンをもつ電子の運動量に非対称性が生じた際に生じることが知られている。

いま、金属のような伝導体におけるスピン流である伝導電子スピン流を考える。アップスピンをもつ電子による電流を J_{\uparrow} と表し、ダウンスピンをもつ電子による電流を J_{\downarrow} と表した際に、電流 J_C 、スピン流 J_S はそれぞれ

$$\begin{aligned} J_C &= J_{\uparrow} + J_{\downarrow} \\ J_S &= -\frac{\hbar}{2e} (J_{\uparrow} - J_{\downarrow}) \end{aligned} \tag{2.1.1}$$

と表される。ここで e は電子の素電荷であり、 $\hbar/2$ は電子のスピン角運動量を表している。

次に強磁性体に電流を流すことを考えると、強磁性体中では、アップスピンとダウンスピンをもつ電子の状態密度が等しくないため J_C 、 $J_S \neq 0$ となり電流もスピン流も流れる状況が生じる。このようなスピン流と電流の両方を伴う流れはスピン偏極電流と呼ばれる。次に、アップスピンとダウンスピンが互いに逆向きに運動する状況を考えて、電流 $J_C=0$ かつ $J_S \neq 0$ となりスピン流

のみが流れることになる。そのような電流を伴わないスピンの流は純スピン流とよばれる。これらの電流とスピン流の概念図を図 2.1 に示す。

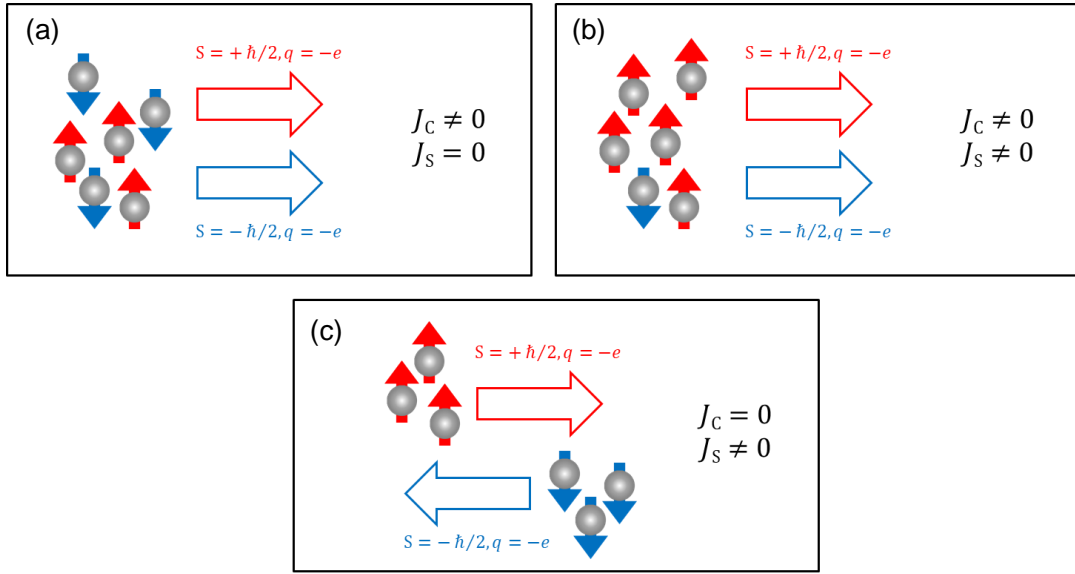


図 2.1：電流とスピン流の概念図. (a) 電流. (b) スピン偏極電流. (c) 純スピン流.

また、スピン流は拡散方程式を用いて記述できることが知られている。スピン流は電界により駆動されるドリフト項 J_σ^{drift} 及び電子の濃度勾配により駆動される拡散項 $J_\sigma^{\text{diffusive}}$ の和によって

$$\begin{aligned} J_\sigma &= J_\sigma^{\text{drift}} + J_\sigma^{\text{diffusive}} \\ &= \sigma_\sigma E + e D_\sigma \nabla \delta n_\sigma \\ &= \sigma_\sigma \nabla \phi + e D_\sigma \nabla \delta n_\sigma \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

スピン成分を考慮に入れた電子流密度 J_σ ($\sigma = \uparrow$ or \downarrow) として表される。ここで E 、 ϕ 、 σ_σ 、 D_σ 、 δn_σ はそれぞれ電界、電位、スピンに依存した電気伝導度、拡散係数、電子数密度の平衡状態の平均値からの電子数密度の差を表している。またアインシュタインの関係式によって

$$\sigma_\sigma = e^2 N_\sigma D_\sigma \quad (2.1.3)$$

が成り立つことが知られている。ここで N_σ は各スピンをもつ伝導電子のフェルミエネルギーにおける状態密度である。この式を利用して式(2.1.2)を書き直すと

$$\begin{aligned} J_\sigma &= -\sigma_\sigma \nabla \phi + e N_\sigma D_\sigma \nabla \frac{\delta n_\sigma}{N_\sigma} \\ &= \frac{\sigma_\sigma}{e} \nabla \left(-e \phi + \frac{\delta n_\sigma}{N_\sigma} \right) \\ &= \frac{\sigma_\sigma}{e} \nabla \mu_\sigma \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

となる。 μ_σ は電気化学ポテンシャルと呼ばれ、静電ポテンシャルとそれぞれのスピンにおける化学ポテンシャル $\delta n_\sigma / N_\sigma$ を合わせた物理量である。次に式(2.1.4)を用いて式(2.1.1)を書き直すと

$$J_C = \frac{1}{e} \nabla (\sigma_{\uparrow} \mu_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow} \mu_{\downarrow})$$

$$J_S = \frac{\hbar}{2e^2} \nabla (\sigma_{\uparrow} \mu_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow} \mu_{\downarrow})$$
(2.1.5)

となる。

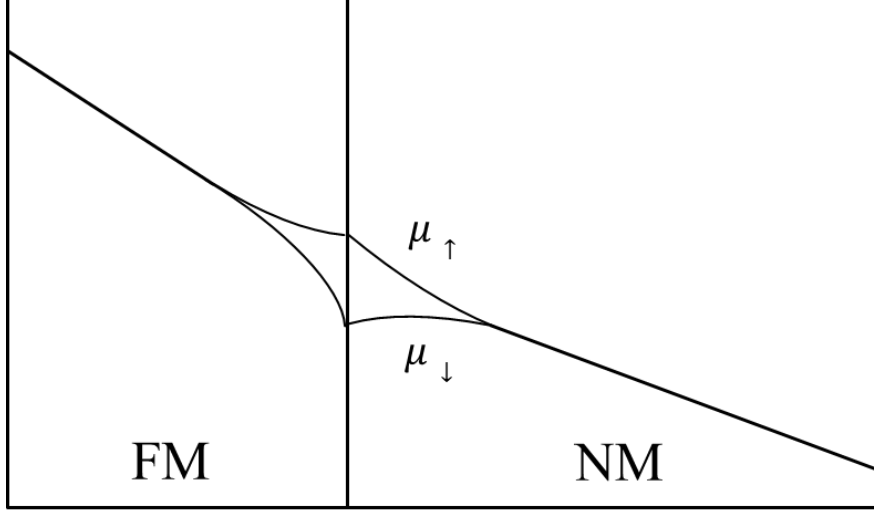


図 2.2：強磁性体から非磁性体へのスピンの注入によるスピン蓄積の概念図。

いま、非磁性体中で $\sigma_{\uparrow} = \sigma_{\downarrow}$ の場合を考える。この時、式(2.1.5)からスピン流は電気化学ポテンシャルの差($\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$)で表すことができる。さらに図 2.2 のように $\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$ の空間勾配ができている状況を考えると、上向きスピンは μ_{\uparrow} の勾配に従い右向きに流れる。また下向きスピンは μ_{\downarrow} の勾配に従い左向きに流れる。この時、電気化学ポテンシャルは粒子密度の平衡状態からの差を表しているため $\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$ は平衡状態と比べた際のアップスピンとダウンスピンの密度の差を表すことになる。このため $\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$ はスピン蓄積(spin accumulation)と呼ばれる。

次にスピンが減衰する特徴的な長さとして知られるスピン拡散長について考える。平衡状態での電荷に対する連続の方程式は、各スピンをもつ電子に対する電荷密度 n_{\uparrow} 、 n_{\downarrow} を用いて

$$\frac{\partial(n_{\uparrow} + n_{\downarrow})}{\partial t} + \nabla \cdot (J_{\uparrow} + J_{\downarrow}) = \nabla \cdot (J_{\uparrow} + J_{\downarrow}) = 0$$
(2.1.6)

とかける。さらに各スピンをもつ電子に対する連続の方程式は

$$\frac{\partial n_{\uparrow}}{\partial t} + \nabla \cdot J_{\uparrow} = -\frac{\delta n_{\uparrow}}{\tau_{\uparrow\downarrow}} + \frac{\delta n_{\downarrow}}{\tau_{\downarrow\uparrow}}$$

$$\frac{\partial n_{\downarrow}}{\partial t} + \nabla \cdot J_{\downarrow} = +\frac{\delta n_{\uparrow}}{\tau_{\uparrow\downarrow}} - \frac{\delta n_{\downarrow}}{\tau_{\downarrow\uparrow}}$$
(2.1.7)

となる。ここでスピン流は保存流ではないので右辺は非ゼロとなり、スピンの反転による各スピンをもつ電子の数の増減がアップ(ダウン)スピンの反転による各スピンをもつ電子の数の増減がアップ(ダウン)スピンの反転するまでの時間

$\tau_{\uparrow\downarrow}(\tau_{\uparrow\downarrow})$ を用いて表現されている。式(2.1.7)を詳細釣り合いの式($N_{\uparrow}/\tau_{\uparrow\downarrow}=N_{\downarrow}/\tau_{\downarrow\uparrow}$)と式(2.1.4)を用い、 $D_{\uparrow}=D_{\downarrow}=D$ 、 $\nabla\sigma_{\uparrow(\downarrow)}=0$ を仮定し書き直すことで

$$\frac{\partial(n_{\uparrow}-n_{\downarrow})}{\partial t}=\frac{1}{e^2}[\sigma_{\uparrow}\nabla^2\mu_{\uparrow}-\sigma_{\downarrow}\nabla^2\mu_{\downarrow}-2\frac{\sigma_{\uparrow}}{D\tau_{\uparrow\downarrow}}(\mu_{\uparrow}-\mu_{\downarrow})] \quad (2.1.8)$$

を得る。いま、定常状態($\partial(n_{\uparrow}-n_{\downarrow})/\partial t=0$)を考えると式(2.1.6)と式(2.1.4)から

$$\nabla^2(\sigma_{\uparrow}\mu_{\uparrow}-\sigma_{\downarrow}\mu_{\downarrow})=0 \quad (2.1.9)$$

が成り立つので式(2.1.8)からスピン蓄積に関する拡散方程式

$$\nabla^2(\mu_{\uparrow}-\mu_{\downarrow})=\frac{1}{\lambda_{sf}^2}(\mu_{\uparrow}-\mu_{\downarrow}) \quad (2.1.10)$$

が導かれる。ここで λ_{sf} はスピン拡散長であり、前述のとおりスピンの反転しスピン流が減衰するまでの平均拡散長を表している。また、 λ_{sf} は有効緩和時間 τ_{sf}

$$\tau_{sf}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_{\uparrow\downarrow}}+\frac{1}{\tau_{\downarrow\uparrow}}\right) \quad (2.1.11)$$

を用いて

$$\lambda_{sf}=\sqrt{D\tau_{sf}} \quad (2.1.12)$$

で定義され、物質固有のパラメーターとなることが知られている。

2.2 スピン流・電流変換

前述のスピン変換の中でも、スピン流・電流変換はスピン流を電氣的に生成・検出する特徴を持つことから、スピントロニクスとエレクトロニクスを橋渡しする存在であり非常に重要な変換となっている。

スピン流・電流変換を引き起こす現象としては、スピンホール効果や Rashba 分裂した界面を利用する Rashba-Edelstein 効果、トポロジカル絶縁体表面におけるスピン運動量ロッキングを利用した Edelstein 効果などが知られている。スピンホール効果によるスピン流の生成効率は物質の SOI によって決定されるため物質に依存するのに対し、Edelstein 効果によるスピン流の生成は界面の電子状態に依存することが知られている。したがって Edelstein 効果によるスピン流の生成効率の上限は、原理的には 100%に近くなることが期待される。このため本研究では、多様な材料系を選択できる Rashba-Edelstein 効果に注目した。

2.2.1 Rashba 効果

Rashba 効果[23]は物質表面や界面において、面直方向の空間反転対称性が破れていることに起因して、電子状態がスピン分裂する現象である。Rashba 効果は現在までに Au(111)表面や Ir(111)表面などの金属表面や Bi/Si 界面などの様々な系において発現することが報告されており[18-20]、このような界面は Rashba 界面と呼ばれる。

