

氏 名 中島 良太

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2387 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 CISS (Chirality-Induced-Spin-Selectivity) Effect in Chiral  
Molecular Superconductor

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  
岡本 裕巳  
構造分子科学専攻 教授  
倉持 光  
構造分子科学専攻 准教授  
周 彪  
日本大学 文理学部 教授

# 博士論文の要旨

氏名

中島 良太

論文題目

CISS (Chirality-Induced-Spin-Selectivity) Effect in Chiral Molecular Superconductor

Superconducting spintronics is a remarkable field of research which combines superconductivity with spintronics to immensely enhance spin-related effects such as spin transport and magnetoresistance<sup>[1]</sup>. Spin-polarized superconducting current is important for injecting spin into a device and is required to be produced efficiently. However, normal superconducting current doesn't have spin angular momentum because of the singlet nature of Cooper pairs, although triplet state is theoretically predicted. Also, injecting spin from ferromagnetic electrode doesn't significantly affect the entire spin polarization. This thesis considers possibilities for generating spin-polarized supercurrent, its high polarization rate, and polarity reversal by switching the chirality.

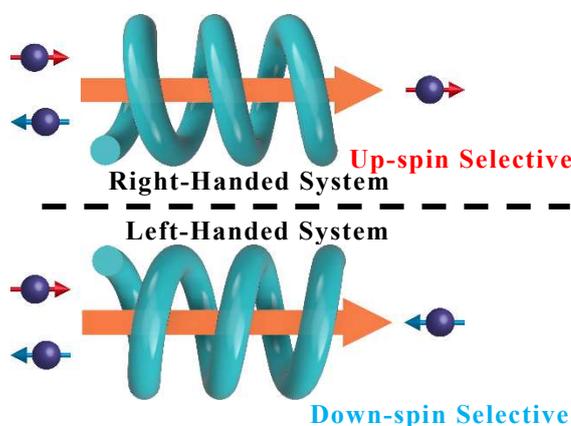


Fig.1. Conceptual schematic of CISS effect

Chiral materials can emit a spin-polarized current with a high polarization rate even when it is constituting only light elements. This effect is known as a Chirality-Induced-Spin-Selectivity (CISS) effect (Fig.1)<sup>[2]</sup>. Although various attempts were made to understand CISS effect, no theoretical consensus has been achieved. CISS effect had been observed only for highly insulating materials at its initial stage of research, but now the research has been extended to semiconductors and metals. We have focused our attention on chiral superconductor to further enhance the CISS effect presumably due to its coherent nature that can enhance the spin diffusion length. Macroscopic coherence of the superconducting state may also enable spatial mapping of spin accumulation. In the present study, a spin-polarized transport in a chiral molecular superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> ( $\kappa$ -NCS) is investigated. The strong

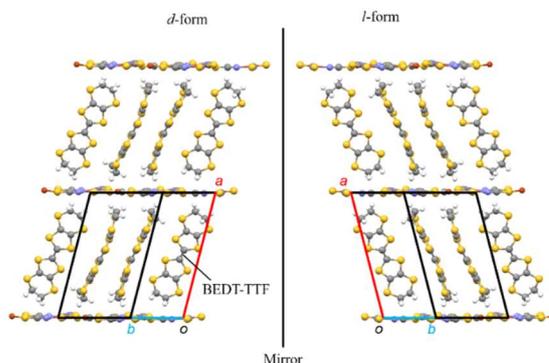


Fig.2 Crystal structure of a chiral molecular superconductor  $\kappa$ -NCS

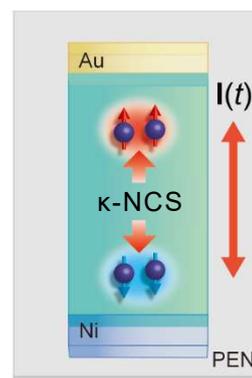


Fig.3 Schematic of  $\kappa$ -NCS device

capability of  $\kappa$ -NCS to orient electrons' spins can be attributed to CISS effect in the superconducting state (Fig.2).

