

氏 名 鍋井 庸次

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2385 号

学位授与の日付 2023 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Study of Chirality-induced Spin Polarization and
Spin-dependent Photocurrent Response

論文審査委員 主 査 横山 利彦
構造分子科学専攻 教授
山本 浩史
構造分子科学専攻 教授
倉持 光
構造分子科学専攻 准教授
草本 哲郎
機能分子科学専攻 准教授
戸川 欣彦
大阪公立大学 大学院工学研究科 教授
大島 勇吾
理化学研究所 開拓研究本部 専任研究員

博士論文の要旨

氏 名 鍋井 庸次

論文題目 Study of Chirality-induced Spin Polarization and Spin-dependent Photocurrent Response

Chirality-induced spin selectivity (CISS) has been found for chiral molecular systems as demonstrated by spin-polarized photoelectron emission [1] and magnetoresistance [2] experiments. These observations indicate that chiral systems emit a charge current, which is spin-polarized along the flow direction, and that the spin polarization is opposite between right- and left-handed structures. However, the mechanism remains to be clarified.

(1) Current-induced Bulk Magnetization of a Chiral Crystal CrNb₃S₆

Originally, the CISS was established in insulating materials, such as DNA and polypeptide, using tunnel devices [2]. In tunneling transport, methods of investigation into the CISS have been limited because of the high resistance and the short device channel. Recently, this limitation has been removed by using conductive materials in microcrystal or microfiber devices [3]. A wide variety of spintronic and magnetic techniques has become applicable, including the spin Hall effect, its inverse effects, and several magnetometries. In addition, when the system shows band transport as well as good conductivity, the band theory is applicable to understanding the CISS. Therefore, chiral conductive materials are an attractive platform for further exploration of the CISS.

CrNb₃S₆ is the first material to show the CISS in metallic conduction. Spin polarization was detected by the inverse spin Hall effect in the previous study [3]. However, further investigation had been required because quantitative information was lacking to evaluate the exact number of spin-polarized electrons. This evaluation is important to discuss the mechanism of the CISS in CrNb₃S₆.

I integrated the quantitative method of SQUID magnetometry with a current sourcing system and applied this method to the evaluation of the CISS (Fig.1a) [4]. I found large current-induced magnetization which originated in the CISS with a strong enhancement (Fig.1b). Calculation within the framework of Boltzmann's equation suggested that this enhancement was equivalent to the situation where one spin-polarized electron induced additional polarization of 100,000 electrons. This unique situation requires us

to consider exchange interaction as a possible cause of additional polarization. Additionally, I found that current-induced magnetization was further enhanced in the crossover region between the paramagnetic and ferromagnetic phases (Fig.1c). This result suggested the importance of incipient spin order to enhance the CISS. My findings could be a key to understanding the nature of the CISS in CrNb_3S_6 .