結晶の内部状態を考えると、磁界などがなく時間反転対称性が保たれている場合には Kramers 縮退[26]として知られるように、

$$E(k, \uparrow) = E(-k, \downarrow) \quad (2.2.1)$$

が成り立っている。ここで E は電子のエネルギー準位であり k は波数、 $\sigma=\uparrow, \downarrow$ はスピンの向きである。さらに空間反転対称性を有する結晶内部では、並進対称性が保たれているため、

$$E(k, \uparrow) = E(-k, \uparrow) \quad (2.2.2)$$

の関係が成り立つ。これらの式を用いると

$$E(k, \uparrow) = E(k, \downarrow) \quad (2.2.3)$$

となり、時間反転対称性と空間反転対称性が保たれた系では、同じ波数を持ちかつ異なるスピンをもつ状態は同じエネルギーとなり縮退していることがわかる。次に空間反転対称性が破れた系を考える。空間反転対称性が破れると

$$E(k, \uparrow) \neq E(k, \downarrow) \quad (2.2.4)$$

となり同じ波数でもスピンの状態が異なると電子のエネルギーに違いが生じる。このように空間反転対称性が破れている状況ではスピン分裂が発生することがわかる。

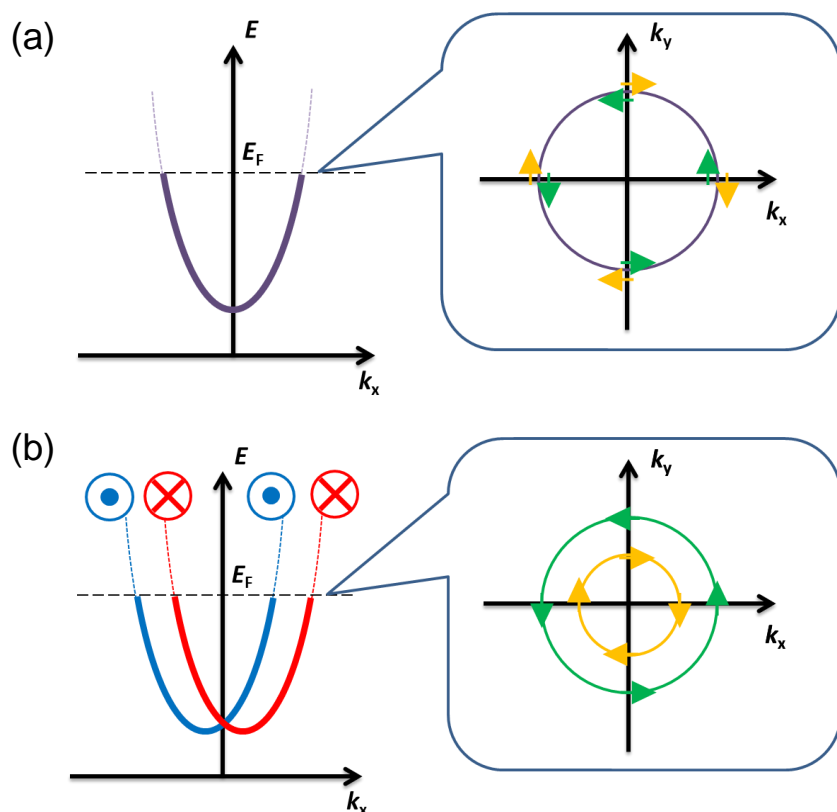


図 2.3 : Rashba 型のスピン軌道相互作用が(a)ない場合(b)ある場合におけるエネルギー分散関係とフェルミ等高線.

Rashba 効果は空間反転対称性が破れた系においてポテンシャル中を電子が動くことで電子が有効磁界を感じる効果であると理解され、SOI であることが知られている。空間反転対称性の破れによる SOI は Rashba 型スピン軌道相互作用項を用いて、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V \times p) \cdot \sigma \quad (2.2.5)$$

と表すことができる。ここで V はポテンシャル、 p は電子の運動量演算子、 σ は電子のスピン演算子を意味する。図 2.3(a)に Rashba 型のスピン軌道相互作用がない場合におけるエネルギー分散を示す。Rashba 型のスピン軌道相互作用があり、界面面直にポテンシャル勾配が存在する系を考えると p は面内方向を向いていることから $\nabla V \times p$ は二次元界面の面内方向を向き、かつ p に対して直交方向を向いている。これがスピンと作用することから $\nabla V \times p$ は有効磁界とみなすことができる。また、Rashba 界面の中を運動する電子に対して Schrödinger 方程式を解くことでエネルギー固有値は以下ようになる。

$$E = T \pm \alpha_R k = -\frac{\hbar^2}{2m}k^2 \pm \frac{\hbar^2 E_z}{4m^2c^2}k \quad (2.2.6)$$

ここでエネルギー固有値の+(-)はアップ(ダウン)スピンをもつ電子のエネルギーに対応しており、 α_R は Rashba パラメーターと呼ばれ、スピン分裂の大きさを表している。各スピンが持つエネルギーは式(2.2.6)から $|k|$ に比例して分裂が大きくなり、さらに同じ k を持つ電子を考えた際にはスピンの応じて、エネルギーに違いが生じることがわかる。このとき、分散関係は図 2.3(b)のような形になり、 k 空間上で非対称なスピン構造が発現していることがわかる。また、強磁性体とは異なり平衡状態においては k 空間を平均すればスピンの偏りが生じていないため、非対称なスピン構造があるにも関わらず界面には磁化が生じないという特徴がある。

金属表面(金属/真空)において、自由電子モデルを用いた場合の Rashba パラメーターを計算することができ、例えば Cu(100) 表面においては数 10^{-6} eVÅ 程度であることが知られている[27]。しかし、金属表面において実際に観測されている Rashba パラメーターは Au(111)の場合には 0.33 eVÅ となっており[28]、自由電子モデルでは Rashba 効果の大きさを説明することができないことが知られている。自由電子モデルの一方で、Oguchi グループによるフルポテンシャル第一原理計算の結果、理論モデルによる Au(111)のスピン分裂幅は ARPES による実験結果とよく一致することが確かめられた[29]。この計算ではスピン軌道相互作用項 H_{SOI} を表面平行方向の運動量演算子 p_{\parallel} 、表面垂直方向の運動量演算子 p_{\perp} を用いて以下のように導入し、

$$H_{\text{SOI}} = \frac{2}{c^2} [(\nabla V \times p_{\parallel}) \cdot \sigma + ((\nabla V \times p_{\perp}) \cdot \sigma)] \quad (2.2.7)$$

原子核近傍での波動関数を

$$\psi_{k_{\parallel}}(r) = \exp\{i(k_x x + k_y y)\} \phi(z) \quad (2.2.8)$$

とすると Rashba 分裂幅は

$$\varepsilon_R = \langle \psi_{k_{\parallel}} | H_{\text{SOI}} | \psi_{k_{\parallel}} \rangle = |k_{\parallel}| \int dr \frac{2}{c^2} \frac{\partial V}{\partial z} |\psi_{k_{\parallel}}^2| dr = \alpha_R |k_{\parallel}| \quad (2.2.9)$$

となる。ここで z 軸は界面に垂直な方向を向いている。また c は光速、 $\partial V/\partial z$ は面直方向にかかる電界を表している。この式より、Rashba 分裂には表面・界面にかかる電界と波動関数が重要であることがわかる。

2.2.2 Edelstein 効果

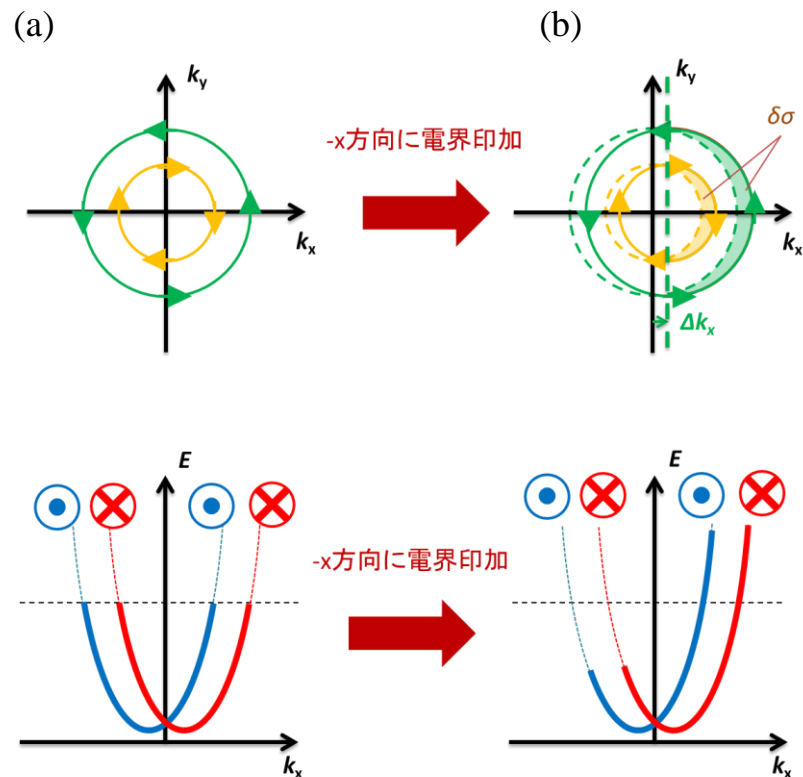


図 2.4 : Edelstein 効果の概念図(a)Rashba 分裂が生じている系でのフェルミ等高線(上)と分散関係(下). (b)電界印加後のフェルミ等高線と分散関係.

Edelstein 効果は Rashba 界面のようなスピン分裂を伴う界面系に電流を流した際に非平衡スピン蓄積が生じる現象である。非平衡なスピン蓄積が生じた界面では、隣接した金属伝導層に界面と直交する方向に拡散流としてスピン流が生成されることが知られている。今、図 2.4(a)のような Fermi 面において Rashba 分裂が生じている系を考える。このような系に $-x$ 方向に電界を印加することを考えた際には、電子は負の電荷をもっているために Fermi 面は k_x 方向にシフトする。このとき系にはスピン分裂が生じているためにアップスピン及びダウンスピンに両方について非平衡スピン蓄積 $\delta\sigma_{\uparrow}$ 、 $\delta\sigma_{\downarrow}$ が生じることになる。図 2.4(b)のようにこの非平衡スピン蓄積の面積は内円のシフト分よりも外円のシフト分のほうが大きいため、正味としてはアップスピンに偏極したスピン蓄積が生じることになる。このスピン蓄積により Rashba 界面に隣接する金属伝導層にスピン流が注入される。このように Edelstein 効果を用いると電流をスピン流に変換することができる。

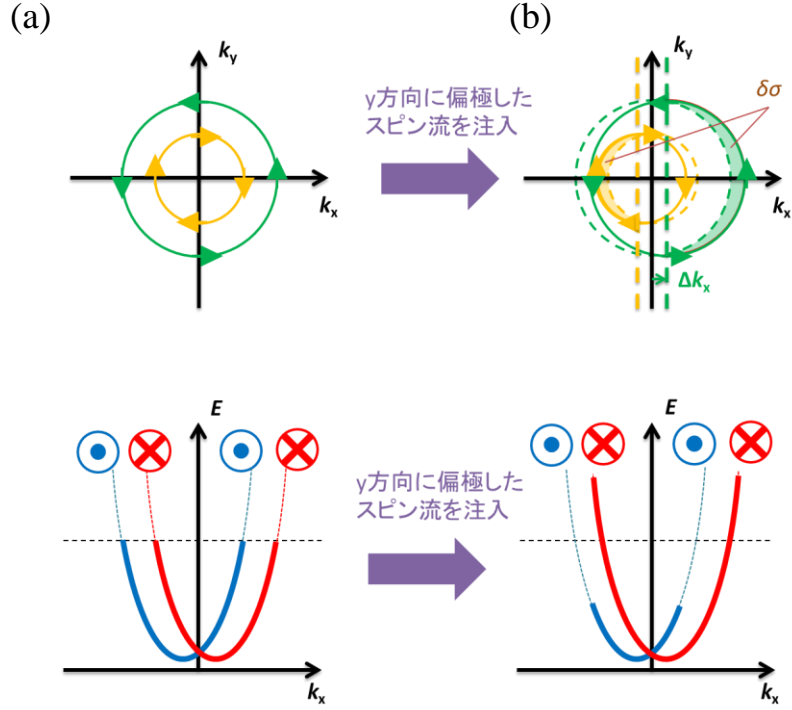


図 2.5：逆 Edelstein 効果の概念図(a)Rashba 分裂が生じている系でのフェルミ等高線(上)と分散関係(下).(b)y 方向にスピン偏極したスピン流を注入した際のフェルミ等高線と分散関係.