The  $\kappa$ -NCS thin crystal was laminated on a plastic substrate to fabricate the device#1 (Fig.3), where the crystal carried a spatially uniform enantiomeric excess. In this crystal, relative configuration of constituent molecules exhibits chiral structure in spite of each molecule being achiral.  $\kappa$ -NCS belongs to the enantiomorphic space group  $P2_1$  with a screw axis along the  $b$ -axis. The bulk superconducting transition temperature is 10.4 K, but the electrical resistance measurement showed that the superconducting transition temperature was 7.5 K. This transition temperature lower than that of the bulk crystal is originating in compressive strain from the PEN substrate. Superconducting CISS effect was demonstrated by detecting a voltage drop ( $V$ ) generated at the interface between  $\kappa$ -NCS and a nickel electrode with an a.c. electric current ( $I_{ac}$ ). When an electron passing through the chiral superconductor flows into the electrode, it carries spin polarization generated by CISS effect. Once the up-spin current enters the electrode, excess of up-spins appears at the interface. Hence, the polarity of the spin accumulation is up-spin in the electrode. Reversing the electron flow doesn't change the polarity of interfacial spin accumulation because down-spins are removed from the electrode. Such spin polarization under a.c. excitation by  $I_{ac}$  produces d.c.  $V$  at the interface on time average. The voltage sign depends on a relative angle between the spin accumulation polarity and the magnetization of the ferromagnetic nickel electrode.

Upon the application of  $I_{ac}$ ,  $V$  appeared and was increased by increasing  $I_{ac}$ .  $V$  reversed sign upon the reversal magnetic field ( $H$ ) direction and exhibited the nonlinear field dependence (Fig.4).  $H$  dependence of  $V$  confirmed that it surely corresponded to the magnetisation curve of nickel, which means that  $V$  originates in the interfacial spin accumulation. The angle ( $\theta$ ) dependence of  $H$  within the crystal plane determined the direction of the spin polarity ( $\sigma$ ) (Fig.5). Moreover,  $V_{odd} = [V(+5 kOe) - V(-5 kOe)]/2$  was defined for quantitative analysis.  $V_{odd}$  from nickel to  $\kappa$ -NCS varies with  $\theta$ , and it disappeared when  $H$  was perpendicular to  $\sigma$ . On one of the electrodes,  $V_{odd}$  vanished at  $\theta = 17^\circ$ . This result revealed that  $\sigma$  was tilted by  $107^\circ$  (Terminal 2 in Fig. 6). The same analysis to all the electrodes showed that opposite spins at the two ends of the crystal were formed (Fig.6).

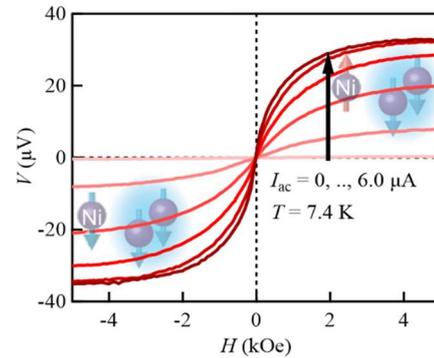


Fig4. Magnetic field dependency of the output voltage

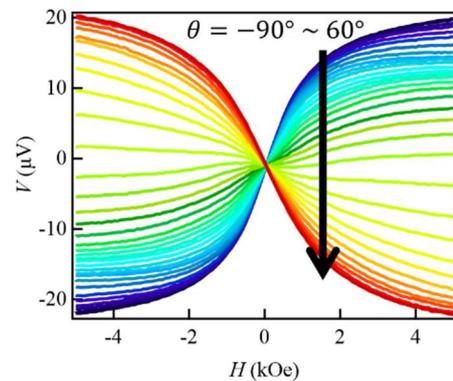


Fig5.  $H$  dependence of  $V$  at different values of  $\theta$

Spin polarization is theoretically predicted to be generated by electric current in a gyrotropic superconductor by Edelstein effect following a spin-split band energy structure. This is given by  $\delta n_{bulk}^S = T_{yy} \tilde{J}_e^y$ , where  $\delta n_{bulk}^S$  denotes spin polarization density,  $T_{yy}$  denotes a component of the magnetoresistance tensor, and  $\tilde{J}_e^y$  denotes a supercurrent density in  $y$  direction. This means that when the supercurrent is applied along the  $y$ -axis, only  $y$  direction component of the spin density is generated<sup>[3]</sup>. From this calculation, the voltage drop expected only from Edelstein effect  $V_{Edel}$  is estimated as  $V_{Edel} \sim P^F \delta n_{int}^F / \{e N_{min}^F(E_F)\}$ , where  $P^F$  denotes the equilibrium spin polarization, and  $N_{min}^F(E_F)$  denotes the density of states for the minority spin at the Fermi level of nickel<sup>[4]</sup>. Crucially,  $V_{odd}$  was three orders of magnitude larger than estimated  $V_{Edel} \approx 26 \text{ nV}$ . This large voltage requires additional explanations other than the Edelstein effect, which may include an enhancement of spin orbit interactions (SOI). As one of the candidate explanations, one may think that electron-lattice interaction enhances conventional SOI in superconducting CISS effect.

