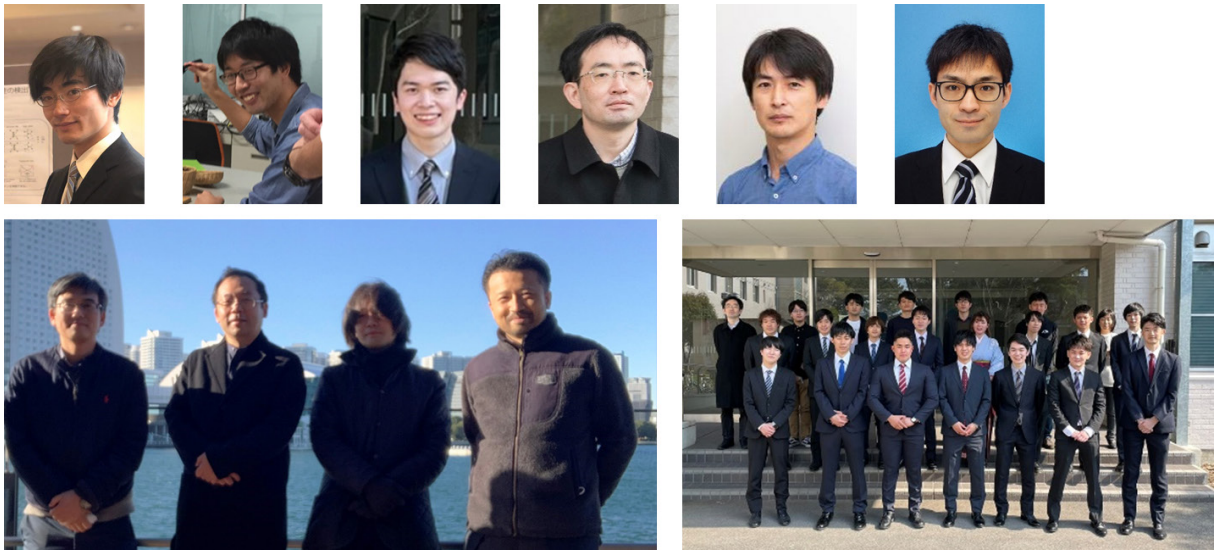
NanotechJapan Bulletin

本記事は，文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 秀でた利用成果について紹介するものです．

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和 3 年度秀でた利用成果

無機系キラル結晶におけるキラル誘起スピン選択性

[a] 大阪府立大学, [b] 東邦大学, [c] 放送大学　乾 皓人 [a], 青木 瑠也 [a], 塩田 航平 [a], 高阪 勇輔 [a], 宍戸 寛明 [a], 大江 純一郎 [b], 岸根 順一郎 [c], 戸川 欣彦 [a]
自然科学研究機構 分子科学研究所　広部 大地，山本 浩史



上段左より，乾，青木，塩田，高阪，大江，広部．
下段左より，宍戸，岸根，戸川，山本，大阪府立大学工学研究科電子物理工学分野戸川研究室のメンバー．

1．はじめに

本研究では「キラルな結晶構造を持つ物質に電流を流すとスピン偏極状態になること」を実証することに成功した [1][2]．結晶は磁気を示さないにもかかわらず，スピンが揃い，結晶内を伝わる．電流がスピン偏極状態を引き起こし，電圧信号として検出することができる．室温で生じており，磁石や磁場を用いる必要がない．結晶がキラルであることのみに由来する効果である．

本研究への支援は 2018 年秋に開催された日本物理学会での議論がきっかけで始まった．きっかけ作りから研究支援が始まることを示す好例である．また，対面で会話する大切さも感じられた．コロナ禍の現状ではなかなか難しいのだが・・・．

デバイス設計・作製とその改良，実験データの高度化，理論的解釈，将来展望など，さまざまな学術上の活動を利用者と実施機関担当者が並走する形で進めることにより，研究成果の発表に至った．共同して国際コミュニティの形成にも取り組んでいる．今後，更なる発展が見込まれており，とても楽しく共同研究を続けている．本稿では研究成果の一部を紹介する．

2．研究の背景

左手を鏡に映すと右手が見えるが，左手と右手は重ならない．このように鏡像と重ね合わせることができない関係を キラリティ（掌性）*といい，この性質を持つことを キラル と呼ぶ．例えば，左回りと右回りのらせん階段はキラル構造の例である．一方，丸いボールの鏡像はもとの形と重なるのでキラルではない．

