

分子スピントロニクス



技術解説

白石 誠 司*

Molecular Spintronics

Key Words : Spintronics, Spin current, Graphene, Molecule

スピントロニクスとは？

電子には電荷と、もう1つスピンという属性があり、このスピン自由度によって物質の磁性が発現することについて読者諸氏は既にご存知と思う。磁性発現の詳細なメカニズムに関しては専門書 [1] に解説を譲るとして、ごく簡単に述べれば図1に示すようにフェルミ準位におけるアップスピンとダウンスピンの状態密度が強磁性材料では異なっているからである。バルクの系としては磁気工学に利用されるこのスピン自由度は、近年のナノテクノロジーの発展やエレクトロニクスとの融合によって急速に発展しているスピントロニクスという新しい研究領域の欠くべからざる主役となっている。

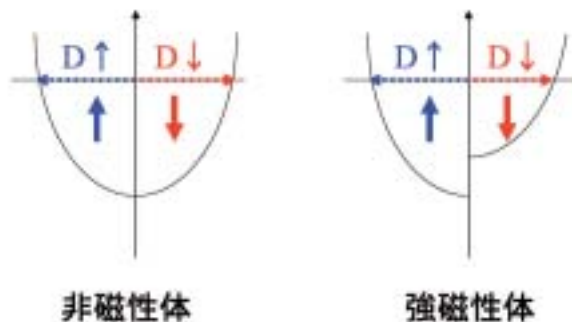


図1 非磁性体（左）と強磁性体（右）の状態密度。強磁性体ではアップスピンとダウンスピンのフェルミ準位での状態密度に差がある。

2007年のノーベル物理学賞がスピントロニクス分野（巨大磁気抵抗効果 [giant magnetoresistance; GMR]）に与えられたことは記憶に新しいが、この効果は図2aに示すように強磁性材料で非磁性材料をサンドイッチした素子において、強磁性材料の有するスピンの向きが平行であるときに抵抗が小さくなり、反平行である場合に抵抗が大きくなる効果を言う。強磁性材料のスピンの向きは外部磁場で制御する。スピンの出し手と受け手の強磁性材料のスピンの向きが平行であれば伝導電子は図2bにあるように散乱を受けずに伝導する。一方、スピンの向きが反平行の場合は伝導を担うスピンの状態密度が2つの強磁性材料間で異なるため、伝導電子は散乱を受け抵抗が高くなる。ここで、強磁性性を有する材料であればコバルトや鉄などの金属材料に限らず、酸

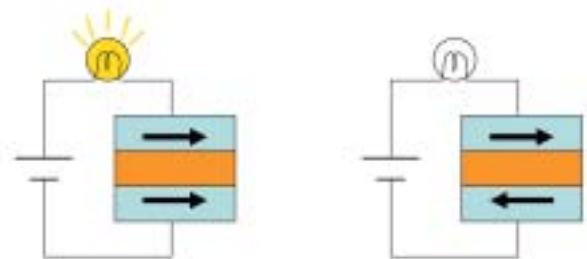


図2a MR効果の概念図。
2つの強磁性材料のスピンの向きが平行なら抵抗は小さくなり、反平行なら抵抗は大きくなる。

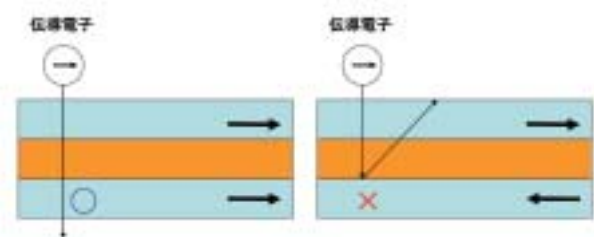


図2b 強磁性材料の磁化配置による伝導スピン散乱の概念図。



* Masashi SHIRAISHI

1968年8月生

京都大学大学院工学研究科修士課程修了
(1993年) 同博士(2003年)現在、大阪大学大学院基礎工学研究科
教授 博士(工学) 固体物理(IV族ス
ピントロニクスなど)