Nonlocal measurement, in which detection and excitation electrodes separated, was also performed. An electric current was applied to excitation electrodes and  $V_{odd}$  was measured in detection electrodes. These two electrodes were spatially separated by  $600 \mu\text{m}$ . A nonlocal voltage signal appeared and exhibited the same magnetic field dependence as observed in the local measurement. This implied that the spin polarization prevails in a whole crystal.

Furthermore, the polarity reversal was found by exciting the chiral superconductor at two different positions with opposite handedness (Fig.7). In this crystal (device#2), two domains of opposite handedness coexist. Inward/outward spin pairing switching was achieved by switching handedness of  $\kappa$ -NCS at the excitation positions in device#2. This switching of a pair of oppositely polarized spins corresponded itself under the time-

reversal ( $T$ ) operation, which is regarded as  $T$ -odd while expressing handedness of the crystal. Considering the fact that a chiral structure is  $T$ -even, CISS effect combined with electric excitation involves conversion from  $T$ -even to  $T$ -odd chirality. Spin accumulation process seems to transform  $T$ -even spin current into a  $T$ -odd antiparallel spin pair. While a single spin is invariant in an inversion operation, an antiparallel spin pair is enantiomorphic in the same

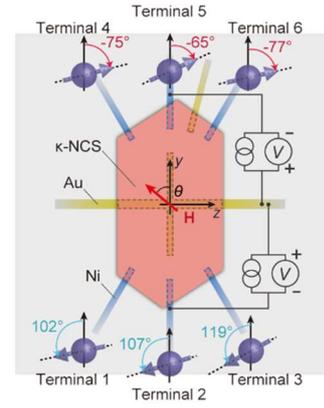


Fig6. Spatial distribution of the spin polarization

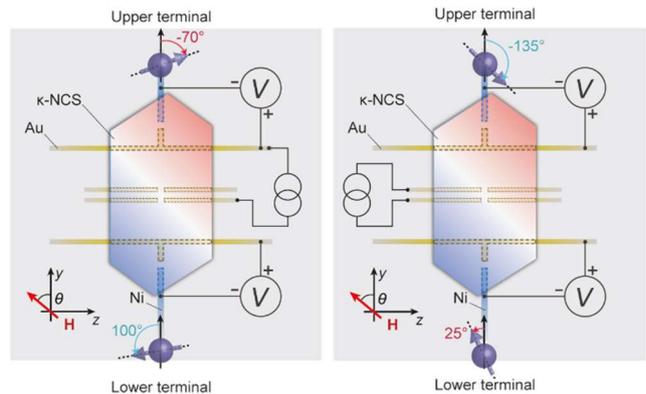


Fig.7 Schematic illustration of the experimental geometry for selective application

operation. This means that an antiparallel spin pair generated by CISS effect exhibits  $T$ -odd chirality. With our experiments, the origin of the spin carrier was unidentified. Spin-triplet supercurrent or Bogoliubov quasiparticle could activate the spin polarization. Identifying spin carriers will be an important future challenge.

In summary, it is shown that a superconductor, which does not originally have spin angular momentum, has an ability to generate giant spin polarization and experimentally link the relation between time-reversal symmetry and chirality in the CISS effect. The present research can be extended to superconducting spintronics as it has provided clear methods for generation and switching of spin current in the superconducting state.

[1] J. Linder, *et al.*, *Nature Phys.*, **11**, 307 (2015).

[2] K. Ray, *et al.*, *Science*, **283**, 814 (1999).

[3] W. -Y. He, *et al.*, *Phys. Rev. Res.*, **2**, 012073(R) (2020).

[4] S. Maekawa, *et al.*, *Spin Current* (Oxford Univ. Press, 2015).

## 博士論文審査結果

Name in Full  
氏名 中島 良太Title  
論文題目 CISS (Chirality-Induced-Spin-Selectivity) Effect in Chiral Molecular Superconductor

本論文はキラルな結晶構造を有する超伝導体におけるスピン偏極の生成とその観測について、有機キラル超伝導体を用いた実験検証と考察を行ったものである。本文は3章からなる。