【*脚注：英語では chirality と記述される．日本語では，化学系ではキラリティ，物理系ではカイラリティと呼ぶことが多い．本稿ではキラリティ / キラルと書く．読者の専門性に応じて，適宜，読み替えていただきたい．】

原子や分子から成る物質の構造もキラリティを持ち得る．キラルな構造をとる分子や結晶が知られており，DNA，アミノ酸，糖は身近なキラルな物質の例である．

これらのキラル物質は生体活動に必要不可欠であるが，これまでその電気的・磁気的な性質 [3][4] が注目されることはほとんどなかった．

最近，DNA などのキラル分子を電子が通り過ぎると，電子のスピンの向きが一方向に揃えられる現象がイスラエルの Ron Naaman らによって報告された [5]．キラル分子の構造の左右によってスピンが揃う向きが決まることから，この現象はキラリティ誘起スピン選択性（Chirality-Induced Spin Selectivity：CISS）と呼ばれている（**図 1**）．

ここで，スピンとは，電気を担う電荷とともに，電子が生まれながらに持つ基本的な属性である．スピンは磁気の素であり，究極の情報媒体のひとつとして期待されている．一方，スピンは極微なミクロ世界を記述する量子力学の産物であり，その特性を理解して，マクロな実験手法で制御し活用する試みはまだまだ発展途上にある．

例えば，磁石は電子のスピンの向きがある特定の方向に揃っているために磁気的な性質 (磁性) を帯びる．電子のスピンの向きが揃っている状態を スピン偏極しているというが，磁性を持たない物質では電子のスピンの向きはバラバラとなっている．物質中にスピン偏極状態を作り出すことは次世代エレクトロニクスや量子科学を推進するための重要な研究課題となっている．

磁性を持たないキラル分子が電子をスピン偏極させるということが CISS 研究で見つかった．これはとても不思議な現象であり，その仕組みはわかっていない．分子から結晶まで幅広く見つかるキラルな物質がどこまで普遍的にスピン偏極現象を示すかを探ることはとても興味深い研究課題である．

3．研究成果

本研究では，キラル分子ではなく，「キラルな結晶」に注目した．キラル結晶とは，片巻き方向にねじれたらせん状の原子配列を持つ結晶のことである．結晶の端から端までらせん階段のような原子構造が続く（**図 2**）．分子は目に見えない小さな存在であるが，結晶は目に見える大きさがあるので扱いやすく，加工のしやすさや安定性など材料としての特性が異なる．

用いたキラル結晶 $CrNb_3S_6$ は，室温と磁場なしの実験条件下において，電気をよく流す金属であるが，磁性は示さない．ところが，実験によりキラル結晶 $CrNb_3S_6$ を流れる電流がスピン偏極していることがわかった [1]．つまり，磁性を持たないキラルな結晶がその中を流れる電子のスピンの向きを自然に揃える働きを持つことを世界で初めて発見した．

日常生活で見かけるコイルに電流を流すと磁場が生じる．これはマクロな電磁石であり，磁場を生み出す．ここから想像力を働かして実験結果を表現すると，結晶レベルに存在するらせん状の原子構造が，いわばミクロな電磁石として，偏極したスピンを噴出する役割を持つことがわかった．