TEL : 06-6850-6330

FAX : 06-6850-6330

E-mail : shiraishi@ee.es.osaka-u.ac.jp

化物 (例えば LaSrMnO) でもこの効果は発現する。非磁性材料のほうはさらに選択肢が広がり、クロムなど磁性を有さない金属はもちろん半導体や分子などでもよく、さらに MgO のような酸化物を使ってバリスティックなスピン依存トンネル伝導を実現すればトンネル磁気抵抗効果 [tunnel magnetoresistance; TMR] を発現させることも可能である [2]。

分子スピントロニクス

ここで上記の非磁性材料部分に分子材料を用いよう、という動きが「分子スピントロニクス」なる研究領域で、特にここ数年注目を集めつつある。金属材料を用いたスピントロニクスは磁気ヘッドや MRAM といったメモリなどへの応用が実施・期待されているが、分子スピントロニクスへの期待はこれとはいささか趣を異としており、分子スピントランジスタや量子計算素子への応用が (未だ道遠し、とはいえ) 待望されている。ここで言うスピントランジスタとは、電界効果型トランジスタの電極部分を強磁性金属に変更して、チャンネルを非磁性材料とした構造を有し、ゲート電圧と電極の磁化の向きという2つのパラメータでスピン伝導を制御する素子を言う。応用ターゲットの違いはひとえに分子が有する機能が金属のそれと異なる点による。

分子材料はご存知のように水素・炭素といった軽元素がそのほとんどの構成要素である。物質にスピンを注入した場合、注入されたスピンは物質のスピン = 軌道 (SO) 相互作用 λ ($\lambda \sim Z^4$, Z は原子番号) によってスピン位相を失うため、これがスピン素子を作製する上で障害となる場合がある。一方、SO 相互作用は物質が軽元素になるほど小さくなるので、分子材料では注入スピンはそのスピン位相を散逸しにくい。この特性を利用したスピントランジスタが所謂「菅原 = 田中型」スピントランジスタ [3] である。これは SO 相互作用を積極的に利用しようとする「Das=Datta 型 [4]」とは異なることに注意してほしい。またスピン位相が散逸しにくいことを利用して長いスピンもつれ (エンタングルメント) 状態を作り、量子力学的な状態を重ね合わせることでそれを量子計算素子に利用することも期待されている。ではどのような分子材料が有望であると考えられているのであろうか? スピンがその位相を失うことをスピン散乱とも言うが、スピン散乱は電子がその方向

を変える電子散乱に対して起こりにくい。即ち電子散乱が生じにくいことが理論的に期待されるナノ炭素材料 (グラフェンやカーボンナノチューブ) を用いれば結果として注入スピンのコヒーレンスは良好に保たれることが容易に考えられる。他の分子でもスピン注入の報告があるが、信頼性や再現性に問題のある報告も多い。後で述べるが伝導度ミスマッチ問題ゆえに分子系へのスピン注入は簡単とは言えず、さらに様々な要因から偽の (spurious な) 信号を錯覚するケースもある。また、バンド伝導していない分子性薄膜においてどの程度スピンコヒーレンスが保たれるのか不明な点も多い。分子スピントロニクス研究を遂行する上ではこのように注意を払わなければならない点があることを強調したい。

分子スピントロニクスの問題点

分子スピントロニクスの歴史は浅く、まだ10年程しか経過していないフレッシュな研究領域である。1999年に多層カーボンナノチューブ (MWNT) を介したスピン依存伝導と磁気抵抗 (MR) 効果が観測されたこと [5] がこの領域の開闢であったが、この報告以降多くの研究者が上記の理由から分子スピントロニクスに夢を抱いて参入するようになり MWNT における追試は比較的早く実現した。筆者が分子スピントロニクス研究をスタートさせた2004年の段階では単層カーボンナノチューブ (SWNT) \(\text{Alq}_3\) など多くの分子でもスピン依存伝導による MR 効果「らしきもの」が観測されていたが、既に重大な問題の萌芽が見られた。それは結果の再現性・信頼性に著しく欠ける報告が大多数であるという問題である。これによって研究領域としてはある意味絶望的状况に陥っていたということもできる。この問題の原因はいろいろと挙げられるが、筆者は研究開始にあたって従来の研究成果の問題点を整理し以下の4点の問題、即ち 抵抗のヒステリシスは本来磁性電極の磁化過程と一致すべきであるがこの一致を確認した例が皆無である、 金属 / 分子界面の大きな接触抵抗に起因するノイズが大きく実験的に観測したとされる MR カーブの再現性に乏しい、 強磁性電極が intrinsic に持つ異方性磁気抵抗 (AMR) 効果とスピン注入による MR 効果の切り分けがなされていない、 MR 効果自体が低温でしか観測できずかつ背景の物理の議論ができない、を解決すること