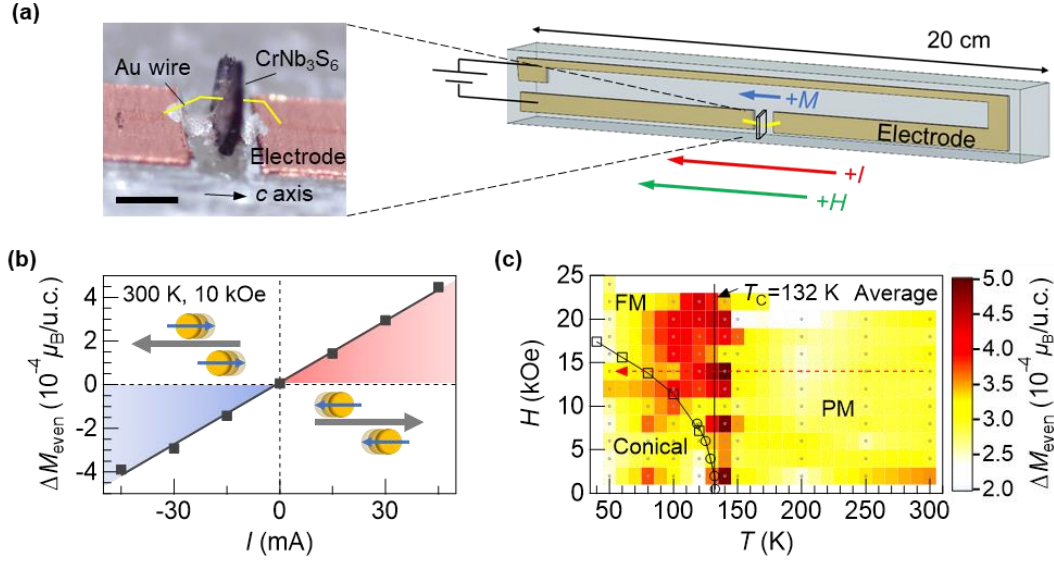


Figure 1. (a) Schematic illustration of the experimental setup for the SQUID measurement with optical micrograph of a CrNb_3S_6 plate sample. *Scale bar*, 0.5 mm. (b) Current dependence of ΔM_{even} which correspond to the magnetization changes by applying electric current. (c) Color contour map of ΔM_{even} in the H - T plane at 30 mA together with phase diagram of CrNb_3S_6 ; Black line denote the PM-to-FM crossover and FM-to-conical phase boundary (PM: paramagnetic; FM: forced ferromagnetic).

(2) Spin-dependent Bulk Photovoltaic Effect in a Chiral Perylene-diimide Crystal

Chiral crystals guarantee the breaking of spatial inversion symmetry. It allows the crystal to show a photocurrent response without a bias voltage (zero-bias photocurrent), which is called the bulk photovoltaic effect (BPVE) [5]. Recently, the microscopic origin of BPVE has been discussed within the framework of the shift current mechanism [6]. The shift current is generated by the Berry connection difference between a valence band maximum and a conduction band minimum.

As a combined effect of the BPVE and CISS, one can expect a spin-dependent photocurrent response in the chiral system. Because both photo-generated electron and hole carriers have spin-1/2, these spin species should be affected

by the chirality effect, leading to a spin-dependent photocurrent response.

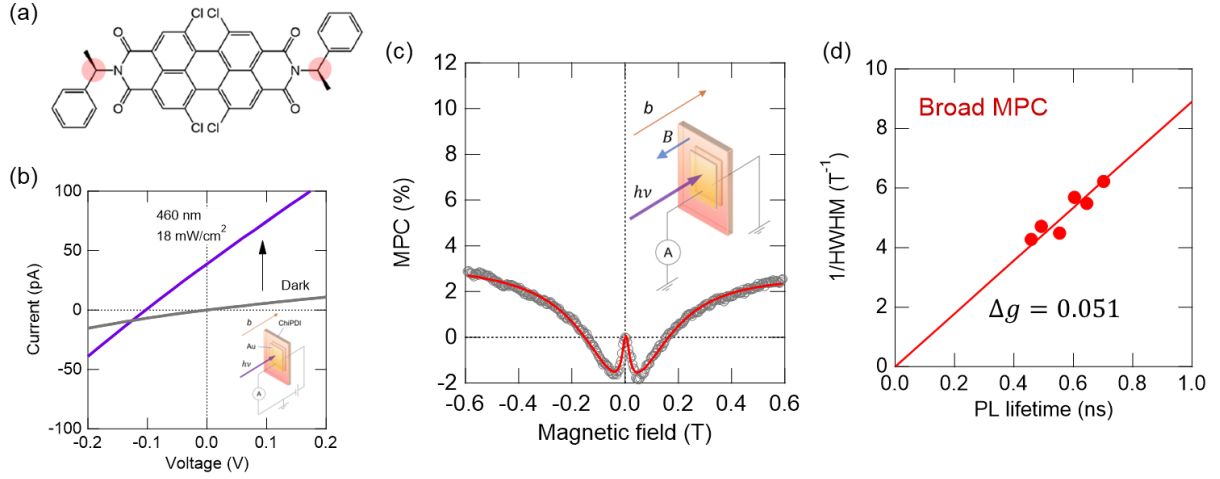


Figure 2. (a) Molecular structure of (*R*)-ChiPDI. (b) I - V curves on (*R*)-ChiPDI single crystal with irradiation (purple line) and without irradiation (gray line) of monochromatic light ($\lambda = 460$ nm) with a power of 18 mW/cm^2 . The inset shows schematic illustration of the experimental setup for the photocurrent measurement. The electric current was generated by photoirradiation without any external bias voltage. (c) Magnetic field dependence of the zero-bias photocurrent (I_{ph}). Experimental data are plotted by gray circles. The red line is a fit to the function containing two Lorentzian curves. $MPC(B) = \{I_{ph}(B) - I_{ph}(B = 0)\} / I_{ph}(B = 0) \times 100\%$. $MPC(B)$ response contains a narrow component, $MPC_N(B)$ in low field region ($|B| < 40 \text{ mT}$) and broad component, $MPC_B(B)$ in high field region ($|B| > 40 \text{ mT}$). The inset shows schematic illustration of the experimental setup for the magneto-photocurrent measurement. (d) A plot of the $1/\text{HWHM}$ of $MPC_B(B)$ as a function of the PL lifetime. The red line is a fit to the function corresponding to the Δg model [7].

