

令和元年5月30日現在

機関番号：73903

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19053

研究課題名(和文) グラフェンから電界放出される電子のスピン状態の解明と新規スピン偏極電子源への展開

研究課題名(英文) Spin state evaluation of electrons field-emitted from graphene edges and development of a novel spin polarized electron source

研究代表者

齋藤 弥八(Saito, Yahachi)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：90144203

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンから電界放出された電子のスピン偏極度を、電場・磁場重畳型スピン回転器とMott検出器の搭載された電界放出電子スピン偏極度測定装置により行なった。リップパターンを示すグラフェンエミッタに対して、室温において57.0%、低温(45K)において66.5%のスピン偏極度が測定され、グラフェンのエッジ部はスピン偏極していることが実証された。また、120分間にわたるスピン偏極度の経時変化では、偏極度の高い状態と低い状態を行き来する2つの状態が観察された。この偏極度の増減は、グラフェンのエッジへの水素の吸着・脱離に起因する事が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のグラフェン端のスピン秩序配列の実験的検証は、固体基板上的グラフェン・ナノリボンを試料とする各種の走査プローブ顕微鏡法による電子状態測定、グラフェン片集合体を試料とする磁気測定などの状況証拠的あるいは間接的なものでしかない。これに対して、本研究では、超高真空中で支持されたグラフェンの端からのトンネル効果により放出された電子のスピン偏極を直接測定するという独自の手法により、そのスピン偏極を実証した点に学術的意義がある。また、炭素ベースの全く新しいスピン偏極電子源の開発ならびにグラフェン端のナノ磁性を利用したスピントロニクスへの展開の萌芽となり得る点で社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：Spin polarization of field-emitted electrons from graphene edges was measured by a field emission apparatus equipped with a spin rotator and a Mott spin polarization analyzer.

For a graphene emitter showing a lip pattern, spin polarizations of 57.0% and 66.5% in magnitude at room temperature and low temperature (45K) were respectively measured, indicating the presence of spin-polarized states at graphene edges. Additionally, stepwise changes in the spin polarization between two states with high and low spin polarization were observed for a 120 min measurement, which is considered to be caused by adsorption and desorption of residual gases, such as hydrogen, on the graphene edges.

研究分野：材料物性

キーワード：グラフェン エッジ状態 電子スピン スピン偏極 電界放出 酸化グラフェン

1. 研究開始当初の背景

我々は、ナノカーボンからの電子放出に関する一連の実験的研究から、グラフェンから得られる電界放出顕微鏡 (FEM) 像は、グラフェンの端 (エッジ) に局在する π 電子軌道を反映したパターンを示す事を指摘してきた¹⁾。また、グラフェン端の特異なエッジ状態、特に zigzag 端での π 電子のフェロ磁性的なスピン偏極が理論的に予測されている²⁾。これらの実験的および理論的知見を背景にして、グラフェン端からの電子の真空中へのトンネル現象を使って、そのスピン状態を直接測定するという着想を得た。

2. 研究の目的

これまでのグラフェン端での π 電子のスピン秩序配列の実験的検証は、固体基板上的グラフェンナノリボンの走査トンネル分光測定^{3,4)}、あるいはグラフェン片 (フレーク) 集合体を試料とする磁気測定⁵⁾による状況証拠的あるいは間接的なものでしかなく、エッジでスピンの規則配列していることを直接的に示す実験はこれまで報告されていない。本研究では、グラフェン端から真空中に電界放出される電子のスピン偏極度を測定することにより、グラフェンのエッジ状態におけるスピン偏極の検証を目的とする。

3. 研究の方法

(1) スピン偏極度測定装置

グラフェンからの放出電子のスピン偏極の測定には、永井らにより開発された電界放出電子スピン偏極度測定装置⁶⁾により行なった。スピンの偏極度の測定には Mott 検出器を用いた。この装置では、電子はこの検出器に入射する前に、スピンの向きをマニピュレートする電場磁場重畳型スピン回転器が搭載されているので、スピン偏極を全方位にわたって測定することができる。