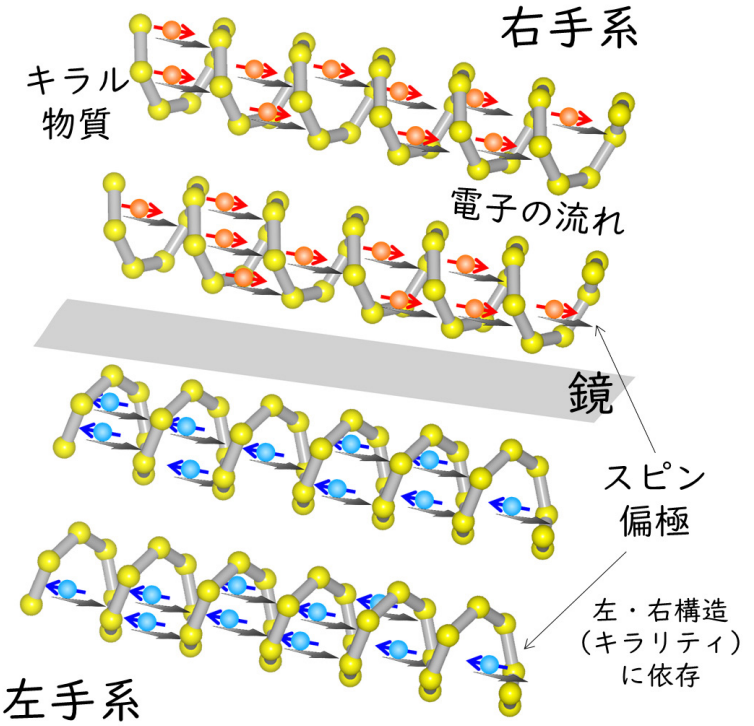


図 1　キラル物質におけるスピン偏極現象の模式図．原子レベルの極微のらせん構造はスピン偏極した電流（電子の流れ）を生み出す．左手系と右手系ではスピンが偏極する向きが逆さになる．（日本物理学会誌 2021 年 10 月号目次口絵 [4] より転載のうえ編集．）

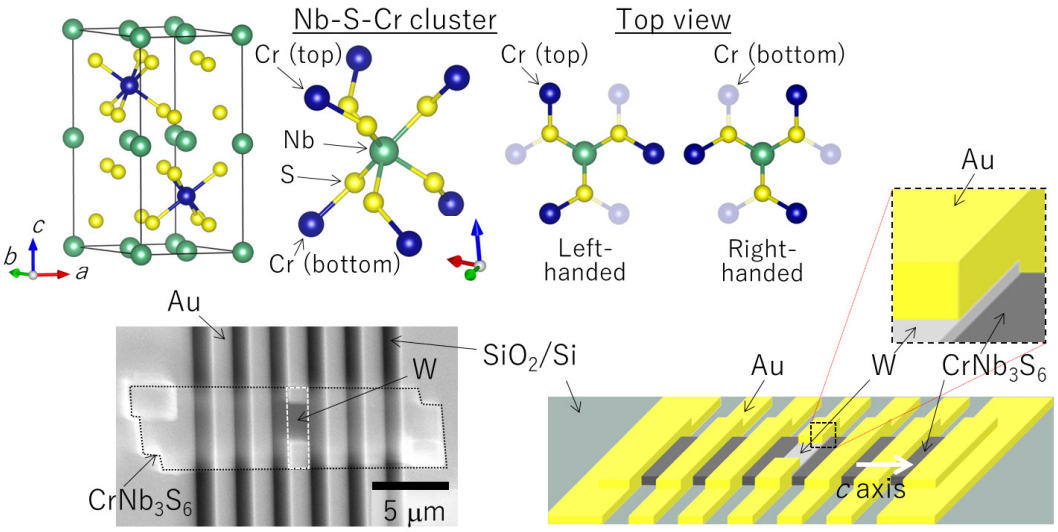


図 2　キラル結晶 $CrNb_3S_6$ の結晶構造，デバイスの走査イオン顕微鏡像，デバイス構造の模式図．キラル結晶 $CrNb_3S_6$ を用いてスピン偏極検出用デバイスを作製した．

実験において，キラル結晶が生み出すスピン偏極電流を磁石や磁場を使わずに電気的に検出することに成功した(**図 3**)．まず，電圧を加えてスピン偏極電流を生み出し，キラル結晶において CISS 効果と同じ現象が生じることを確認した（**図 4**）．次に，電極からスピン偏極流を注入すると，キラル結晶から電圧が取り出せることを見出した．これは CISS 現象の逆効果に対応しており，CISS 現象が相反定理を満たしていることを明らかにした．左手系と右手系の結晶では信号の傾きが反転する．また，電気的に生み出されるキラル結晶のスピン偏極状態が結晶全体で頑強に保たれており，電流が流れていない部分にまで伝搬することがわかった．これらの特性を用いると，電気的にキラル結晶構造の左右の違いを判別することもできる．

以下では，より詳細に実験結果を説明する．研究を始めるにあたってまず，キラル結晶のスピン偏極状態を電気的に検出するためのデバイスを考案した．**図 3** に示すように，デバイスは次のように動作する．1）キラル結晶に電流を加えてスピン偏極させる．2）スピン偏極しているキラル結晶からスピン検出電極へスピン拡散流が生じる．3）スピン検出電極において逆スピンホール効果によりスピン拡散流が電荷流に変換される．4）電圧信号として検出される．このデバイス動作を検証すべく，キラル結晶 $CrNb_3S_6$ を用いてスピン偏極検出用デバイスを作製した．