In this study, we investigated a photocurrent response in a single crystal of a chiral perylene-diimide derivative (ChiPDI). We observed two types of magnetic field effects on the bulk photovoltaic effect (magneto-photocurrent) (Fig.2c), which we related to the behavior of spin-pair species in the singlet and triplet configuration of the photogenerated spin-1/2 electron and hole. One of the field effects was fully explained by the Δg mechanism [7]. The difference between g -factors of the electron and hole spins induced spin-mixing between singlet and triplet under the magnetic field, leading to the change of the photocurrent when the dissociation rate of singlet and triplet is not equal to one another. From the analysis of the inverse linear relationship between half-width at half maximum of the Lorentzian-shaped magneto-photocurrent and photoluminescence lifetime (Fig.2d), we found the ChiPDI crystal had $\Delta g = 0.05$ which is much larger than normal organic molecules. This value implied

the existence of large spin-orbit coupling (SOC) in the ChiPDI, which could be related to the CISS theory [8] indicating the effectively large SOC in a chiral system. Our results demonstrated the controllability of the BPVE by using a magnetic field and served an insight into the CISS through the Δg value. We anticipate that the magnetic field effect technique could be a key to understanding the CISS in a photophysical process.

In summary, I worked on two research topics related to the CISS. Firstly, I investigated the CISS in a chiral metal and found a large current-induced magnetization in CrNb_3S_6 , which originated in the CISS with a strong enhancement [4]. I proposed a possible mechanism for this enhancement considering the exchange interaction. Secondly, I investigated a bulk-photovoltaic effect (BPVE) in a chiral perylene-diimide crystal and found two types of magnetic field effects on the BPVE. The Δg mechanism [7] was reasonable to explain one of the field effects and I found that ChiPDI crystal had large Δg . I proposed the origin of large Δg was chirality-induced effectively large SOC which has been discussed in the CISS theory [8]. Both of my research will be important clues for understanding the CISS of chiral metals and semiconductors in electrical charge transport and photophysical process.

References

- 1) B. Gohler *et al.*, Science **331**, 894 (2011).
- 2) Z. Xie *et al.*, Nano Lett. **11**, 4652 (2011).
- 3) A. Inui *et al.*, Phys. Rev. Lett. **124**, 166602 (2020).
- 4) Y. Nabei *et al.*, Appl. Phys. Lett. **117**, 052408 (2020).
- 5) R. von Baltz *et al.*, Phys. Rev. B **23**, 5590 (1981).
- 6) S. M. Young *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 116601 (2012).
- 7) C. Zhang *et al.*, Nat. Phys. **11**, 427 (2015).
- 8) X. Li *et al.*, Phys. Rev. Lett. **125**, 263002 (2020).

博士論文審査結果

Name in Full

氏 名 鍋井 庸次

Title

論文題目 Study of Chirality-induced Spin Polarization and Spin-dependent Photocurrent Response

本論文はキラルな結晶構造を有する固体の電子機能におけるスピンの役割について、無機キラル金属および有機キラル半導体を用いて実験検証と考察を行ったものである。本文は4章からなる。

第1章では研究の背景と目的を述べている。近年キラルな分子や結晶を用いた CISS (Chirality-Induced-Spin-Selectivity) と呼ばれる効果が注目を集めているが、第1章ではその適用範囲と理論的考察の現状についてまとめることによって、本論文における実験検証の意義や影響について論じている。また、固体が極性を持つことによって生じる光バルク起電力効果 (BPVE) についても紹介し、シフトカレントと呼ばれる、光励起に伴うベリ一位相変化から生じる量子力学的起電力効果について、その理論と最近の研究例を述べている。これは第3章で行われる研究の背景となる現象であり、キラルで極性を持つ固体を光励起したときにどのような現象が期待できるか、その基礎を述べたものである。