一方、Edelstein 効果の逆効果として知られる逆 Edelstein 効果は Rashba 界面のようなスピン分裂を伴う界面を通してスピン流が電流に変換される現象である。図 2.5(a)は Fermi 準位において Rashba 効果によるスピン分裂が生じている状態を表している。今、Rashba 界面の隣に金属伝導層が存在し、Rashba 界面にスピン流が注入されている状態を考える。このような系にスピン流を注入すると図 2.5(b)のようにスピン流の偏極方向に応じて Fermi 面がシフトするがその際非平衡なスピン蓄積が生じることになる。また、非平衡スピン蓄積の面積が大きい方向に電子は流れることになり、逆 Edelstein 効果によりスピン流は電流に変換される。

Rashba 界面で起こる Edelstein 効果、及び逆 Edelstein 効果では電子の持つ運動量に応じてスピン偏極方向が決まっており、特にこの場合では運動量とスピン偏極方向は直交している。このような状態はスピン運動量ロッキング (Spin momentum locking) と呼ばれ、この状態のために Edelstein 効果および逆 Edelstein 効果ではスピン偏極方向は流す電流に対して直交方向を向き、さらにスピン流は電流とスピン偏極方向と直交する方向に流れる。逆 Edelstein 効果ではスピン偏極方向とスピン流の方向に対して直交方向に電流が生成される。

Rashba 界面で発現する逆 Edelstein 効果において注入されるスピン流と生成される電流の割合を表す量は逆 Edelstein 変換係数 λ_{IEE} と呼ばれ、以下のように定義される。

$$\lambda_{\text{IEE}} \equiv \frac{J_c}{J_s} \quad (2.2.10)$$

J_S 、 J_C はそれぞれ三次元スピン流密度、二次元電流密度である。逆 Edelstein 変換係数は三次元スピン流密度 $J_S[\text{A/m}^2]$ から二次元電流密度 $J_C[\text{A/m}]$ に変換されるために長さの次元をもち、逆 Edelstein 長と呼ばれることもある。また逆 Edelstein 変換係数は界面の運動量緩和時間 τ_e^{int} を用いて

$$\lambda_{\text{IEE}} = \frac{\alpha_R \tau_e^{\text{int}}}{\hbar} \quad (2.2.11)$$

と表せることが知られ、逆 Edelstein 変換係数は系の Rashba パラメーター及び運動量緩和時間に依存することが知られている。

Rashba 界面で生じる Edelstein 効果は Rashba-Edelstein 効果と呼ばれ、これまでに金属/金属界面 (Ag/Bi)界面[21]や絶縁体/絶縁体(LAO/STO)界面[30]、および分子/金属 (鉛(II)フタロシアニン/銅:PbPc/Cu) 界面[18]などで発現することが確かめられている。また、界面状態の変化を利用してスピン流・電流変換現象を変調した研究もなされており、ゲート電界によって LAO/STO 界面を変調した報告[30]や上部に分子を修飾した Ag/Bi 界面でスピン流・電流変換現象を変調した報告がある[31]。

2.3 スピンポンピング

スピンポンピング(spin pumping)とは強磁性体と常磁性体の接合において、強磁性体の磁化が歳差運動をしているときに伝導電子スピン流が隣接する常磁性層に注入される現象である。スピンポンピングは数多くの系で確認されており[32]–[34]、典型的には強磁性体/非磁性金属薄膜に界面に対して平行に静磁界をかけた状態で、強磁性共鳴(Ferromagnetic Resonance :FMR)の周期と同じ周期の交流磁界を印加し強磁性層の FMR を誘起することでスピン流を生成し、生成されたスピン流を逆スピンホール効果によって電圧に変換することで検出される。

以下では FMR によるスピンポンピングについて記述するが、まず磁界中における磁化の運動について概要を示す。

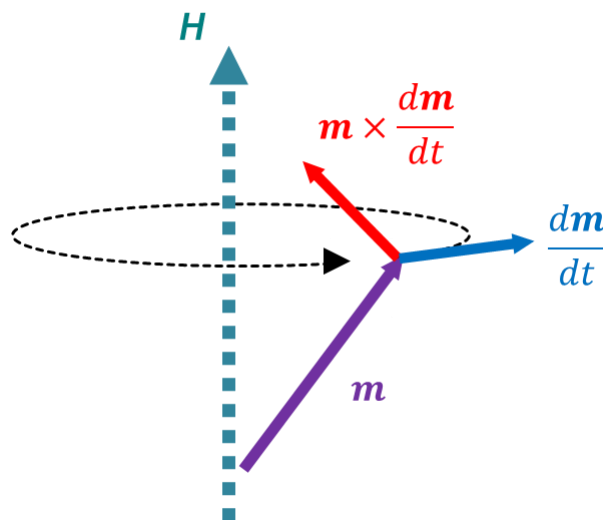


図 2.6：磁界中での磁化の歳差運動.

磁界中における、磁化の運動は図 2.6 のように Landau-Lifshits-Gilbert(LLG)方程式

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -|\gamma_e|(\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) + \alpha \frac{\mathbf{m}}{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} \quad (2.3.1)$$

によって記述することができる。ここで \mathbf{m} は磁化ベクトル、 \mathbf{H}_{eff} は磁化に働く有効磁界、 γ_e は磁気回転比であり磁気モーメントと角運動量の比を表す。また α はギルバート緩和定数を呼ばれ、磁化の緩和の強さを表す。式(2.3.1)の右辺第一項は有効磁界により磁化が受けるトルクを表しており、磁化には磁化 \mathbf{m} と有効磁界 \mathbf{H}_{eff} に直交する方向にトルクがかかることがわかる。このため磁化は磁界を中心に歳差運動を行う。ここで注意すべきことは、第一項だけでは、磁化は永久に歳差運動し続け、磁化と磁界の方向が一致しないことである。実際の系では磁化が時間とともに磁界の方向を向くことが知られており、このため取り入れられるのが磁気緩和を表す第二項である。第二項には、磁化の時間微分が含まれるため、この項は磁化が動かなくなるまで作用する。また常に有効磁界の方向を向いているために、磁化は有効磁界の方向を向いて静止することがわかる。第二項は磁化の運動に摩擦を与えている様に解釈できるため α はギルバート緩和定数と呼ばれる。

スピンプンピングが起こっている系では強磁体中の角運動量はスピンプンピングによるスピンの生成によって失われる。この角運動量の変化は FMR の吸収線幅の変化から見積もることができることが知られている。また FMR の吸収線幅は強磁性体のギルバート緩和定数に比例することが知られている。このため、スピンプンピングにより系に発生するスピン流は、実験的にはしばしば FMR 吸収線幅を通してギルバート緩和定数の変化を計算し見積もられる。

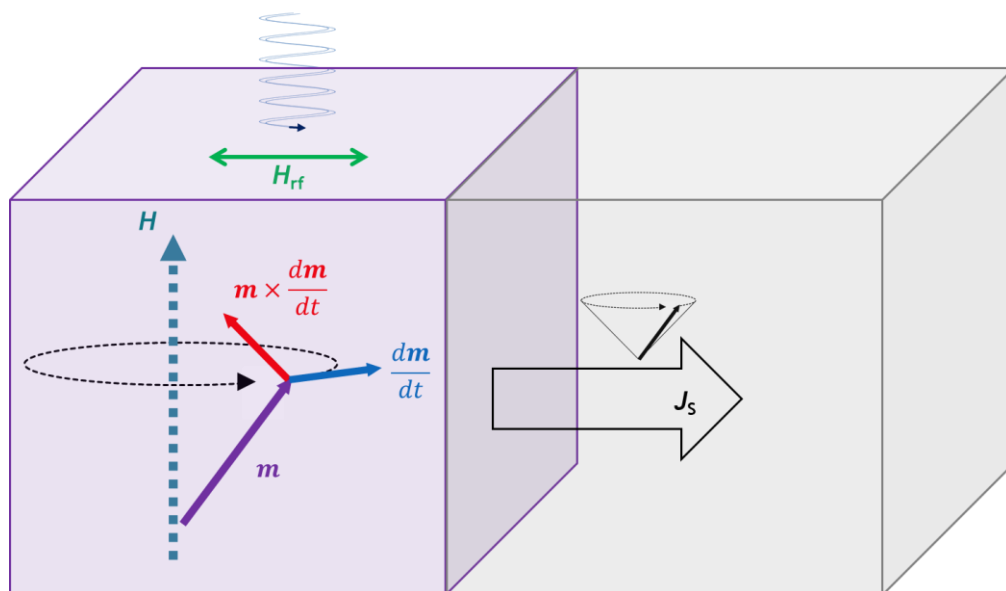


図 2.7：スピンプンピングの概念図.

いま、図 2.7 に示すような、強磁性体と常磁性体物質からなる接合を考える。このような系に静磁界を印加し磁化を歳差運動させた状態で、歳差運動の角周波数(共鳴周波数)と同じ周波数を持つ交流磁界を印加すると強磁性体は共鳴状態において定常的に歳差運動を行う。また、この時 FMR が起こる共鳴磁界 H_{res} と共鳴周波数 f_{res} は薄膜の場合には以下の kittel の関係を満たす。

$$f_{\text{res}} = \frac{\gamma_e}{2\pi} \sqrt{\mu_0 H_{\text{res}} (\mu_0 H_{\text{res}} + \mu_0 M_s)} \quad (2.3.2)$$

ここで μ_0 は真空の透磁率であり、 $\mu_0 M_s$ は飽和磁化を表す。また、FMR 吸収線幅は共鳴周波数の関数となり、常磁性体のギルバート緩和定数と以下の関係を満たす。

$$\alpha = \frac{\gamma_e \mu_0}{2\pi f_{\text{res}}} (\Delta H(f_{\text{res}}) - \Delta H(0)) \quad (2.3.3)$$

ここで $\Delta H(f_{\text{res}})$ は共鳴周波数 f_{res} での半幅半値(Half Width at Half Maximum :HWHM)である。また $\Delta H(0)$ は HWHM のオフセットであり、不純物などに由来する。系を流れるスピン流はスピンミキシング伝導度と呼ばれるパラメーターによってあらわすことができ、現象論的には以下のように表すことができることが知られている[35]。

$$g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow} = \frac{4\pi M_s t_F}{g\mu_B} (\alpha_{\text{FM/NM}} - \alpha_{\text{FM/ref}}) \quad (2.3.4)$$

ここで $\alpha_{\text{FM/NM}}$ 、 $\alpha_{\text{FM/ref}}$ はそれぞれ強磁性体/常磁性体接合と強磁性体/参照物質(使用した常磁性体に対する参照物質)接合の場合のギルバート緩和定数を表す。また t_F 、 g 、 μ_B はそれぞれ強磁性層の膜厚、 g 因子、ボーア磁子を表す。ここで考えているスピンミキシング伝導度は常磁性体からのスピン流の逆流を含んだ量であり、正確には実効的なスピンミキシング伝導度と呼ばれる量である。このスピンミキシング伝導度を用いると静磁界が接合と平行方向を向いているときに系を流れるスピン流は

$$J_s = \frac{2e}{\hbar} \times \frac{\hbar g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow} \gamma_e^2 (\mu_0 h_{\text{rf}})^2 [\mu_0 M_s \gamma_e + \sqrt{(\mu_0 M_s)^2 \gamma_e^2 + 4\omega^2}]}{8\pi \alpha_{\text{FM/NM}}^2 [(\mu_0 M_s)^2 \gamma_e^2 + 4\omega^2]} \times \exp\left(-\frac{t_N}{\lambda_{\text{sf}}^N}\right) \quad (2.3.5)$$

と表すことができる[32]。ここで ω は共鳴周波数と $\omega = 2\pi f_{\text{res}}$ の関係を持つ角振動数であり、 h_{rf} 、 t_N 、 λ_{sf}^N はそれぞれ印加した交流磁界、常磁性層の膜厚、常磁性体のスピン拡散長を表している。

第3章

分子/金属界面におけるスピン流・電流変換

この章では先述の分子/金属界面におけるスピン流・電流相互変換について、特に瀧澤、一色らによって実証された PbPc/Cu 界面での逆 Edelstein 効果[18], [19]の概要を記す。これらの研究では PbPc/Cu/Fe₂₀Ni₈₀ 及び H₂Pc/Cu/Fe₂₀Ni₈₀ 多層膜が作製された。また、それぞれの試料に対して面内方向に静磁界、面直方向に交流磁界を印加して強磁性体である Fe₂₀Ni₈₀ の FMR を誘起することでスピンプンピングが行われた。その後図 3.1(a)のように、スピンプンピングにより発生したスピン流は分子/金属界面に注入され、逆 Edelstein 効果によって電流に変換されたのち図 3.1(b)のように電圧として検出された。PbPc/Cu 界面では逆 Edelstein 効果による電圧が確認された。その一方で H₂Pc/Cu 界面では逆 Edelstein 効果による電圧は確認されなかった。

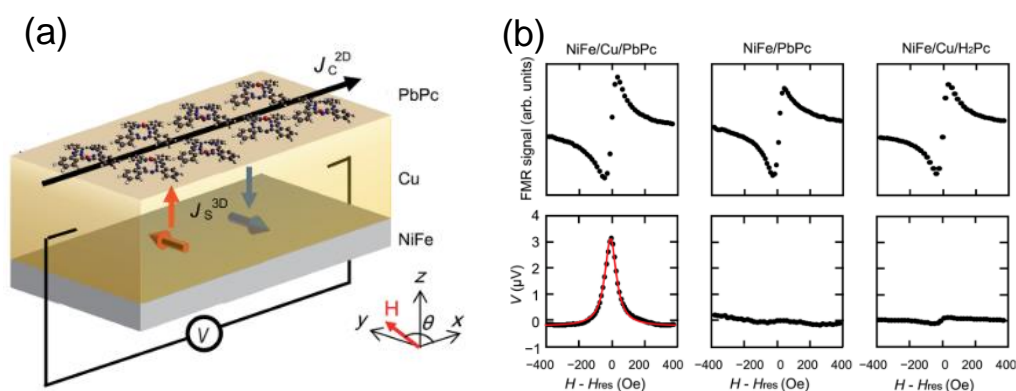


図 3.1 : (a)PbPc/Cu/Ni₈₀Fe₂₀ 多層膜でのスピンプンピングと逆 Edelstein 効果によるスピン流・電流変換の概念
図.(b)Ni₈₀Fe₂₀/Cu/PbPc, Ni₈₀Fe₂₀/ PbPc, Ni₈₀Fe₂₀/Cu/H₂Pc 多層膜に対する FMR 信号 (上)と逆 Edelstein 効果による出力電圧の磁界依存性(下) .図は[11]から転載した.