電気計測はすべて室温かつゼロ磁場下で行った．キラル磁性が発現する臨界温度 T_c より遥かに高温の常磁性領域でのスピン応答となる．結晶キラリティの異なる 3 つの試料を用いた．あらかじめ電気磁気キラル効果 [6] を用いて各試料の結晶キラリティを評価している．

実験データを**図 4** に示す．いずれの試料でも線形の電流－電圧特性が得られている．結晶キラリティが異なる試料ではその傾きが反転している．この振舞いから，結晶キラリティに応じたスピン偏極状態の違いが電気的に検出できることがわかった．

このデバイスではスピン偏極応答の相反性を確認することができる．先に説明したように，まず，キラル結晶に加えた電流がスピン偏極状態を引き起こす．そこから

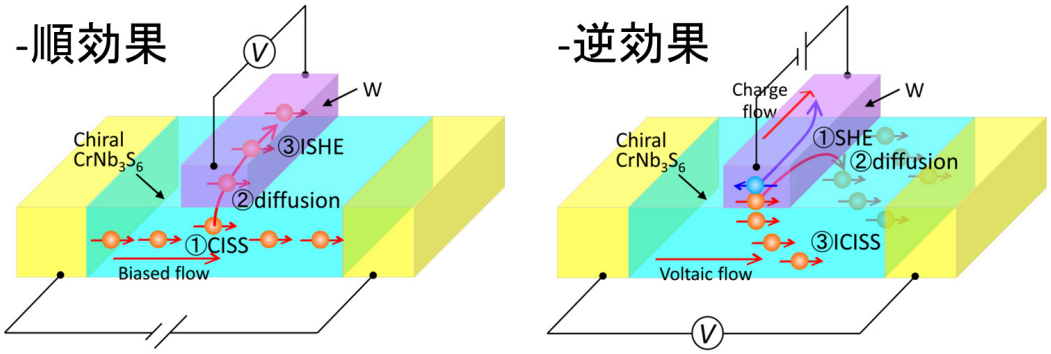


図 3　キラル結晶におけるスピン偏極検出用デバイス．順効果では，キラル結晶のスピン偏極状態を逆スピンホール（Inverse Spin Hall Effect：ISHE）効果を用いて電気信号に変換して検出する．一方，逆効果では，まずスピンホール（Spin Hall Effect：SHE）効果を用いてスピン流をキラル結晶に注入する．スピン偏極状態を誘起することで逆効果により試料両端に発生する電圧を検出する．