が分子スピントロニクスにおける混沌とした状況を打破し、この分野を本格的に発展させるキーであると結論した。

分子スピントロニクスの発展に向けて 1 (分子ナノコンポジット)

上記の問題を解決・回避するために筆者がまず導入したのが分子/強磁性ナノ粒子ナノコンポジットである [6-11]。これは例えば C_{60} 、ルブレナ、 Alq_3 などの分子マトリクス中にコバルトナノ粒子を均一に分散させた膜構造を有しているが、この系を用いることで 4.2 K で最大 78%、室温でも 0.3% の MR 効果が発現すること、さらにこれがコバルト粒子の磁化に起因していることを系統的な実験から明らかとした。これは十分な信頼性を有する分子スピン素子における MR 効果の確認という意味では世界初の成果である。しかしながらこの系において問題が 1 つあり、それは分子がトンネル障壁として働いている、即ち分子へのスピン注入の達成には至っていなかったという点である。換言すればスピン依存トンネル伝導 (つまり TMR 効果) が生じていたことになる。分子系におけるこの効果は、磁気抵抗比が理論予想を超えることや分子と強磁性体の界面スピン状態観測など興味深い物理を内包しており今後の発展に興味が集まっている。しかし分子スピントロニクスの面白さの 1 つは分子に注入され伝導するスピンのダイナミクスにあるわけで、分子へのスピン注入が達成できないことにはこの研究領域の本丸に足を踏み入れることはできない。そこでスピン注入に適切な材料探索の必要性が生じた。

そのための guiding principle として有効だったのが伝導度ミスマッチ [12] という考え方である。磁性金属から無機半導体へのスピン注入が容易でないことはよく知られているが、これは両者のスピン伝導度 (スピン拡散長 $\times$ 伝導度) が大きく異なるため接合界面でスピンがコヒーレンスを失うことに原因があると理解されている。この考え方はもちろん金属/分子接合にも当てはまり、分子はそこに内包するキャリア数が基本的に非常に少ないため伝導度ミスマッチはさらに重篤な問題となる。しかしながら、分子材料の中で伝導度の良いものを選んでくことでなんとかスピン注入が実現できると期待し、次にグラフェンに注目するに至った。

分子スピントロニクスの発展に向けて 2 (グラフェンスピントロニクス)

グラフェンは現在固体物理の世界で最も注目される材料の 1 つである。作製方法は非常に簡単で HOPG などの高配向グラファイトからスコッチテープで剥離することで得られる。この簡便さと、固体中の相対論の発現、室温における量子ホール効果の発現などから多くの研究者がグラフェン研究に参加し preprint server に年間 1000 本の論文が登録されるという爆発的な広がりを見せている。図 3a に筆者らが作製したグラフェンスピン素子の写真を示す。ここでは厚さが 2-40 nm 程度のグラフェン薄膜 (GTF) を用いている。このような構造の素子をスピンバルブというが、この素子を用いて GTF への室温におけるスピン注入に世界で初めて成功した [13]。ここでキーとなる技術がノイズや AMR 効果など spurious な信号を排除できる非局所測定という手法である [14]。詳細な説明は避けるが図 3a および b に示すように電流を注入する回路と電圧を検出する回路を分離した手法である。電極が強磁性材料でなければもちろん電流の流れない領域で電圧は発生しない。しかしながら強磁性材料の場合は、非磁性材料 (ここでは GTF) との界面においてスピン蓄積が生じ、その蓄積したスピンの等方的に拡散伝導していくために電流の流れない領域でも拡散するスピン (これをスピン流と呼び、電流と区別