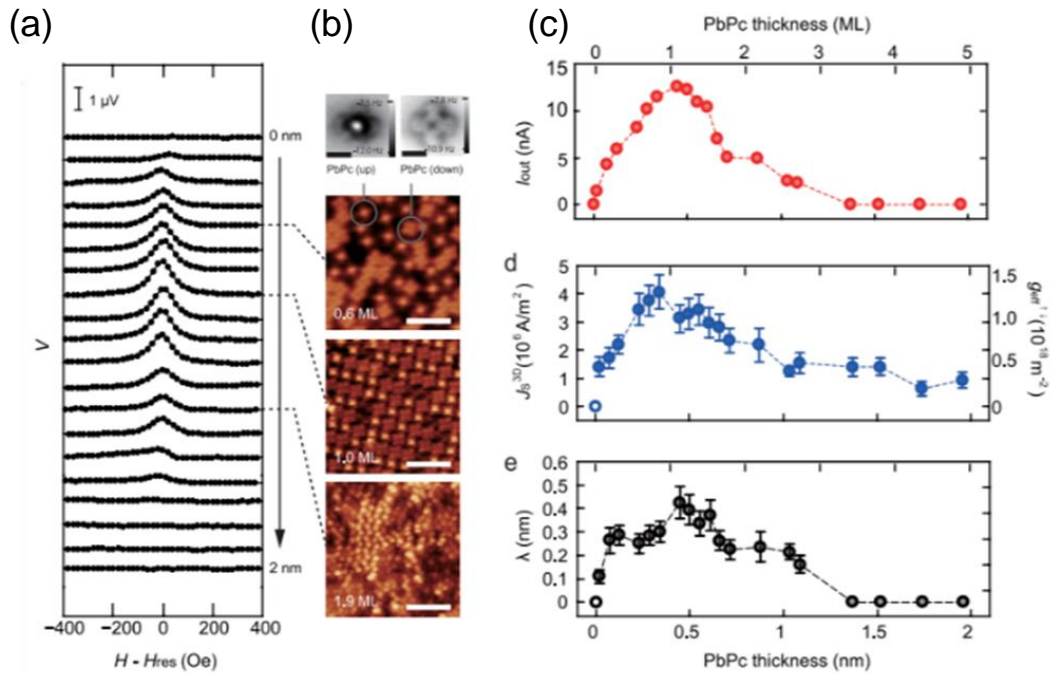


図 3.2 : (a)PbPc/Cu/Ni₈₀Fe₂₀ 多層膜における PbPc 膜厚を変化させた場合の出力電圧の磁界角度依存性.(b)PbPc が Cu 層に対して上向きについている場合と下向きについている場合を示した AFM 画像(上). PbPc が Cu(111)上に 0.6 ML,1.0 ML,1.9 ML 吸着した場合の STM 像.(c)出力電流,スピン流, 逆 Edelstein 変換係数の PbPc 膜厚依存性.図は[11] から転載した.

また、図 3.2 のように PbPc/Cu 界面において観測された逆 Edelstein 効果による出力スピン流・電流は PbPc 層の膜厚に依存することが確かめられた。さらにこれらにより算出される逆 Edelstein 変換係数も PbPc 層の膜厚に依存し、Cu 表面に PbPc が 1 分子層(1 ML)吸着した際に最大の値である 0.40 ± 0.06 nm をとることが報告された。この値は最大の Rashba 分裂が報告されている Ag/Bi 界面での Edelstein 長 0.33 nm[36]と同程度であった。このような逆 Edelstein 効果の PbPc 膜厚依存性は原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)や走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)による観察によって理解され、0-1 ML までの領域では Cu 表面を覆う PbPc の被覆率の上昇に伴いスピン流・電流変換が起こる有効面積が大きくなるため変換効果が増加していくと考えられている。一方で 1 ML-2 ML の領域については二層目の PbPc の相互作用により、Cu 表面に吸着している一層目の秩序的に整列した PbPc の構造が乱されることに伴う表面状態の変化が起こるため変換効果が減少していくと考えられている。

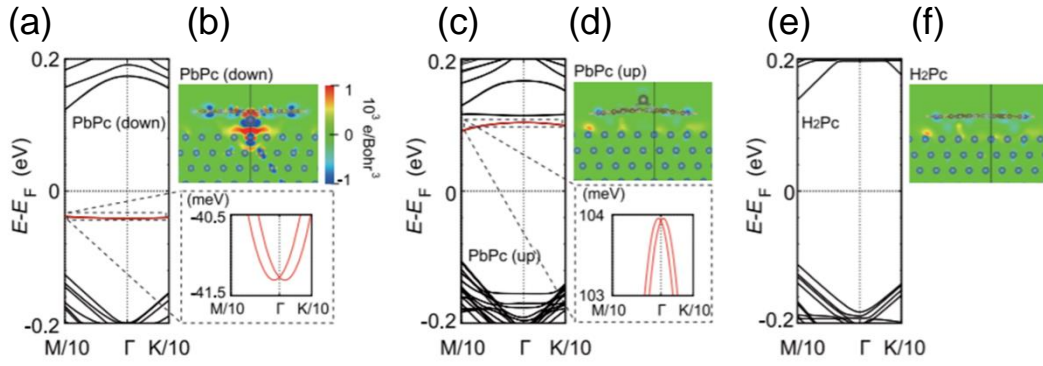


図 3.3：第一原理計算による差電荷分布とバンド構造.下向きの PbPc と Cu(111)の界面における(a)バンド構造(b) 差電荷分布,上向きの PbPc と Cu(111)の界面における(c)バンド構造(d) 差電荷分布, H₂Pc と Cu(111)の界面における(e)バンド構造(f) 差電荷分布.図は[11]から転載した。

それらに加え、図 3.3 のように第一原理計算による PbPc/Cu 界面及び H₂Pc/Cu 界面における電子状態の計算の結果、Rashba 分裂は PbPc 中の Pb イオンの s 軌道と Cu の s、p、d 軌道の混成によって生じていることがたしかめられた。また、H₂Pc/Cu(111)ではそのような表面状態が確認されなかった。さらに PbPc/Cu(111)界面では PbPc 中の Pb イオンの向きによって電荷の分布の仕方が異なり Pb イオンが下向きの時に界面に非対称な電荷分布ができることが確かめられた。この非対称な電荷分布により Pb イオンが下向きの PbPc/Cu 界面では Fermi 面付近で Rashba 分裂が起きていると考えられている。

第 4 章

実験方法

4.1 試料作製

本研究において、試料は分子/金属界面にゲート電界を印加するために、下部ゲート電極層、ゲート絶縁層、上部ゲート絶縁層の構成で作製した。下部ゲート電極層としては $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 層、Cu 層、分子層(PbPc、 H_2Pc)を積層し、ゲート絶縁層としては、MgO 層、 SiO_2 層を用いた試料と、MgO 層、 AlO_x 層を用いた試料を作製した。上部ゲート電極層としては、Cr 層と Au 層を積層した。また、参照試料として PbPc の代わりに H_2Pc を用いた試料を作製した。図 4.1 は試料の膜構成である。各層は電子線蒸着及び抵抗加熱蒸着、スパッタリングのいずれかを用いて成膜された。表 4.1 に蒸着に使用した材料と成膜レート、膜厚について記す。

(a)

Au (30 nm)
Cr (5 nm)
SiO_2 (5 nm)
MgO (2 nm)
PbPc, H_2Pc (0.37 nm, 0.32 nm (1 ML))
Cu (10 nm)
$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (5 nm)
Si/ SiO_2 substrate

(b)

Au (30 nm)
Cr (5 nm)
AlO_x (8 nm)
MgO (2 nm)
PbPc (0.37 nm (1 ML))
Cu (10 nm)
$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (5 nm)
Si/ SiO_2 substrate

図 4.1 : (a)絶縁層として SiO_2 層を含む試料の膜構成.(b) 絶縁層として AlO_x 層を含む試料の膜構成.

表 4.1：各材料に対する成膜レート、成膜した膜厚及び成膜方法.

使用材料	成膜レート [$\text{\AA}/\text{sec}$]	膜厚 [nm]	成膜方法
$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$	0.1	5	電子線蒸着
Cu	0.2	10	電子線蒸着
MgO	0.1	2	電子線蒸着
SiO_2	0.2	5	スパッタリング
AlO_x	0.1	8	電子線蒸着
PbPc	0.1	0, 0.37(1ML)	抵抗加熱蒸着
H_2Pc	0.1	0, 0.32(1ML)	抵抗加熱蒸着
Cr	0.2	5	抵抗加熱蒸着
Au	1.0	30	抵抗加熱蒸着

以下にゲート絶縁層として SiO_2 層を含む試料の成膜手順を示す。試料はまず 500 nm の SiO_2 層を有する Si 基板上に電子線蒸着法を用いて $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 層、Cu 層を成膜した。その後 PbPc または H_2Pc 層を抵抗加熱により成膜した。さらに MgO 層を電子線蒸着により成膜した。MgO 層までは 5×10^{-6} Pa 以下の高真空下かつ真空一貫で成膜を行った。その後 SiO_2 層をスパッタリングにより MgO 層上部に成膜した。また、Cr 層と Au 層を抵抗加熱蒸着により成膜した。

ゲート絶縁層として AlO_x 層を含む試料の場合には以下のような成膜手順により試料を作製した。まず 500 nm の SiO_2 層を有する Si 基板上に電子線蒸着法を用いて $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 層、Cu 層を成膜した。その後 PbPc 層を抵抗加熱により成膜した。さらに MgO 層、 AlO_x 層を電子線蒸着により成膜した。 AlO_x 層までは 5×10^{-6} Pa 以下の高真空下かつ真空一貫で成膜を行った。その後 Cr 層と Au 層を抵抗加熱蒸着により成膜した。

次に、ゲート電極を付加したスピンプンピング測定素子の作製手順を示す。図 4.2 に作製手順の概略を示す。まずフォトリソグラフィによって多層膜上にパターンを形成した。それに続き Ar イオンミリング法を用いることで多層膜を幅 5 μm 、長さ 15 μm または 20 μm に加工し矩形状素子を作製した。その後、上部ゲート電極層と下部ゲート電極層の分路を防ぐために絶縁層 ($\text{AlO}_x(120 \text{ nm})$) をスパッタリングにより形成した。その後残留レジストを除去した。さらに下部ゲート電極層を露出させるため、再度フォトリソグラフィによってパターンを形成、Ar イオンミリングにより上部ゲート電極層及びゲート絶縁層を除去することで下部ゲート電極層を露出させた。

次にスピンプンピング測定で使用する矩形素子に接続される電極パッドと上部ゲート電極に接続される電極パッドの形成法について記す。電極パッド作製はフォトリソグラフィによってパターンを形成したのち、Ti(5 nm)、Au(130 nm)を電子線蒸着、残留レジストを除去することで作製した。またそれに続き、下部ゲート電極層の酸化を防ぐため絶縁層 ($\text{AlO}_x(10 \text{ nm})$) をスパッタリングにより成膜した。

次にスピンプンピング測定で用いる導波管の作製について示す。導波路は試料面直方向に交流磁場を印加する目的で設置した。導波管作製も矩形素子作製と同様フォトリソグラフィーによってパターンを形成したのちに、試料と導波管の間の分路が生じるのを防ぐ目的で絶縁層($\text{AlO}_x(250\text{ nm})$)をスパッタリングにより成膜し、導波管として $\text{Ti}(5\text{ nm})$ 、 $\text{Au}(160\text{ nm})$ を電子線蒸着により作製した。

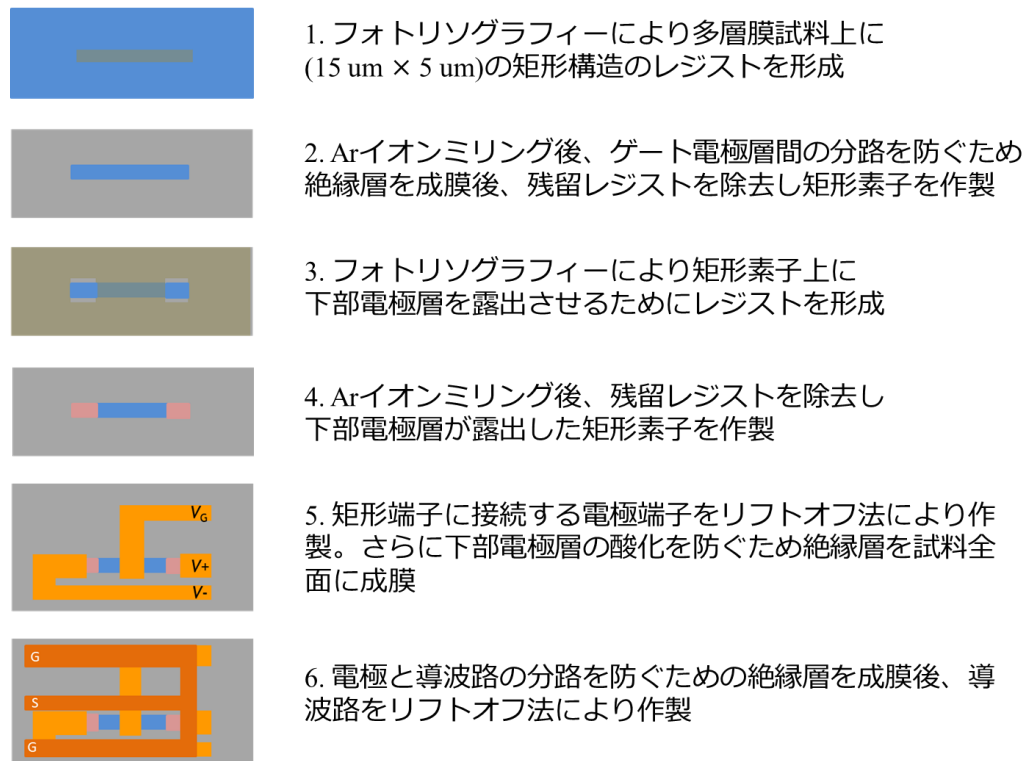


図 4.2：ゲート電極を付加させたスピンプンピング測定素子の作製手順.Ar イオンミリングにより多層膜試料の矩形素子を形成した後、リフトオフ法により電極及び導波路を形成した。