(2) グラフェンエミッタの作製

本研究では、電解研磨で先端を先鋭化したタングステン針先端に、電気泳動法によって酸化グラフェンを接着した。電気泳動法に用いた装置を図 1 に示す。酸化グラフェンを濃度 5×10^{-3} wt% で精製水に分散させた容器に陰極を挿入し、対向電極 (陽極) として酸化グラフェンを接着させるタングステン針を浸漬させた。タングステン針を取り付けたマイクロメータによって、陽極-陰極間の抵抗が $300\text{k}\Omega$ となる約 1.2mm まで近づけ、直流電圧 10V を 10 分間印加し続けた。酸化グラフェンは、水酸基 (-OH)、カルボキシル基 (-COOH)、エポキシ基 (>O)、ケトン (-O) などの負電荷を持つ酸素官能基をもつので、陽極に引きつけられ電界強度の高い先端に付着する。作製した酸化グラフェンエミッタの走査電子顕微鏡 (SEM) 像の一例を図 2 に示す。長さ $10\mu\text{m}$ 程度の酸化グラフェンがタングステン針先端に接着されていることが判る。

4. 研究成果

(1) FEM 像とスピン偏極度

作製した酸化グラフェンエミッタを、スピン検出器を後段に備えた FEM 装置に導入し、その FEM 像を観察した。図 3 は、エミッタに -0.26 kV を印加したときに観察された FEM 像であり、このときの全放出電流は $1\mu\text{A}$ であった。シート状の酸化グラフェンでは、エッジ部に電界が集中するため、一般的な電界放出エミッタと比較して低い電圧で FEM 像が観察される。また、FEM 像には、図 3 の矢印で示される縞状のパターン、およびその中央に暗線が見られた。この FEM 像は、グラフェンのエッジにおける π 電子軌道の空間分布の理

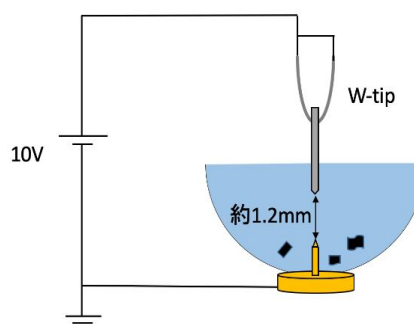


図 1 電気泳動法による酸化グラフェンエミッタ作製装置の概略図



図 2 酸化グラフェンエミッタの SEM 像

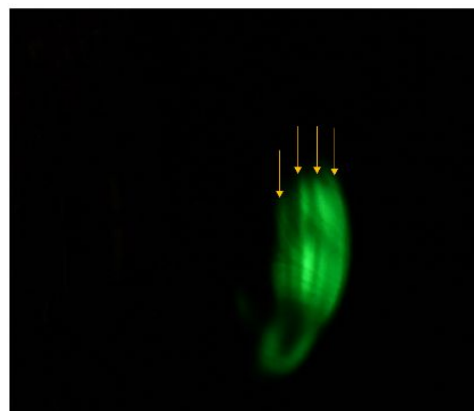


図 3 酸化グラフェンのエッジ部からの FEM 像

論予測⁷⁾と対応しており、酸化グラフェンでも同様の電子放出が生じている事を示唆している。プローブホールを通過する電流を 76nA として、室温および低温 (45K) において電界放出電子のスピンの偏極度を測定した。測定時におけるエミッタへの印加電圧は-1.0kV、引出電圧は室温と 45K において、それぞれ-0.63kV、-0.69kV とした。得られたスピン偏極度を表 1 に示す。ここに示したスピン偏極度は、 x 、 y 、 z 方向の各成分のベクトル和の大きさである。なお、各成分のスピン偏極度 P の定義は下の式(1)の通りである：

$$P = \frac{1}{S_{eff}} \frac{N_R - N_L}{N_R + N_L} \quad (1)$$

ここで、 S_{eff} は Sherman 関数 (本測定では 0.14)、 N_R と N_L はそれぞれ Mott 検出器の右側と左側に散乱された電子の数である。

低温において約 10% のスピン偏極度の増加がみられる。これは、スピンの熱的ゆらぎの抑制に起因すると推察される。また、測定時間 10 分間の放出電子がスピン偏極していることから、酸化グラフェンのエッジ部はスピン偏極していることが実証された。