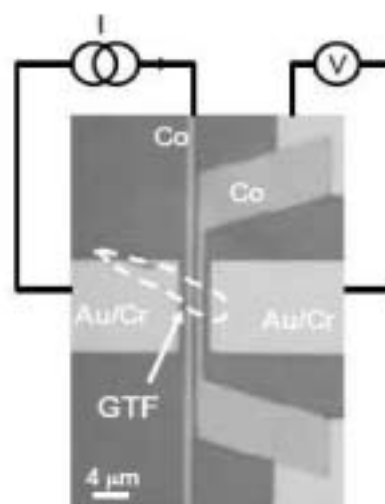


図 3a 筆者らの作製したグラフェン系スピンバルブ素子。電極はコバルトを強磁性金属に、金/クロムを非磁性金属に用いた。電流は左 2 つの電極間に注入し、右 2 つの電極によって伝導するスピン流の電気化学ポテンシャルを電圧として計測する。

非磁性電極の場合



強磁性電極の場合

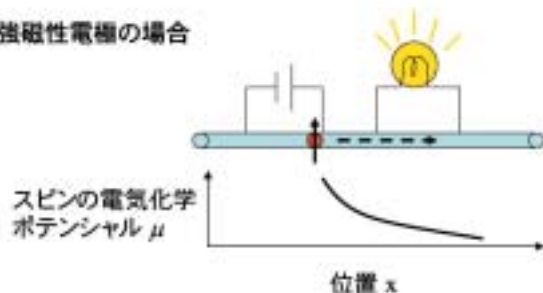


図 3b 非局所測定概念図。

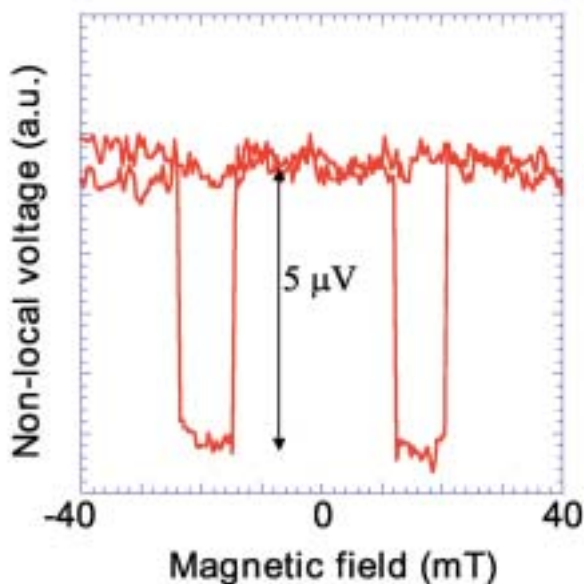


図 3c 室温における実験で観測された非局所抵抗の磁場依存性。± 12-24 mT 付近に明瞭なヒステリシスが観測される。これがスピン注入の証拠となる。

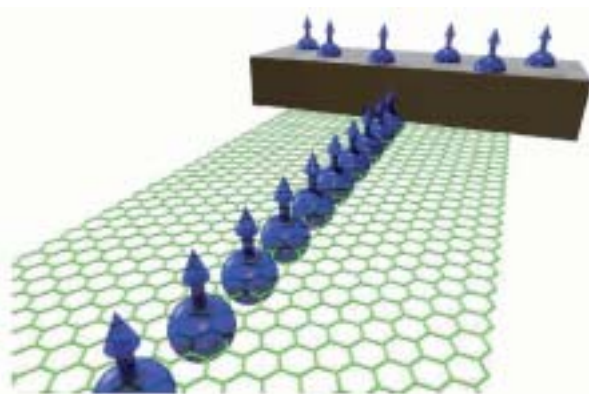


図 3d グラフェンへのスピン注入の概念図。

する)の電気化学ポテンシャルの位置依存性(exponentialでdecayする)による電圧差が生じる。これを観測することで非磁性材料へのスピン注入およびスピン伝導を証明するという巧妙な手法である。図3cは実験的に観測された抵抗(非局所抵抗; 観測電圧を注入電流で割ったもの)の磁場依存性であるが、明瞭なヒステリシスが観測されており室温におけるスピン注入が確実に達成されたと結論できる(図3d)。さらに筆者らの最新の結果ではGTFに注入されたスピンの緩和時間が120 ps、スピン緩和長が1.6 μm であることも明らかになり[15]、これは単層グラフェンにおける他の研究機関による報告[16]とほぼ同じ値である。求められたスピン緩和長は確かに比較的長く分子系への期待を裏切るものではないが、これが真のポテンシャルというわけではない。即ち表面への吸着物による散乱効果、材料中の欠陥などまだまだスピン位相を緩和させる機構は多く存在すると考えている。理論的かつ理想的にはグラフェン中では拡散伝導ではなく弾道伝導が実現できるはずで、そうなればSO相互作用が非常に小さいことと相俟ってスピン緩和はほとんど生じないはずである。まだこの研究は始まったばかりであり、今後のプロセスの改良などでこのような良好なスピンコヒーレンスは十分得られると考えている。また、筆者のグループが明らかにしたグラフェンスピン素子の別の優位性として、グラフェンチャンネルに注入されたスピンのスピン偏極率が高バイアス電圧領域に至るまで一定である、というものがある[15,17]。従来の金属系スピン素子の場合、バイアス電圧を印加するとMR比が単調に現象していくことが応用上の1つの課題となっている(+1 Vを印加するとMR比はおおよそ半減する)。これは注入されたスピンのスピン偏極率がマグノンやフォノンの散乱により減少するからである、と理解されているようである。一方、グラフェン系の場合、最大で+2.7 V程度まで注入スピンのスピン偏極率は変わらない³³⁾。背景の学理については未だ検討の余地が多く残されているが、この現象はスピントランジスタ応用を考えた場合、デバイスの設計マージンが広く取れるという大きな応用上の利点を意味しているため、特に応用面で重要な特性と言うことができる。