4.2 測定方法

4.2.1 スピンプンピング測定方法

この節ではゲート電圧を印加した状態で行うスピンプンピング測定の手法について述べる。本測定用素子は図 4.3 に示されるように $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{Oxide}/\text{Cr}/\text{Au}$ ($\text{Oxide}=\text{SiO}_2, \text{AlO}_x$)の多層膜で構成された矩形状素子に加えて、細線に発生する電圧を測定するために設置される Cu 電極パッドと強磁性体($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$)の FMR を誘起する目的で設置される GSG 導波管により構成される。また Cu 電極パッドと導波管間は短絡を避けるためウェーブガイド直下に絶縁層が形成されている。

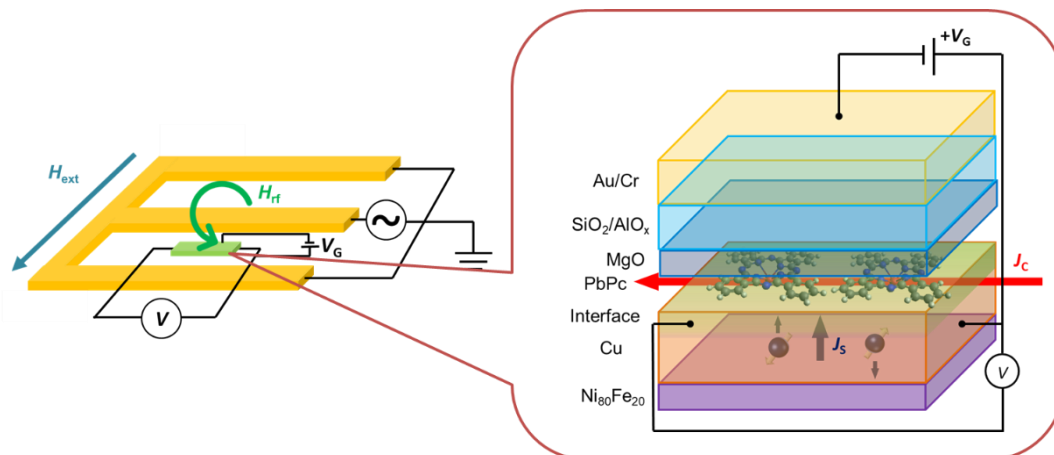


図 4.3：スピンプンピング測定セットアップと PbPc/Cu 界面での逆 Edelstein 効果の概念図。

以下に測定手順を示す。まず上部ゲート電極-下部ゲート電極間に電圧を印加した。続いて、導波管に交流発生器を接続し 7.5~14.0 GHz、振幅 15.5~22.5 dBm の大きさの高周波電流を印加した。この時、導波路に流れる高周波電流により発生した交流磁界は PbPc/Cu 界面に対して垂直となるため、外部から PbPc/Cu 界面面内方向に静磁界を印加することで $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ の FMR を誘起することができる。誘起された FMR はスピンプンピングにより Cu 層及び PbPc/Cu 界面にスピン流を注入する。PbPc/Cu 界面に注入されたスピン流はその後、逆 Edelstein 効果により電流に変換されるため矩形状試料には起電力が生じ、本研究においてはこの起電力を測定した。すべての測定を室温で行った。

4.2.2 測定系の構成

図 4.4 にゲート電圧を印加した状態で行うスピンプンピング測定に用いた装置の構成を示す。測定用の素子はプローバータ上に固定し、ピコプローブ(GGB 社、G-S-G 探針)を用いて、矩形素子と接続されている電極パッドと導波路をそれぞれロックインアンプ(NF 社、LI5645)とシグナルジェネレーター(KEYSIGHT 社、N5173B)に繋いだ。さらに、ファンクションジェネレーター(NF 社、WF1946)から 173 Hz の低周波数の信号を出し、ロックインアンプ及びシグナルジェネレーターに参照信号として入力した。これにより実際に導波路に入力される信号はギガヘルツ帯の高周波信号に低周波信号を掛け合わせたものとなる。また、ロックインアンプでは低周波信号と等しい周波数成分のみが直流として検出されるので、低周波信号と異なる周波数をもつノイズを低減させることができる。さらに上部ゲート電極パッドはプローブ(Signatone 社、SP-10RT RIGHT)を用いてソースメータ(Keithley 社、2400C)に繋げ、上部ゲート電極-下部ゲート電極間に直流電圧をかけながら、ゲート絶縁層を流れるリーク電流を測定できるようにした。また、素子に印加する直流磁界は電磁石によって制御され、磁極が素子の周囲を回転できる構成となっているため界面面内方向へは任意に磁界を掃引できるようになっている。

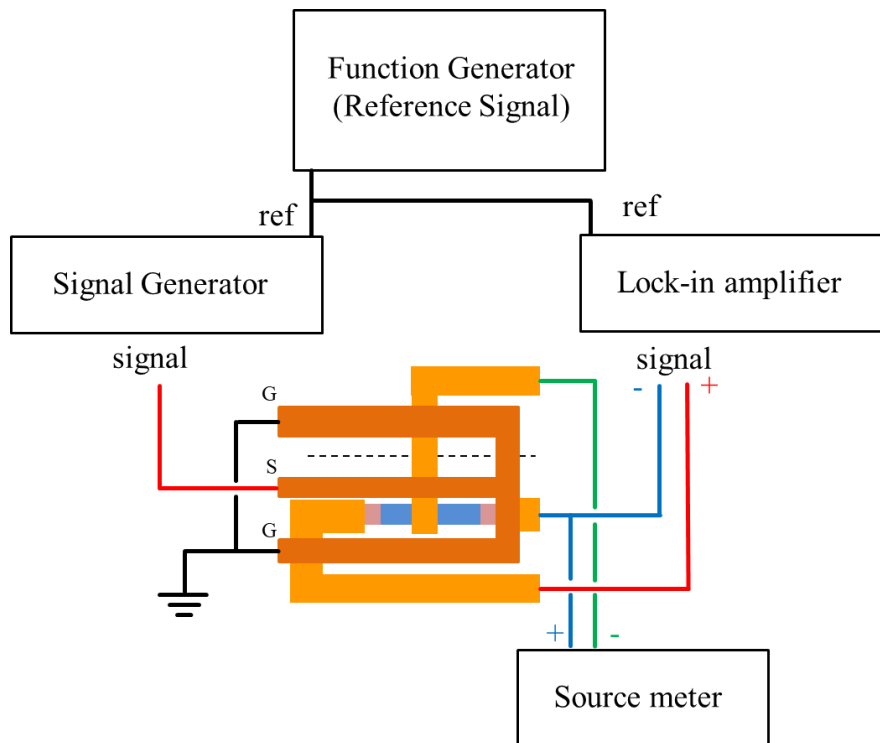


図 4.4 : ゲート電圧印加スピンプンピング素子の測定系の構成.

第 5 章

実験結果と考察

5.1 実験結果

本節ではスピンプンピングによるスピン流の注入と逆 Edelstein 効果による起電圧の測定結果について述べていく。測定に用いた素子構造は 4 章で述べたゲート電極を付加したスピンプンピング素子と同一の構造である。測定配置の模式図を図 5.1 に示す。 θ は面内磁界の方向と素子の電圧検出方向のなす角を表している。

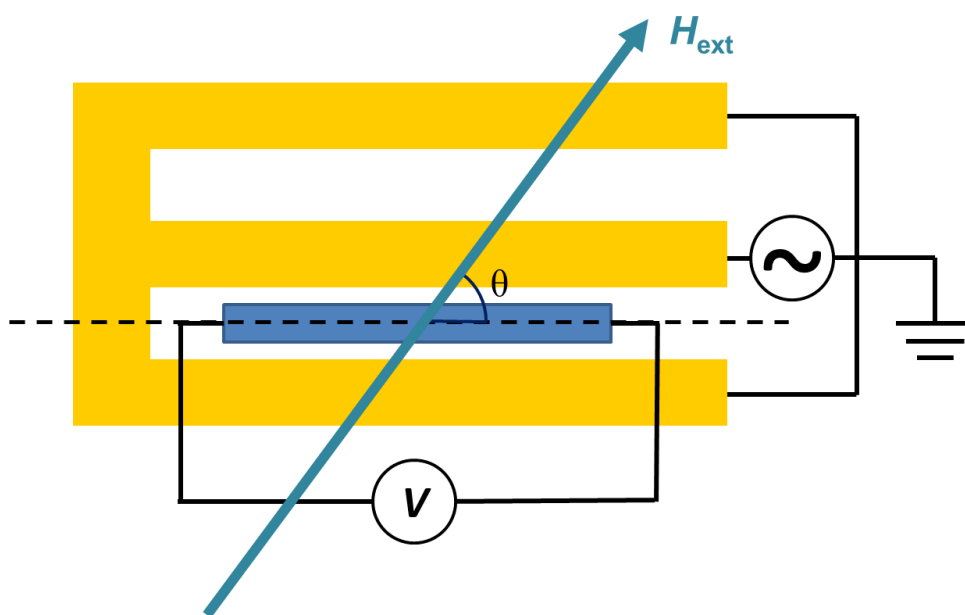


図 5.1：測定配置と外部磁界角度 θ .

5.1.1 スピンプンピング信号

本研究では、まずゲート絶縁層及びゲート電極が付加された試料においても先行研究[18], [19]の結果を再現するかを $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5\text{ }\mu\text{m}$ ・長さ $20\text{ }\mu\text{m}$)、 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8\text{ nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5\text{ }\mu\text{m}$ ・長さ $15\text{ }\mu\text{m}$)、 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{H}_2\text{Pc}/\text{MgO}/\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{Au}$

(幅 $5\ \mu\text{m}$ ・長さ $15\ \mu\text{m}$)の膜構成の素子を用いて確かめた。スピンプンピング測定は、ゲート電圧は $0\ \text{V}$ 、外部磁界角度を 90° に設定し、 $9.0\ \text{GHz}$ 、振幅 $20.0\ \text{dBm}$ の大きさの高周波電流を印加して行った。検出された信号を図 5.2 に示す。

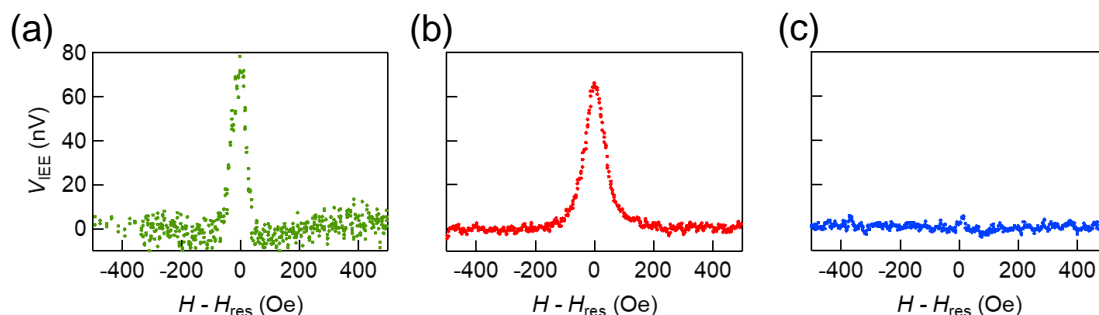


図 5.2：各膜構成で検出された信号 (a) $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{Au}$ (b) $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8\ \text{nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (c) $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{H}_2\text{Pc}/\text{MgO}/\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{Au}$

PbPc/Cu 界面を含む素子においてはピークを持つ信号が出ていることが確認できる。またそれぞれの素子において、二端子測定により測定した素子抵抗はそれぞれ $56.2\ \Omega$ 、 $52.4\ \Omega$ 、 $57.6\ \Omega$ であった。

得られた信号はスピンプンピングによる信号であると推察される。これを調べるため、次に、交流磁界の周波数とスピンプンピング測定により出力された信号のピークでの磁界(共鳴磁界 H_{res})の関係から、強磁性層の飽和磁化を調べた。図 5.3 は $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8\ \text{nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5\ \mu\text{m}$ ・長さ $15\ \mu\text{m}$)の試料を用い、ゲート電圧は $0\ \text{V}$ 、外部磁界角度を 45° に設定し、振幅 $22.5\ \text{dBm}$ の大きさの高周波電流を印加したスピンプンピング測定の結果である。