第1章では研究の背景と目的を述べている。研究を行うひとつの動機として、近年注目を集めている CISS (Chirality-Induced-Spin-Selectivity) と呼ばれる効果があり、その概要が述べられている。これは、電子がキラルな分子を通過してくる際に、その進行方向と平行あるいは反平行にスピン偏極して出てくる効果である。CISS 効果に関連する効果として、磁気キラル異方性効果 (EMChA) も知られており、本章ではその両者が紹介されている。一方でキラルに限らず、反転中心のない固体においては、フェルミ面がスピン偏極していることが理論的に Edelstein によって予言されており、最近特に Rashba 型のスピン軌道相互作用を有する系においてはそのスピン偏極が観測されるようになっている。超伝導体においては、やはり Edelstein が極性の界面を持つ場合について、たとえ基底状態がシングレットであっても、超伝導電流を印加することによってトリプレット超伝導成分が生成し、これが磁化を担うことが予言された。出願者はこれらの状況について紹介した後、最近の He らによるジャイロトロピック超伝導体の電流誘起磁化効果について述べている。本研究で扱われるキラル超伝導体も、このジャイロトロピック点群に属する固体であり、この理論によると電流に平行（もしくは反平行）に磁化が生じることが紹介された。

第2章では最初の実験用デバイスの設計概要について述べられた後、結晶の作製からデバイス作製・低温測定と順を追って研究内容が記述されている。まず出願者は文献記載の手法に従って有機キラル超伝導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> (以下、 $\kappa$ -NCS) の単結晶育成を行い、その掌性判定を行った。判定方法には2種類あり、X線回折の異常分散による手法と、CD顕微鏡による手法である。前者はバルク結晶の掌性分布を求めるのに用いられ、後者は薄膜結晶の掌性分布を求めるのに用いられた。バルク結晶に対してX線を照射する位置を変えながら、各々の位置でのフラックパラメータを求めることによって $\kappa$ -NCSの掌性分布を決定したところ、ほとんどの結晶において、結晶の上下方向に右手系ドメインと左手系ドメインが分離した双晶となっていることが明らかとなった。また、フラックパラメータは結晶の端に行くほど0に収束していく傾向がみられた。一方CD顕微鏡を用いた観察では、多くの結晶が単一の掌性を持ったモノドメイン構造となっていたが、例外としてデバイス#2については、バルク結晶と同様の双晶構造がみられることが明らかとなった。

このように $\kappa$ -NCS結晶の掌性分布を求めた後、出願者は電気測定を行った。超伝導転移

温度は基板からの歪み効果で、バルク結晶よりも低い 7.5 K 程度であった。当初、磁性電極を用いた 4 端子抵抗測定で磁気抵抗効果を計測したところ、電流方向に依存した顕著な磁気抵抗効果がみられたが、その後の解析によりこれは実験室のノイズによる起電力効果であることが明らかとなった。そこで出願者はノイズ対策を行った後、単一のキラルドメインを持つデバイス # 1 において、2 端子測定を中心とした交流励起による直流起電力効果の計測をデザインした。この起電力効果の角度依存性測定と、そこから導かれるスピン偏極の方向決定に取り組んだ結果、超伝導転移点付近において、 $\kappa$ -NCS 結晶に取り付けられた 6 カ所の磁性電極におけるスピン偏極の方向を決定することに成功した。6 カ所のうち上 3 カ所の電極ではスピンは右上向きに、下 3 カ所の電極ではスピンは左下向きに向いていることが明らかとなり、キララル分子における CISS 効果の仮説として唱えられていた反平行スピン対を、マクロなサイズの超伝導体において観測することができたとの解釈が示された。また、励起電極と計測電極が 600  $\mu\text{m}$  離れた非局所測定においても、明瞭なシグナルが観測されている。デバイス # 1 は単一のキラルドメインを持つ結晶であるため、シグナルが結晶の掌性によって決定されることを直接証明するために、2 つの反対キラルドメインを持つ双晶結晶を用いたデバイス # 2 についても測定が行われた。励起電極の場所を取り換えることによって、励起される超伝導体の掌性を反転させたところ、スピン分布が外向きスピン対から内向きスピン対にスイッチすることが明らかとなった。この結果により、出願者は、本研究で観測したスピンの分布が、結晶のキラリティを反映した「時間反転奇のキラリティ」を表現していると結論づけた。また、観測されたシグナルは Edelstein 効果で計算される値よりも 1000 倍ほど大きく、分子でみられる CISS 効果と同じくスピン軌道相互作用の増強が起きていることを示唆している。そのほか、第 2 章では励起交流電流の周波数依存性やシグナル強度の温度依存性などについて記述している。

第 3 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。キララル超伝導体が生成するスピン偏極を磁気起電力効果により直接観測することに成功したほか、結晶の部位ごとにスピン偏極を求めることにより、キララル超伝導体の結晶キラリティとスピン偏極によって表現されるキラリティの間に 1 対 1 の関係が認められることを明らかとし、十分な研究成果をあげている。また、本研究は国際学術誌に受理されており、近日中に掲載予定である。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。