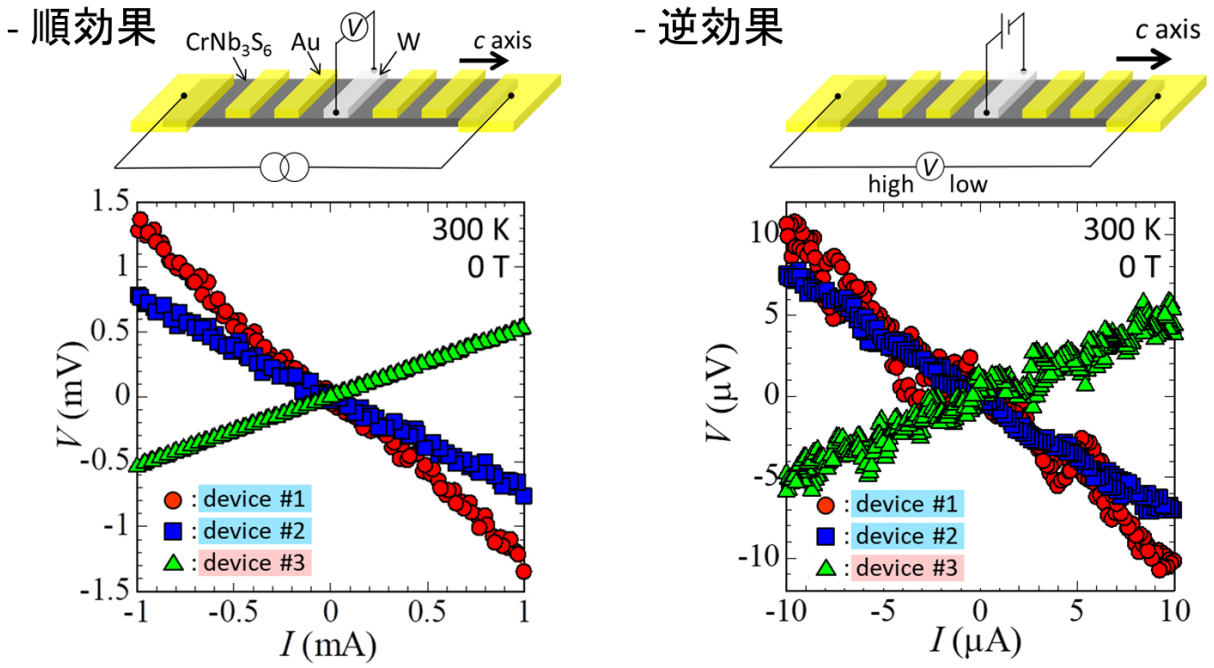


図 4　キラル結晶 $CrNb_3S_6$ で検出された CISS 現象の順効果と逆効果．室温・ゼロ磁場下での実験データ．線形の振舞いが観察されており，結晶キラリティが異なる試料では傾きが反転している．順効果と逆効果での傾きはおおよそ一致している．

スピン検出電極へ向けて生じるスピン拡散流を逆スピンホール効果を用いて電荷流に変換して電圧信号として検出する．これは順効果に対応している．その逆効果は「スピンホール効果を用いてスピン拡散流をキラル結晶に注入する．スピン偏極状態が誘起されて，その結果，キラル結晶に電流を生み出す」となる．実際に，このような逆効果を検出することに成功した（**図 4**）．

さらに，非局所信号が検出されている．試料の一部分（このデバイスでは試料端）だけに電流を流した際に離れた場所（中央のスピン検出電極）で検出されるスピン応答である．一般に，スピン流が関連する非局所応答はスピン拡散長程度で大きく減衰する．キラル結晶 $CrNb_3S_6$ はスピン軌道相互作用の大きな物質でありスピン拡散長は短いと考えられている．そのスピン拡散長より遥かに長いスケール（数 μm）でスピン偏極状態が保持されていることがわかった．最近では，さらに長い距離（数 mm）まで非局所信号が伝わる様子が観察されている [7]．また，スピン偏極が伝導電子のみならず局在電子でも生じており，その増幅率が 10^5 倍に及ぶことが確認されている [8]．

ここで観察されたスピン偏極応答を理解するには「キラル構造がスピン偏極を誘導する普遍的な発現機構」を解明する必要がある．物質におけるキラリティが巨視的スケールで巨大なスピン応答を発現する鍵となっている．物質キラリティの役割を明らかにすることが求められており，今後の進展が望まれる．多様なカイラル物質を研究対象として生物・化学・物理系の研究者らがスピンの寄与を論じる学際的な研究テーマとなっており，今まさに“キラル物質科学”とよぶべき新たな研究領域が息吹きつつある [3][4]．

4．支援内容

2018 年度の日本物理学会秋季大会において利用代表者の戸川と支援担当者の山本が議論をする機会を持った．正確には，共同研究者である放送大学の岸根と山本が議論する場に戸川がたまたま同席したということで，きっかけは偶然の出来事であった．

山本グループでは分子モーターを用いた CISS 実験 [9] などを独自に行っており，その理論的考察と対象物質を広げることを模索していた．そこから，理論家である岸根を通じて，戸川と知遇を得ることになった．戸川と岸根はそれまでキラル磁性体の研究 [10] を精力的に進めており，戸川の研究室にはキラル磁性体の結晶が揃っていた．

「キラル結晶に電流を通じると CISS 効果によってスピン偏極電流が生じる」，この可能性について直ちに議論が始まった．戸川はそれまで CISS 効果 [5] について聞いたことがあったが，分子系に特有の現象と考えており，具体的に実験を計画したことはなかった．例えば，強磁性体とキラル磁性体の接合を用いたスピンフィルター効果の実験を進めていたが，これは研究の狙いが全く異なる．この議論を契機として，スピン偏極状態を検証するための実験に着手した．このように，実施機関が研究開発遂行の開始段階から関わることによって研究そのものが始まったといえる（**図 5**）．

キラルな物質が発するスピン偏極流を検出するためのデバイス構造を考案し（**図 3**），無機キラル結晶 $CrNb_3S_6$ の微細デバイスを試作した（**図 2**）．集束イオンビーム加