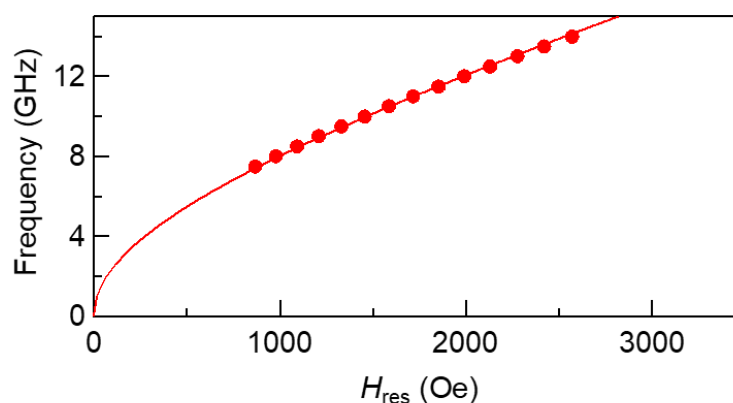


図 5.3： $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8\ \text{nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5\ \mu\text{m}$ ・長さ $15\ \mu\text{m}$)の試料における入力 rf 周波数と共鳴磁界 H_{res} の関係

図 5.3 を式(2.3.2)によりフィッティングすることにより強磁性層の飽和磁化を調べることができる。同試料での強磁性層の飽和磁化 $\mu_0 M_s$ は $0.645\ [\text{T}]$ であることがわかった。この値は $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ の飽和磁化として報告されている値 $0.75\ [\text{T}][32]$ より小さいが、これは不純物や組成比の違いな

どによる影響であると考えられ、本研究では $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 層が FMR に寄与していると考えられる。また、共鳴磁界 H_{res} においてスピンプンピングによって他の層にスピン流が注入されたと考えられ、図 5.2 において PbPc/Cu 界面をもつ試料でのみ出力信号が確認されたことから、この信号は PbPc/Cu 界面での逆エデルシュタイン効果によりスピン流が電流に変換されたものであると考えられる。

スピンプンピングにより得られる信号は強磁性共鳴磁界 H_{res} に対して対称な成分と反対称な成分をもち、以下の 5.1 式でフィッティングできることが知られている[37]。

$$V(H) = V_{\text{Sym}} \frac{\Delta H^2}{(H - H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2} + V_{\text{Asym}} \frac{(H - H_{\text{res}})\Delta H}{(H - H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2} + \text{Const.} \quad (5.1)$$

ここで $V(H)$ は磁界強度の関数として得られるスピンプンピング信号(電圧)であり、 ΔH は強磁性共鳴線幅(Half Width at Half Maximum: HWHM)を表す。また、外部磁界角度 90° の場合には逆 Edelstein 効果による信号(V_{IEE})は対称な信号として現れる[30]。このため、 V_{IEE} を素子抵抗で除することにより、逆 Edelstein 効果によりスピン流から変換された電流 I_{IEE} を見積もることができる。その結果、PbPc/Cu 界面を持つそれぞれの素子における I_{IEE} は 1.4 nA、1.2 nA と見積もられた。この値は先行研究で PbPc が 1 ML ついている場合の PbPc/Cu 界面で得られた I_{IEE} (~15 nA) の約 1/10 であることがわかった。 I_{IEE} は素子の長さに比例することが知られている。本研究での素子長さは 20 μm 及び 15 μm であり、先行研究の場合には素子長さは 200 μm であるため、先行研究と本研究において得られた I_{IEE} の大きさは定量的に一致することが確かめられた。これにより本研究では、先行研究と同質の PbPc/Cu 界面が作製されたことが確かめられた。

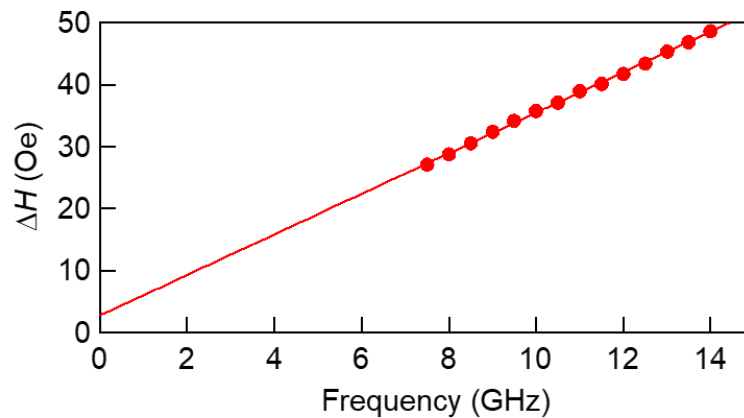


図 5.4 : $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8 \text{ nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 5 μm ・ 長さ 15 μm) の試料におけるスピンプンピングによる信号の半値幅 ΔH の周波数依存性

界面に注入されたスピン流は飽和磁化、ギルバート緩和定数を求めることで算出することができる。ギルバート緩和定数は、実験的には周波数を変化させてスピンプンピング測定を行い、半値幅 ΔH の周波数依存性を式(2.3.3)によりフィッティングすることで求めることができる。図 5.4 は $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8\text{nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 5 μm ・ 長さ 15 μm) の試料を用いてゲート電圧は 0 V、外部磁界角度を 45° に設定し、振幅 22.5 dBm の大きさの高周波電流を印加した場合での半値幅 Δ

H の周波数依存性である。ギルバート緩和定数、注入されたスピンの流に対する議論は 5.1.7 節で行う。

5.1.2 スピンポンピング信号の面内磁界角度依存性

次に磁界方向に対するスピンポンピングによる信号の角度依存性を調べることで、本実験で作製した素子において実際にどのような効果が電圧測定に寄与しているのかを調べた。4.2 節で述べたように、直流の外部磁界を印加するための磁極は面内方向に 180° 回転させることができ、それぞれの角度で正磁界及び負磁界を掃引することができるので面内の任意の角度について磁界の掃引を行うことができる構造になっている。

スピンポンピング測定はゲート電圧 0 V で 9.0 GHz 、振幅 20.0 dBm の大きさの高周波電流を印加して面内磁界角度を 15° 毎に面内磁界を掃引することで行われた。

図 5.5 は得られた結果を式(5.1)によりフィッティングした際の V_{Sym} と V_{Asym} を表している。さらに図 5.5 には後述の式(5.2)により V_{Sym} 、 V_{Asym} をフィッティングした結果を実線として示している。

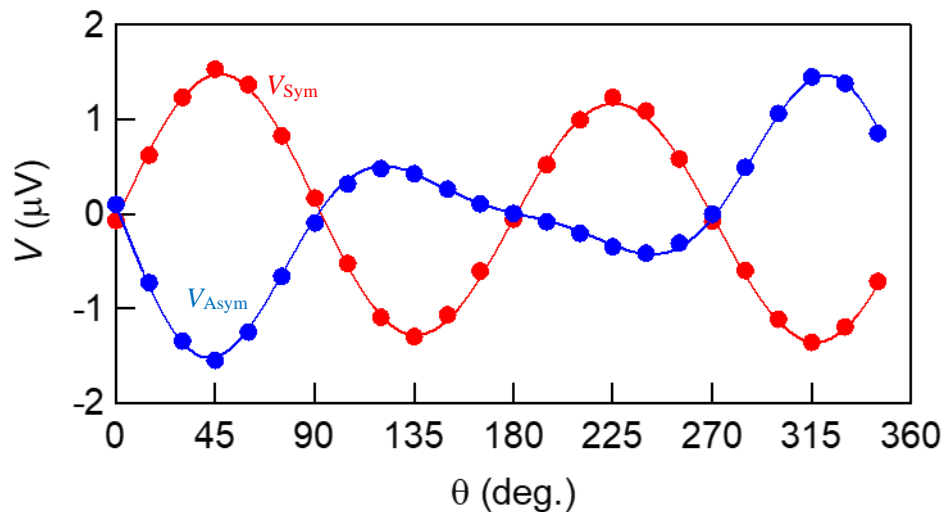


図 5.5：スピンポンピング信号を式(5.1)を用いてフィッティングした場合に得られる信号の(赤)対称成分 V_{Sym} 、(青)反対称成分 V_{Asym} の面内磁界角度 θ 依存性。実線は式(5.2)によるフィッティング結果を表している。

前述のように逆 Edelstein 効果による電圧 V_{IEE} は共鳴磁界に対し対称な電圧 V_{sym} として出力され、また、界面面直に注入されたスピンの流の偏極方向電圧検出方向との外積に依存する。このため V_{IEE} は $\sin\theta$ に比例することが期待されるが、得られた V_{sym} の角度依存性は $\sin\theta$ とは異なっており、逆 Edelstein 効果以外の効果が V_{sym} に重畳して出力されていると考えられる。本測定の配置において逆 Edelstein 効果のほかに生じうる効果としてスピン整流効果があげられる。この効果は FMR による強磁性体の運動と強磁性体の異方性磁気抵抗効果に起因し、 $\sin 2\theta$ に比例して検出電圧に寄与する。また、スピン整流効果は共鳴磁界に対し反対称な電圧へも $\sin 2\theta$ に比例してすること

が知られている[34][37]。これらのことからスピンプンピング測定により得られるスピンプンピング信号の対称成分、反対称成分の大きさの面内磁界角度依存性は以下の式で表すことができる。

$$\begin{aligned} V_{Sym}(\theta) &= V_{IEE} \sin\theta + (a_0 + a_1 \sin(\theta + \delta)) \sin 2\theta \\ V_{Asym}(\theta) &= (b_0 + b_1 \sin(\theta + \delta)) \sin 2\theta \end{aligned} \quad (5.2)$$

この式より、 $\theta = 90^\circ$ 、 270° ではスピンプンピング効果の対称成分への影響はなくなることがわかる。また、他の試料についてもスピンプンピング素子の構造が同じであるために同様の外部磁界角度依存性が保たれると考えられる。このため、本研究においては、特に言及しない限り外部磁界角度 θ を 90° として測定を行い、得られた信号の対称成分 V_{Sym} を V_{IEE} として表示した。

5.1.3 スピンプンピング信号の印加 rf 電力依存性

次にスピンプンピング信号の印加 rf 電力依存性について調べた。スピンプンピング測定はゲート電圧 0 V で、9.0 GHz の高周波電流を印加することで行われた。図 5.6 に $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8\text{nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5\text{ }\mu\text{m}$ ・長さ $15\text{ }\mu\text{m}$) の膜構成の試料のスピンプンピング測定の結果を示す。

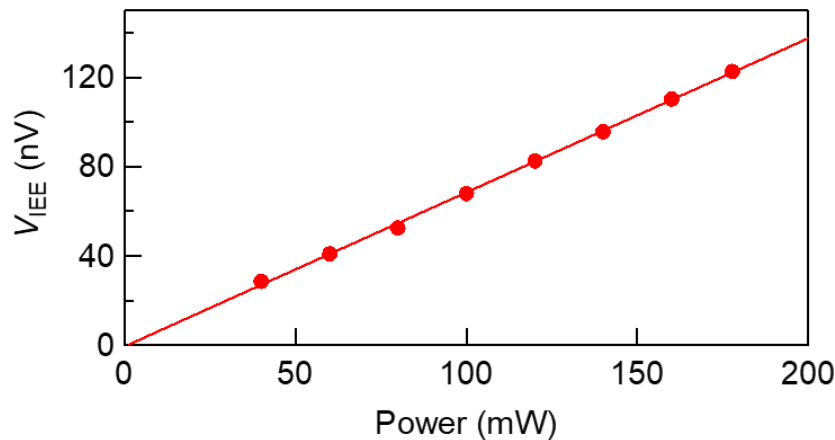


図 5.6：逆 Edelstein 効果に起因するスピンプンピング信号の印加 rf 電力依存性。

測定したすべての電力に対して、 V_{IEE} が線形に変化していることがわかる。Tserkovnyak 氏によるスピンプンピングの理論モデルでは、スピンプンピング信号は印加 rf 電力に比例することが予測されており、本実験の結果と定性的に一致した。他の試料についてもスピンプンピング素子の構造が同じであるために同様の線形性が保たれると考えられる。これより、以下すべての測定は線形応答性の確かめられた 178 mW(22.5 dBm)にて行っている。

5.1.4 ゲート絶縁層におけるリーク電流-ゲート電圧応答

次にゲート絶縁層におけるリーク電流-ゲート電圧(I_{Leak} - V_{Gate})応答を調べた。図 5.7 に $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8\text{ nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5\text{ }\mu\text{m}$ ・長さ $15\text{ }\mu\text{m}$) の試料での実験結果を示す。 I_{Leak} - V_{Gate} 曲線は、上部電極ゲート電極-下部ゲート電極間に電圧をかけ、両ゲート電極間に流れるリ

ーク電流を測定することで求めた。また多層膜が酸化還元反応により変化する可能性があるため、 $0 \rightarrow -V_G \rightarrow V_G \rightarrow 0$ [V]となるようにループをとった。電圧は 0.04 sec 毎に 0.01 V 上げ、各電圧に対してリーク電流を測定した。図 5.7 より、ゲート電圧印加とともにリーク電流が流れることが明らかとなり非オーミックな振る舞いを示すことがわかった。この時、絶縁層における抵抗を計算すると $\sim 1.7 \times 10^7 \Omega$ であったことから、良好な絶縁層が形成されたと考えられる。測定に用いたリード線の抵抗及び接触抵抗は数 Ω 程度であるため、電圧降下は主にゲート絶縁層で発生していると考えられる。このため、同試料を用いると PbPc/Cu 界面にゲート電界を印加できることが明らかとなった。以降の議論において特に言及しない限り、同試料を用いてゲート電圧依存性の実験を行った。