また、45K における電界放出電子のスピン偏極度は、電子放出パターンの変化に伴って、増減することが判明した。

図 4 (a) のようにリップパターンの各縞の強度が均一な場合のスピン偏極度は 66.5% であるが、図 4 (b) のように明るい電子放出サイトが形成された場合には偏極度が 20% 程度まで低下した。図 4 (b) では、リップパターンの端で中央の暗線が消失し、明るい電子放出サイトが形成されていることから、スピン偏極度の低下は残留ガスの吸着に起因すると推察される。また、図 5 は偏極度を測定した電子放出サイトでの電流-電圧 (I - V) 測定結果であり、低い印加電圧で電子放出が生じる表面状態ではスピン偏極度が低下することが判明した。

表 1 グラフェンエッジからの電界放出電子のスピン偏極度

	平均	分散
室温	57.0	1.3
45 K	66.5	5.5

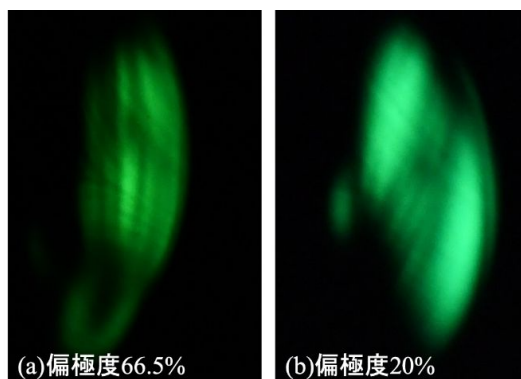


図 4 (a) 偏極度 66.5%、および (b) 偏極度 20% における FEM 像

(2) スピン偏極度の経時変化

図 6 に、放出電流 1 μ A、室温におけるスピン偏極度の経時変化を示す。各データ点は、表 1 と同様にスピン偏極度の絶対値を示しており、20 分の測定時間および偏極度の分散をエラーバーとして示している。120 分間にわたる電界放出電子のスピン偏極度は、測定開始後 60 分間では、20-25% の偏極度で安定であった。一方で、75 分で偏極度が低下したが、その後 23% まで増加したのうち、110 分後に再び低下した。この原因を明らかにするため、測定開始直前と 110 分後における I - V 特性の違いを図 7 に示す。図 5 と同様に、偏極度が低下した条件では、より低い電圧から電界放出が生じていた。偏極度の増減の要因として、残留ガスの酸化グラフェンエッジへの吸着・脱離があげられる。本研究で用いたスピン測定装置は超高真空 ($\sim 10^{-8}$ Pa) であるため、残留ガスの主成分は水素である。理論研究においても、水素終端したグラフェンエッジでは、磁化が 1 μ_B 減少して 0.3 μ_B

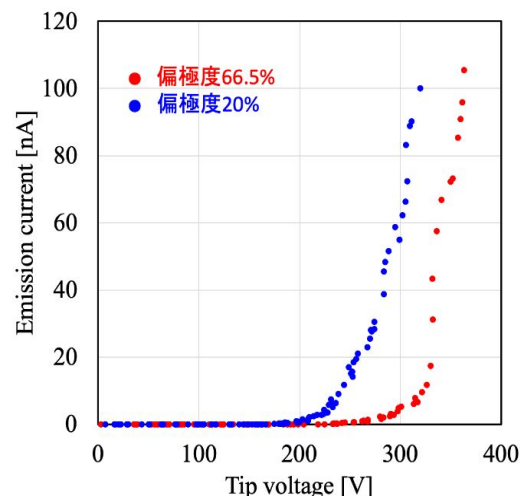


図 5 偏極度を測定した電子放出サイトの I - V 特性

となることが報告されている⁸⁾。本研究で明らかになった偏極度の増減も、理論予測と対応しており、グラフェンのエッジ部分への水素の吸着・脱離が電界放出電子のスピンの偏極度に影響を及ぼしていることが分かる。