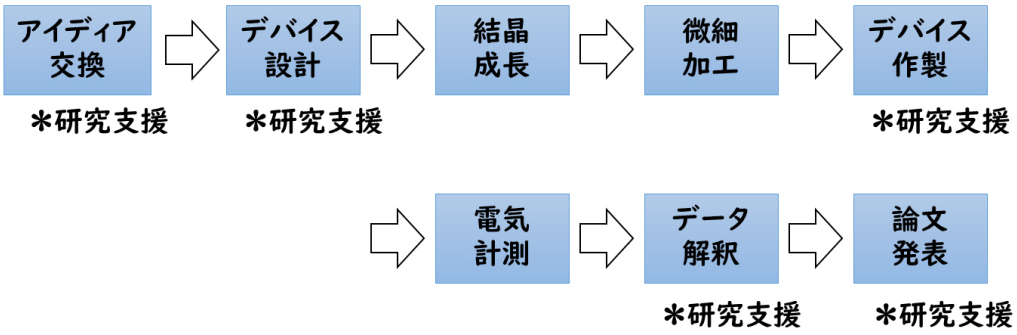


図 5　研究の流れと支援内容

工装置を用いてバルク結晶から切り出した微細試料上にスピン偏極電流検出のための電極を作製した．作製したデバイスを用いて，室温・ゼロ磁場下で電気計測を行った（図 4）．

その当時，修士 2 年生であった青木くんにデバイスの構想を伝えたところ，青木くんが初めてのデータを持ってきたのはその 2 週間後のことであった．青木くんは上述のスピンフィルター効果の実験などに携わっていたため，微細加工デバイスの作製とその電気計測を得意としていた．とはいえ，あまりに速い進み具合とその結果にとても驚いたことをよく覚えている．ただ正直なところ，「こんな現象が起きてよいのか？　何が起こっているのかよくわからない」と自信の持てない状況であった．先例のない実験を進めているだけに，慎重に検証を進める必要がある．

その後は戸川グループと山本グループで頻繁に議論を行いながら，実験の再現性の確認やデータの解釈を進めた．青木くんは 2019 年春に就職したが，続いて，修士課程の学生であった乾くんと塩田くんが精力的にデバイス作製と特性評価を繰り返し行ってくれた．これにより実験データの質が高まり，その正しさを確信するようになった．

スピン偏極電流検出のためのタングステン電極は重要な役割を担う．その電極は分子科学研究所のナノテクノロジープラットフォームが提供する高真空スパッタ装置を用いて作製した（図 6）．これは支援担当者の広部が有する知見を活かして実現したものである．逆スピンホール効果が得られる β 相のスパッタ条件を特定し，安定的にスピン偏極電流を検出する電極を作製するノウハウを構築済みであった．

ここで参加メンバーの役割分担を述べると，大阪府立大学の戸川らと分子科学研究所の山本らが実験的検証を，放送大学の岸根と東邦大学の大江が理論的考察を進めた．また，キラル結晶の創製は戸川グループの高阪や宍戸らが担当している．成果発表などにおいても全員で緊密な連携を取りながら研究を遂行した．