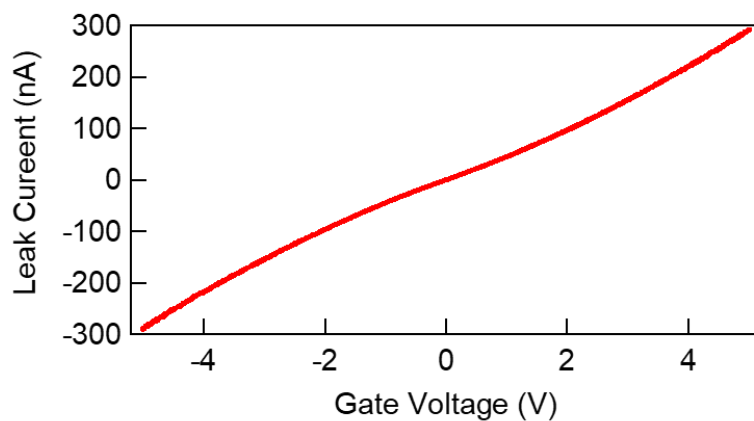


図 5.7 : $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8 \text{ nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5 \mu\text{m}$ ・ 長さ $15 \mu\text{m}$) の試料における $I_{\text{Leak}}-V_{\text{Gate}}$ 曲線

5.1.5 素子抵抗のゲート電圧依存性

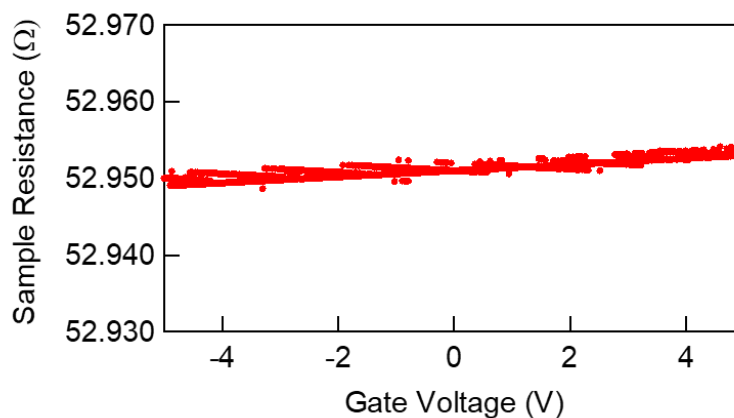


図 5.8 : $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8 \text{ nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5 \mu\text{m}$ ・ 長さ $15 \mu\text{m}$) の試料における素子抵抗のゲート電圧依存性

次にゲート電圧印加による素子抵抗の変化を調べた。図 5.8 にその結果を示す。素子の抵抗値は上部電極ゲート電極-下部ゲート電極間に電圧をかけた状態で測定した。前節での $I_{\text{Leak}}-V_{\text{Gate}}$ 測

定同様、多層膜が酸化還元反応により変化する可能性があるため、 $0 \rightarrow -V_G \rightarrow V_G \rightarrow 0$ [V]となるようにループをとり、電圧は 0.04 sec 毎に 0.01 V 上げ、各電圧に対するリーク電流を測定した。測定誤差は 0.005Ω であった。図 5.8 によりゲート電圧により抵抗はほとんど変化しないことが確かめられた

5.1.6 スピンポンピング信号のゲート電圧依存性

次にスピンポンピング信号のゲート電圧依存性について調べた。上部電極ゲート電極-下部ゲート電極間に電圧をかけることで PbPc/Cu 界面にゲート電界を印加したままスピンポンピング測定を行った。図 5.9 にスピンポンピング測定の結果を示す。なおスピンポンピング測定は、9.0 GHz の高周波電流を印加して行った。

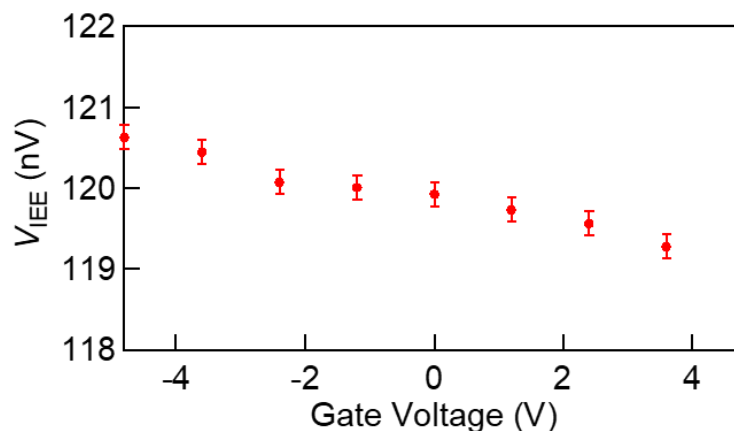


図 5.9 : $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8 \text{ nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5 \mu\text{m}$ ・ 長さ $15 \mu\text{m}$) の試料における逆 Edelstein 効果に起因するスピンポンピング信号のゲート電圧依存性

図の各点は、同じゲート電圧に対して 18 回スピンポンピング測定し、得られた各スピンポンピング信号を、式(5.1)によりフィッティングした後それぞれについて V_{IEE} を算出、その平均値を表したものである。測定の順序については熱の効果や酸化還元反応によるゲート絶縁層の変質の効果をなくすため、ゲート電圧に対してループをとった。(1 ループを 0 V、1.2 V、2.4 V、3.6 V、4.8 V、3.6 V、2.4 V、1.2 V、0 V、-1.2 V、-2.4 V、-3.6 V、-4.8 V、-3.6 V、-2.4 V、-1.2 V の順番でとり、合計 9 ループ分測定した)

図 5.9 により PbPc/Cu 界面での逆 Edelstein 効果による電圧 V_{IEE} がゲート電界により変調されることがわかる。その理由については 5.2 節で考察する。

5.1.7 ギルバート緩和定数・PbPc/Cu 界面に注入されたスピン流

次にギルバート緩和定数のゲート電圧依存性をとった。外部磁界角度をスピン整流効果による出力電圧が最大になる 45° に設定し、スピンプンピング測定を行った結果を図 5.10 に示す。測定の順序については熱の効果や酸化還元反応によるゲート絶縁層の変質の効果をなくするため、各周波数でゲート電圧に対しループをとりそれぞれのゲート電圧での半値幅を求めた(1 ループを 0 V、-4.8 V、0 V、4.8 V として 1 ループ分とった。また、各電圧での値を平均して表示)。図 5.9 より、同試料ではギルバート緩和定数がゲート電圧に依存しないことがわかった。同試料についてギルバート緩和定数の平均をとると $0.00918(\pm 3)$ となった。

参照試料として $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{H}_2\text{Pc}/\text{MgO}/\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5\ \mu\text{m}$ ・長さ $15\ \mu\text{m}$) の試料についても同様にギルバート緩和定数を見積もると値は $0.00920(\pm 9)$ となった。この値は前述の試料と誤差の範囲で一致している。

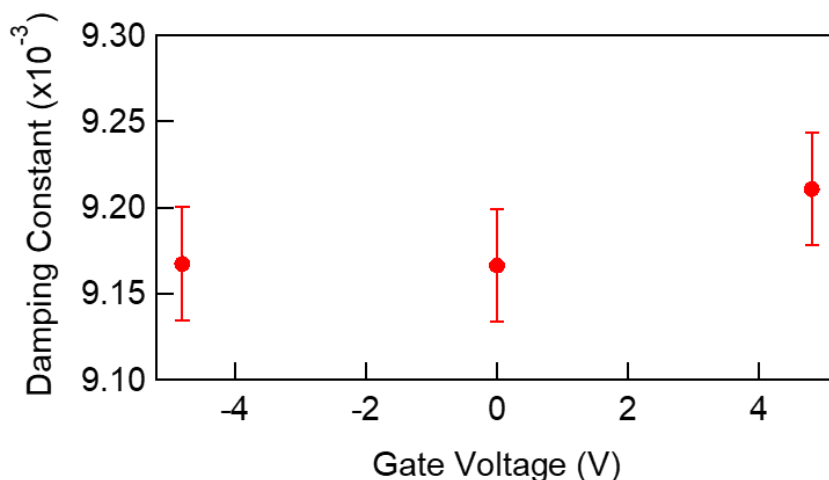


図 5.10 : $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8\ \text{nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5\ \mu\text{m}$ ・長さ $15\ \mu\text{m}$) の試料におけるギルバート緩和定数のゲート電圧依存性

ギルバート緩和定数を求めることができたので、次に、式(2.3.4)及び式(2.3.5)を用いて PbPc/Cu 界面に注入されたスピン流の大きさを見積もった。その結果、界面に注入されたスピン流の大きさは、 $9.73 \pm (34.8) \times 10^6\ \text{A}/\text{m}^2$ となった。誤差の大きさは、ゲート電界依存性を測定した試料と参照試料との間でギルバート緩和定数が誤差の範囲内で一致していることに起因する。スピン流の大きさの誤差が大きかったため、本研究において逆 Edelstein 変換係数を用いたゲート電界効果の評価は行わずに、逆エデルシュタイン効果による出力電流値を用いてスピン流・電流変換におけるゲート電界依存性の評価を行った。

5.2 考察

スピンプンピング信号のゲート電界依存性

この節では 5.1.6 節で得られたスピンプンピング信号のゲート電圧依存性の由来について考察する。

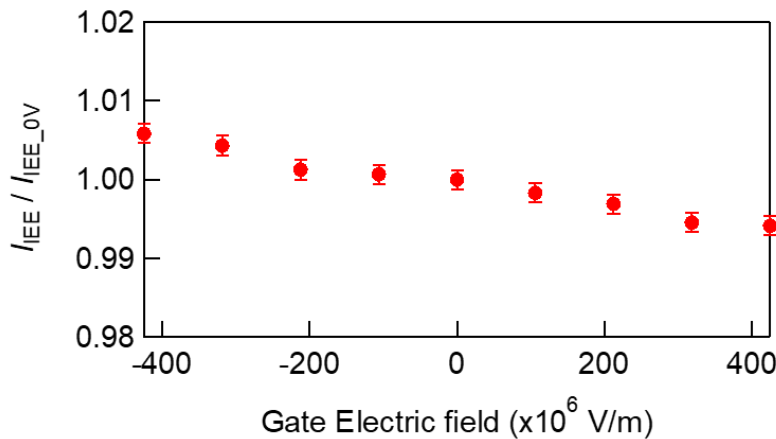


図 5.11 : $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{PbPc}/\text{MgO}/\text{AlO}_x(8\text{nm})/\text{Cr}/\text{Au}$ (幅 $5\mu\text{m}$ ・長さ $15\mu\text{m}$) の試料における逆 Edelstein 効果に起因するスピンプンピング信号のゲート電界依存性。縦軸は逆 Edelstein 効果による出力電流の 0V からの変化率を表している。

図 5.11 は、図 5.8 の横軸の電圧を MgO 層にかかる電界に変換し、縦軸をゲート電界による I_{IEE} の変化率に直したものである。 MgO 層に印加された電界は、試料を直列接続されたコンデンサーである考え、絶縁層である MgO と AlO_x の比誘電率をそれぞれ 9.9、8.5 として計算した [38],[38]。なお縦軸に示す値は、測定された V_{IEE} を試料抵抗で除することで逆 Edelstein 効果による電流 I_{IEE} を求め、さらに各電界での I_{IEE} の値をゲート電圧無印加時での出力電流 I_{IEE_0V} で除することにより、ゲート電界による I_{IEE} の変化率としたものである。

図 5.11 においても図 5.9 同様、エラーバーの範囲外でゲート電界による出力値の変化が見られていることからスピンプンピング信号のゲート電界効果による変調は試料抵抗の変化によるものではないことがわかった。また、スピンプンピング測定において電圧の検出にロックインアンプを用いているため、ゲート絶縁層を流れるリーク電流は直接スピンプンピング信号に重畳することはないと考えられる。

他に考えられる要因としてゲート電界による Rashba パラメーターの変調が上げられる。Oguchi らのグループによる Rashba パラメーターの計算では、原子核近傍(0.05 nm 以内)における電界と電荷密度分布が Rashba パラメーターに寄与することが報告されている。本実験の場合にはゲート電界による分子変形を通して Pb 付近の電荷密度分布が変化し、結果として Rashba パラメーターが変化したと考えられる。 $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Cu}$ 界面ではスピン流・電流変換は観測されなかったことから PbPc/Cu 界面でのスピン流・電流変換に寄与しているのは PbPb 中の Pb 原子であると考えられる。

いま、図 5.12 のようにゲート電界により Pb 原子の位置のみが変化し Cu-Pb 原子間の電荷分布は影響を受けない状況を考える。この時、z 軸に対して負方向に電界をかけると、Pb は Cu 側に移動する(図 5.12(b))。そのような状況では Pb と表面電子の電荷密度分布の相対位置が近くなり表面電子はより大きな電界感ることとなり、その結果 Rashba パラメーターは大きくなると予想される。また、z 軸に対して正方向に電界をかけると、Pb は Cu から遠ざかるように移動する(図 5.12(c))。そのような状況では Pb と表面電子の電荷密度分布の相対位置が遠くなり表面電子はより小さな電界を感じる事となり、Rashba パラメーターは小さくなると予想される。本実験で得られたスピンプンピング信号のゲート電圧依存性はゲート電圧の印加により上記のモデルと同様の変化を見せていることから、スピンプンピング信号のゲート電圧依存性はゲート電界による分子変形の影響によるものと考えられる。