第2章で出願者は、キラルな結晶構造を有する金属である CrNb_3S_6 のバルク電流誘起磁化の観測結果を報告している。CISS 効果はキラルな分子を通過してきた電子のスピンの、(分子の掌性に応じて) 進行方向に平行あるいは反平行に偏極する現象であるが、最近この効果が CrNb_3S_6 のマイクロデバイスでも観測されることが明らかとなっており、本研究はその先行研究に触発されたものである。とりわけ、先行研究ではスピン偏極率の絶対値を求めることが困難であったため、出願者は SQUID 磁束計の中で電流を印加しながら磁化を測るオペランド測定によって、スピン偏極率の絶対値を求めることに注力した。そのために出願者は独自のプローブを開発し、適切に計測を繰り返すことによって、エルステッド磁場やジュール熱の影響を排除した形で電流誘起磁化を直接観測することに成功した。ここで観測された電流誘起磁化の絶対値からスピン偏極率を求めたところ、10,000,000% という巨大な値が得られることが明らかとなった。これはすなわち、ひとつのスピン偏極電子が、その周囲にある 10 万個の電子を交換相互作用によってスピン偏極させているということであり、驚くべき結果である。CISS 効果はこれまでスピン軌道相互作用の小さな分子で大きな偏極率が得られるということから、理論的に多くの挑戦を必要としているが、本研究からも、キラル材料の強力なスピン偏極能が再び明らかとなった。さらに出願者は電流誘起磁化の温度依存性を計測し、その変化と、 CrNb_3S_6 の温度-磁気相図を比較することにより、常磁性-強磁性転移点付近でのスピン揺らぎが電流誘起磁化効果をさらに高めること、一方で温度変化がほとんど見られない遍歴電子系の磁化に起因すると思われる電流誘起磁化成分がかなりの割合で存在することも議論している。

第3章で出願者は、有機キラル半導体結晶における光起電力効果について報告している。

この研究では、ベリー位相がもたらすシフトカレントと CISS 効果の重畳による複合的な効果が期待されることが述べられた後、実際の実験内容が報告されている。まず出願者はペリレンジイミド骨格を有するキラル分子を合成・結晶化し、キラルでかつ極性を持つ結晶（空間群 $P2_1$ ）を R 体と S 体ともに作製することに成功した。これを光励起し、 2_1 らせん軸である b 軸方向の光起電力を測定したところ、結晶の極性に対応した光電流を観測した。この光電流は R 体と S 体で反転しており、シフトカレントで期待されるものと同じ対称性となっている。実際に、無バイアス光電流の励起パワー依存性は、シフトカレントの理論に基づく曲線によく近似されることも示された。次に出願者は励起光を直線偏光および円偏光とし、その時の光電流の変化を調べた。直線偏光に関しては、明確な偏光方向依存性が確認され、結晶内の分子間相互作用が異方的であることが示唆された。一方、円偏光では照射する光の左右円偏光によって 9 % 程度の電流値の違いが出ることが明らかとなった。その原因はまだ解明されていないが、結晶内の電子が持つ角運動量との関連も含めて、今後興味深い研究対象となることが期待される。最後に出願者は、光電流の磁場依存性について検討を行った。結晶 b 軸と平行に磁場を印加しながら光電流を計測したところ、弱磁場領域では電流値の減少が、強磁場領域では電流値の増大が観測された。これは光によって生じた励起子がシングレット状態とトリプレット状態の間で項間交差を起こしているためと考えられる。出願者は強磁場領域での磁場効果について、磁場依存光電流の半値幅における温度依存性と、蛍光寿命の温度依存性との間に一定の関係があることを実験的に見出し、これがいわゆる Δg メカニズムで説明できることを論じた。ここで求められた Δg の値は有機物としては比較的大きな値となっており、スピン軌道相互作用の増強など、なんらかの未解明のメカニズムが働いていることが示唆された。また、低磁場領域における磁気効果は、核磁気モーメントとのハイパーファイン機構で説明が可能であることも示された。

第 4 章では、以上の結果を総括し、将来への展望が述べられている。

論文は全て英語で記述されており、研究の目的、データの解釈、研究の展開などは首尾一貫している。キラル金属の電流誘起磁化を SQUID により直接観測することに成功したほか、有機キラル半導体結晶を用いた光起電力効果とその磁場効果観測にも成果が認められ、十分な研究成果をあげている。また、その一部は国際学術誌にも掲載されている。これらのことから、本博士論文は学位授与に値すると、審査員一同合議の元に判断した。