論文はいずれも 1 か月程度で採択に至っており，査読者から高い評価を得ている．そのうち Physical Review

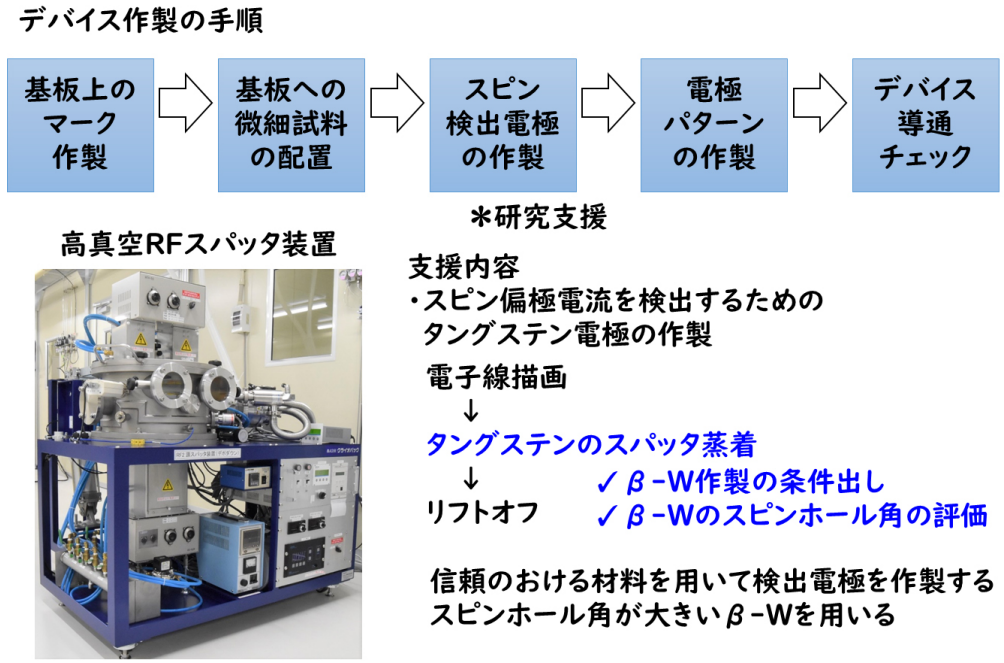


図 6　デバイス作製の手順と支援内容

Letters 誌に掲載された一報 [2] はアメリカ物理学会の web 雑誌 Physics[11] に研究内容が紹介された．また，一連の成果は特許出願 [12][13] にもつながっており，JST の支援を受けて PCT 出願に至っている．

2019 年には CISS 効果に関する初めての国際会議 CISS2019 を山本が議長として実施機関の分子科学研究所で開催した．戸川に招待講演を依頼し，その成果をコミュニティに広げることに貢献している．

さらに同年，CISS 効果の発見者であるイスラエル・Weizmann 研究所の Naaman 教授の研究室を山本と戸川で訪問し，成果のアピールを行うと同時に今後の協力体制についても議論した．同年 12 月に横浜で開催された MRM2019 には Naaman 教授の共同研究者である Paltiel 教授を招聘した．また，コロナ禍でハイブリッド開催となった MRM2021 では岸根と山本と戸川が中心となりキラリティを主題とする化学と物理のジョイントセッションを主宰している．この会議には Naaman 教授や Paltiel 教授に講演いただくのに加えて，キラリティの再定義を行うなどキラリティ研究の第一人者である Laurence Barron 教授（英国・グラスゴー大学 名誉教授）をクラスター基調講演者として招待した．次年度以降も国際会議の開催を予定している．このように関連コミュニティの形成に共同で取り組んでいる．

5．まとめ

本研究では，当初キラル分子で見出されたスピン偏極現象が「キラル固体結晶」においても生じることを初めて見出した．分子から結晶までの多様なキラル物質においてスピン偏極現象が普遍的に成立することを意味しており，基礎学術的に重要な研究成果である．

繰り返しとなるが，研究開始のきっかけを作るところから本研究の支援が始まった．その成果が国際学術誌に掲載されるまでさまざまに学術上の議論を行った．正に並走する形で支援いただいた．

このような支援の形があることは大変ありがたいことである．今後もナノテクノロジープラットフォーム事業の精神が継続されて，我が国の研究活動がより一層に活性化することを願う．

6．謝辞

本研究は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（分子科学研究所 分子・物質合成プラットフォーム）を通じて研究を支援いただきました．また，分子科学研究所・装置開発室よりも支援いただいております．加えて，JSPS 科研費基盤研究（JP17H02767，JP17H02923，JP19K03751，JP19H00891）の助成と豊田理化学研究所の特定課題研究による研究支援を受けて研究を進めました．感謝申し上げます．

7．研究成果

論文 1

A. Inui, R. Aoki, Y. Nishiue, K. Shiota, Y. Kousaka, H. Shishido, D. Hirobe, M. Suda, J. Ohe, J. Kishine, H. M. Yamamoto, Y. Togawa

“Chirality-Induced Spin-Polarized State of a Chiral Crystal $CrNb_3S_6$”

Physical Review Letters **124**, 166602/1-6 (2020).（2020/4/21 出版）

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.166602

— 科学新聞第 4 面　2020/5/22.

論文 2

Y. Nabei, D. Hirobe, Y. Shimamoto, K. Shiota, A. Inui, Y. Kousaka, Y. Togawa, and H. M. Yamamoto

“Current-induced bulk magnetization of a chiral crystal $CrNb_3S_6$”

Applied Physics Letters **117**, 052408/1-5 (2020).（2020/8/7 出版）

https://doi.org/10.1063/5.0017882

論文 3

K. Shiota, A. Inui, Y. Hosaka, R. Amano, Y. Onuki, M. Hedo, T. Nakama, D. Hirobe, J. Ohe, J. Kishine, H. M. Yamamoto, H. Shishido, and Y. Togawa

“Chirality-induced spin polarization over macroscopic distances in chiral disilicide crystals”

Physical Review Letters **127**, 126602/1-5 (2021).（2021/9/14 出版）

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.126602

— PRL Editors’ Suggestion に選出

— Featured in Synopsis in Physics (アメリカ物理学会: APS) on 9/14.