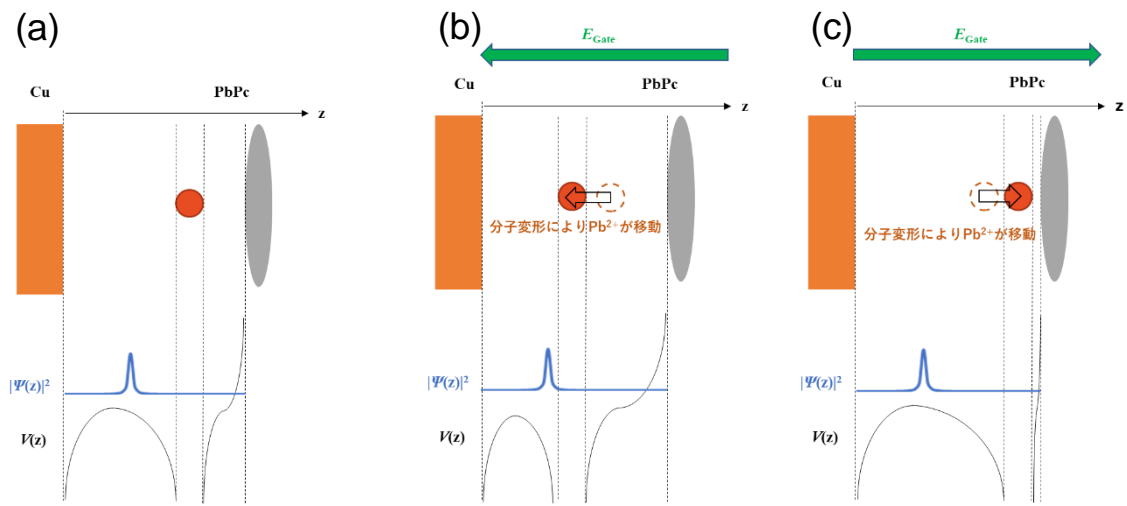


図 5.12 : PbPc/Cu における電荷密度分布と電子が感じるポテンシャルエネルギーの概念図.(a)ゲート電界なし(b)ゲート電界を z 軸に対して負方向(c)ゲート電界 z 軸に対して正方向に印加

$$\alpha_R \propto \int \frac{\partial V}{\partial z} |\psi_{k_{\parallel}}|^2 dr$$

第 6 章

総括と今後の展望

近年、スピントロニクス分野において、多様な機能を持つ分子の利用は注目を集めているが、分子を用いた系におけるスピン流・電流変換についてはいまだに報告が少なく未発達な部分も多い。また界面系においてスピン流・電流変換を電界によって制御する研究も少ない。本論文では電界による PbPc/Cu 界面でのスピン流・電流変換の変調にはじめて成功した。

本論文において確認された電界による PbPc/Cu 界面でのスピン流・電流変換の変調は分子変形に伴う Pb-Cu 層間距離の変化に由来すると考えられる。本研究により PbPc 中の Pb と Cu 界面の距離と Pb のクーロンポテンシャルがスピン流・電流変換に重要であると推察されるため、分子として PbPc よりも極性の大きな分子を用いると、より大きなスピン流・電流変換効率を達成できると期待される。また、より柔軟性のある分子を用いることで電界に対する応答もより大きくなると推察される。このように分子/金属界面では分子が持つ電気双極子や柔軟性等の分子特有の性質を利用して、スピン流・電流変換に新たな機能性を付与することができるとわかった。

謝辞

本修士論文は筆者が多くの方のご協力を賜り、東京大学新領域創成科学研究科・大谷研究室において行った研究をまとめたものです。

本研究を修めるにあたり、適切なご指導及びご助言を頂きました東京大学物性研究所教授 大谷義近先生に心より感謝いたします。試料作製から測定までを研究室で行える大変恵まれた研究環境、学会発表などの貴重な機会を頂きました。また、さまざまなことを研究生生活の中で学ばせていただきました。

東京大学大谷研究室助教である一色弘成氏には、分子/金属界面における電子状態など実験の方向性をはじめ実験機器の取り扱い等の点においてご指導いただきました。また、本修士論文の執筆及び学会での発表等における資料の修正においてご協力を賜りました。誠にありがとうございました。

理化学研究所研究員の近藤浩太様には、一色氏同様に実験機器等の取り扱い実験スケジュールの管理、学会での発表資料の修正などにご協力いただいただけでなく、素子構造や実験結果に対するディスカッションをさせていただきました。心より感謝申し上げます。

大谷研究室の卒業生である瀧澤さんは分子金属界面でのスピン流・電流変換現象について丁寧に教えてくださりました。ポスドクである水野さんはゲート電界の実験について基礎的な情報について教えていただきました。また、本修士論文の修正においてご協力を賜りました。先輩である松本さんは基礎的な装置の扱い方・解析の仕方などの点において大変お世話になりました。測定や解析の自動化に関して貴重なデータを提供していただくなど、効率的に実験を進めていくテクニックを学ばせていただきました。また生活面においても多分にアドバイスをいただきました。同期生の小林さんには会合などでの幹事を代わっていただくなど研究生生活面において莫大なサポートをしていただきました。後輩の明星君には中国での習慣などについて話を教えてもらい楽しませていただきました。また私が引き受けていた雑事を引き継いでいただきました。

東京大学物性研究所 秘書 金田洋子様、理化学研究所 秘書 石鍋道子様には日々の研究活動を始め、様々なサポートをして頂きました。心より感謝申し上げます

東京大学物性研究所 准教授 三輪 真嗣先生には試料作製に関して蒸着や素子構造について細かくご相談に乗っていただいたことをはじめとして実験装置をお貸ししていただくなど大変お世話になりました。さらに測定方法や実験結果の解析法に関するご助言を賜りました。心より感謝申し上げます。

東京大学物性研究所 三輪研究室 元所属の河辺健志様には分子を蒸着する際のテクニックや高真空装置の扱い方など多くの点でご協力をいただきました。また学生の安藤遼哉君、辻川貴也君には試料作製の際に実験の補助をしていただくなどのご協力をしていただきました。

理化学研究所 創発物性科学研究支援チームの中臣礼子様、四方山和彦様、研究支援パートタイマー 皆藤真智恵様は微細加工技術や成膜装置の操作法を教えてください、またクリーンルーム全般においてお世話になりました。心より感謝申し上げます。

また、簡素ではありますが、理化学研究所 特別研究員 Bivas Rana 様、Junyeon Kim 様、Jorge Puebla 様、横内智行様、東京大学物性研究所 学生の朱 政様、許 明然様、ユンヨン ファン君をはじめ本研究にかかわったすべての方々に心より感謝致します。

最後に末筆ではありますが、日々の研究生活を陰ながら支えてくれた家族に感謝します。

引用文献

- [1] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, and H. Yl, “Design of Ion-Implanted MOSFET ’ s with Very Small PhYsical Dimensions,” pp. 38–50, 2007.
- [2] M. N. Baibich *et al.*, “Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, 1988.
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828–4830, 1989.
- [4] T. Miyazaki and N. Tezuka, “Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 139, no. 3, pp. 94–97, 1995.
- [5] L. Berger, “ $\vec{I} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{I}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 13, pp. 9353–9358, 1996.
- [6] J. C. Slonczewski, “Current-driven excitation of magnetic multilayers,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 159, no. 1–2, 1996.
- [7] O. V. Prokopenko, G. A. Melkov, V. S. Tiberkevich, and A. N. Slavin, “Spin-torque microwave detectors: Fundamentals and applications,” *Proc. - 2013 Int. Kharkov Symp. Phys. Eng. Microwaves, Millim. Submillim. Waves, MSMW 2013*, pp. 34–39, 2013.
- [8] A. W. Rushforth, “Domain wall motion driven by spin Hall effect - Tuning with in-plane magnetic anisotropy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 16, 2014.
- [9] D. Apalkov *et al.*, “Spin-transfer torque magnetic random access memory (STT-MRAM),” *ACM J. Emerg. Technol. Comput. Syst.*, vol. 9, no. 2, pp. 1–35, 2013.
- [10] Y. Otani, M. Shiraishi, A. Oiwa, E. Saitoh, and S. Murakami, “Spin conversion on the nanoscale,” *Nat. Phys.*, vol. 13, no. 9, pp. 829–832, 2017.
- [11] K. Uchida *et al.*, “Generation of spin currents by surface plasmon resonance,” *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–8, 2015.
- [12] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny, and J. Shi, “Giant magnetoresistance in organic spin-valves,” *Nature*, vol. 427, no. 6977, pp. 821–824, 2004.
- [13] S. Schmaus *et al.*, “Giant magnetoresistance through a single molecule,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 185–189, 2011.
- [14] L. Pilia, M. Serri, M. M. Matsushita, K. Awaga, S. Heutz, and N. Robertson, “Giant magnetoresistance in a molecular thin film as an intrinsic property,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 16, pp. 2383–2388, 2014.

- [15] S. Sanvito, “Molecular spintronics: The rise of spinterface science,” *Nat. Phys.*, vol. 6, no. 8, pp. 562–564, 2010.
- [16] Z. Xie, T. Z. Markus, S. R. Cohen, Z. Vager, R. Gutierrez, and R. Naaman, “Spin specific electron conduction through DNA oligomers,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4652–4655, 2011.
- [17] R. Naaman and D. H. Waldeck, “Spintronics and Chirality: Spin Selectivity in Electron Transport Through Chiral Molecules,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 66, no. 1, pp. 263–281, 2015.
- [18] S. Takizawa *et al.*, “Spin Relaxation Enhanced by Decorating Cu Surfaces with Lead (II) Phthalocyanine Molecules,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 54, no. 11, pp. 1–4, 2018.
- [19] H. Isshiki *et al.*, “Realization of Spin-dependent Functionality by Covering a Metal Surface with a Single Layer of Molecules,” *Nano Lett.*, vol. 19, no. 10, pp. 7119–7123, 2019.
- [20] M. Cinchetti, V. A. Dediu, and L. E. Hueso, “Activating the molecular spinterface,” *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 507–515, 2017.
- [21] C. Magén *et al.*, “Spin-to-charge conversion using Rashba coupling at the interface between non-magnetic materials,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, 2013.
- [22] N. Hamamoto, H. Sonoda, M. Sumimoto, K. Hori, and H. Fujimoto, “Theoretical study on crystal polymorphism and electronic structure of lead(II) phthalocyanine using model dimers,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 14, pp. 8646–8653, 2017.
- [23] Y. A. Bychkov and E. I. Rashba, “Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy,” *JETP Letters*, vol. 39, pp. 78–81, 1984.
- [24] M. Muntwiler *et al.*, “Spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy study of the Au(1 1 1) Shockley surface state,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 137–140, no. SPEC. ISS., pp. 119–123, 2004.
- [25] A. Takayama, T. Sato, S. Souma, T. Oguchi, and T. Takahashi, “Tunable spin polarization in bismuth ultrathin film on Si(111),” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 1776–1779, 2012.
- [26] H. A. Kramers, “Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux,” *Proc. Amst. Acad.*, vol. 33, pp. 959–972, 1930.
- [27] U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster, “Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces,” *Science (80-.)*, vol. 277, no. 5331, pp. 1480–1482, 1997.
- [28] S. LaShell, B. A. McDougall, and E. Jensen, “Spin splitting of an Au(111) surface state band observed with angle resolved photoelectron spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 16, pp. 3419–3422, 1996.
- [29] M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou, and T. Oguchi, “A first-principles study on the Rashba effect in surface systems,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 6, 2009.

- [30] E. Lesne *et al.*, “Highly efficient and tunable spin-to-charge conversion through Rashba coupling at oxide interfaces,” *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 12, pp. 1261–1266, 2016.
- [31] H. Nakayama, T. Yamamoto, H. An, K. Tsuda, Y. Einaga, and K. Ando, “Molecular engineering of Rashba spin-charge converter,” *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 3, pp. 1–8, 2018.
- [32] K. Ando *et al.*, “Inverse spin-Hall effect induced by spin pumping in metallic system,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 10, 2011.
- [33] S. Gupta, R. Medwal, D. Kodama, K. Kondou, Y. C. Otani, and Y. Fukuma, “Important role of magnetization precession angle measurement in inverse spin Hall effect induced by spin pumping,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 2, 2017.
- [34] M. Harder, Y. Gui, and C. M. Hu, “Electrical detection of magnetization dynamics via spin rectification effects,” *Phys. Rep.*, vol. 661, pp. 1–59, 2016.
- [35] O. Mosendz *et al.*, “Detection and quantification of inverse spin Hall effect from spin pumping in permalloy/normal metal bilayers,” pp. 1–10, 2010.
- [36] J. C. R. Sánchez *et al.*, “Spin-to-charge conversion using Rashba coupling at the interface between non-magnetic materials,” *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–7, 2013.
- [37] G. U. I. Yongsheng, B. A. I. Lihui, and H. U. Canming, “The physics of spin rectification and its application,” vol. 56, no. 1, pp. 124–141, 2013.
- [38] M. A. Subramanian, R. D. Shannon, B. H. T. Chai, M. M. Abraham, and M. C. Wintersgill, “Dielectric constants of BeO, MgO, and CaO using the two-terminal method,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 16, no. 8, pp. 741–746, 1989.
- [38] Jacob H. Masliyah, Subir Bhattacharjee, “Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena” , John Wiley & Sons (2006)

二〇一九年度修士論文

分子・金属界面におけるスピンの流・電流変換のゲート電界効果

中田真史