本研究は大阪大学大学院基礎工学研究科・鈴木義茂研究室において、鈴木義茂教授・新庄輝也客員教

授 (京都大学名誉教授)・野内亮博士 (現・東北大)・野崎隆行博士・高野琢博士 (現・Spring-8)・大石恵さん (現・大日本印刷)・三苫伸彦さん (現・東北大)・村本和也さん (大学院生)・との共同研究によって行われました。ここに心より感謝いたします。

参考文献

- [1] 例えば、近角聡信「強磁性体の物理」裳華房 (1978).
- [2] 例えば、新庄輝也「人工格子入門」内田老鶴園.
- [3] T. Matsuno et al., Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 6032 (2003).
- [4] S. Datta et al., Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
- [5] K. Tsukagoshi et al., Nature **401**, 572 (1999).
- [6] S. Miwa, M. Shiraishi et al., Phys. Rev. B **76**, 214414 (2007).
- [7] S. Miwa, M. Shiraishi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L717 (2006).
- [8] H. Kusai, M. Shiraishi et al., Chem. Phys. Lett. **448**, 106 (2007).
- [9] S. Tanabe, M. Shiraishi et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 63123 (2007).
- [10] M. Shiraishi et al., Appl. Phys. Lett. **93**, 53103 (2008).
- [11] D. Hatanaka, M. Shiraishi et al., Phys Rev B **79**, 235402 (2009).
- [12] A. Fert et al., Phys Rev B **64**, 184420 (2001).
- [13] M. Ohishi, M. Shiraishi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L605 (2007). 我々の論文出版の3週間後にオランダのグループが文献 [16] を出版するという熾烈な競争であった.
- [14] F.J. Jedema et al., Nature **416**, 713 (2002).
- [15] M. Shiraishi et al., Adv. Func. Mat. **19**, 3711 (2009).
- [16] N. Tombros et al., Nature **448**, 571(2007).
- [17] K. Muramoto, M. Shiraishi et al., Appl. Phys. Express **2**, 123004 (2009).