“Long-Range Spin Currents with Chiral Crystals”

Synopsis on Physics **14**, s113.

https://physics.aps.org/articles/v14/s113

論文 4

Hiroaki Shishido, Rei Sakai, Yuta Hosaka, and Yoshihiko Togawa

“Detection of chirality-induced spin polarization over millimeters in polycrystalline bulk samples of chiral disilicides $NbSi_2$ and $TaSi_2$”

Applied Physics Letters **119**, 182403/1-6 (2021).

https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0074293

特許 1

戸川欣彦，宍戸寛明，山本浩史，

「キラリティ検出装置，キラリティ検出方法，分離装置

及び分離方法」
特願 2019-092958 （出願日：2019 年 5 月 16 日）
PCT 出願：PCT/JP2020/019479 （国際出願日：2020 年 5 月 15 日）

特許 2
戸川欣彦，宍戸寛明，山本浩史，
「キラル物質装置」
特願 2019-092959 （出願日：2019 年 5 月 16 日，公開日：2020 年 11 月 19 日）

解説記事 1
戸川欣彦，「カイラリティとは何か－物質科学の視点から－」，数理科学 2021 年 3 月号 No.693, page 9-15.（2021/3/1 出版）

解説記事 2
戸川欣彦，「結晶カイラリティと巨視的スピン応答 ― カイラル磁性とスピン偏極」，日本物理学会誌 2021 年 10 月号 No. 76, page 646-651. （2021/10/1 出版）
― 目次において口絵に採用

参考文献

[1] A. Inui, R. Aoki, Y. Nishiue, K. Shiota, Y. Kousaka, H. Shishido, D. Hirobe, M. Suda, J. Ohe, J. Kishine, H. M. Yamamoto, and Y. Togawa, Physical Review Letters **124**, 166602 (2020).

[2] K. Shiota, A. Inui, Y. Hosaka, R. Amano, Y. Onuki, M. Hedo, T. Nakama, D. Hirobe, J. Ohe, J. Kishine, H. M. Yamamoto, H. Shishido, and Y. Togawa, Physical Review Letters **127**, 126602 (2021).

[3] 戸川欣彦，カイラリティとは何か－物質科学の視点から－，数理科学 2021 年 3 月号 No.693, page 9-15.

[4] 戸川欣彦，結晶カイラリティと巨視的スピン応答 ― カイラル磁性とスピン偏極，日本物理学会誌 2021 年 10 月号 No. 76, page 646-651.

[5] B. Göhler, V. Hamelbeck, T. Z. Markus, M. Kettner, G. F. Hanne, Z. Vager, R. Naaman, and H. Zacharias, Science **331**, 894-897 (2011).

[6] R. Aoki, Y. Kousaka, and Y. Togawa, Physical Review Letters **122**, 057206 (2019).

[7] H. Shishido, R. Sakai, Y. Hosaka, and Y. Togawa, Applied Physics Letters **119**, 182403/1-6 (2021).

[8] Y. Nabei, D. Hirobe, Y. Shimamoto, K. Shiota, A. Inui, Y. Kousaka, Y. Togawa, and H. M. Yamamoto, Applied Physics Letters **117**, 052408 (2020).

[9] M. Suda, Y. Thathong, V. Promarak, H. Kojima, M. Nakamura, T. Shiraogawa, M. Ehara, and H. M. Yamamoto, Nature Communications **10**, 2455 (2019).

[10] For a review, Y. Togawa, Y. Kousaka, K. Inoue, and J. Kishine, Journal of the Physical Society of Japan **85**, 112001 (2016).

[11] M. Stephens, Synopsis on Physics **14**, s113 (2021).

[12] 戸川欣彦，宍戸寛明，山本浩史，「キラリティ検出装置，キラリティ検出方法，分離装置及び分離方法」，特願 2019-092958（出願日：2019 年 5 月 16 日）.

[13] 戸川欣彦，宍戸寛明，山本浩史，「キラル物質装置」，特願 2019-092959（出願日：2019 年 5 月 16 日）.

（大阪府立大学　戸川 欣彦）

【お問い合わせ】
分子・物質合成プラットフォーム
自然科学研究機構 分子科学研究所
☎ 0564-55-7345
E-mail yokoyama@ims.ac.jp

ホームページ
http://nanoims.ims.ac.jp/