(3) 成果の意義

本研究では、グラフェン端から π 電子をトンネル効果により真空中へ電界放出させ、そのスピン偏極状態を直接に検証する事ができた。この成果は、非金属物質のナノ磁性、金属を含まない新規なスピン偏極電子源の研究など新しい分野を開く芽となることが期待できる。

引用文献

- 1) N. Yokoyama, K. Nakakubo, K. Iwata, K. Asaka, H. Nakahara and Y. Saito, Surf. Interface Anal. **48** (2016) 1217
- 2) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1920
- 3) Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki and K. Kusakabe, Phys. Rev. B **73** (2006) 125415
- 4) G. Z. Magda, X. Jin, I. Hagymasi, P. Vancso, Z. Osvath, P. N.-Incze, C. Hwang, L. P. Biro and L. Tapasztó, Nature **514** (2014) 608.
- 5) Y. Wang, Y. Huang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang, and Y. Chen, Nano Lett. **9** (2009) 220
- 6) S. Nagai, H. Sakakibara, K. Hata, M. Okada, H. Mimura, Ultramicroscopy **111** (2011) 405
- 7) Y. Gao and S. Okada, Appl. Phys. Lett. **112** (2018) 163105
- 8) K. Tada, J. Haruyama, H.X. Yang, M. Chshiev, T. Matsui, and H. Fukuyama, Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 217203

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

齋藤弥八, グラフェンの電界放出顕微鏡法によるエッジ状態の研究, 豊田研究報告, 査読無し 第72号, 2019, 69-75

〔学会発表〕(計3件)

齋藤弥八, 渡邊雄大, 星野 徹, 中原 仁, Observation of Edge States of Graphene by FEM and FIM, 第55回フラーレンナノチューブグラフェン総合シンポジウム, 2018

Y. Saito, Y. Watanabe, T. Hoshino, H. Nakahara, K. Kunoh, S. Nagai, and K. Hata, FEM and FIM of Graphene: Possible Observation of Electronic States at Edges, The 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference, 2018

池水大夢, 久納和也, 来住昂宥, 永井滋一, 岩田達夫, 畑 浩一, 渡邊雄大, 中原 仁, 齋藤弥八, 電界放出電子によるグラフェンエッジのスピンの状態の観察, 2018年表面真空学会学術講演会, 2018

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

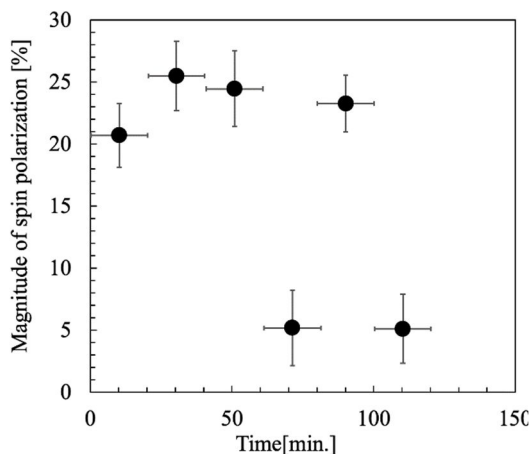


図6 全放出電流 $1\mu\text{A}$ における酸化グラフェンからの放出電子のスピンの偏極度の経時変化

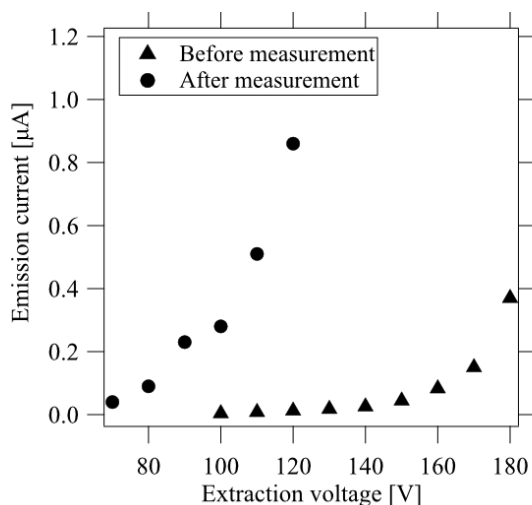


図7 図6に示した偏極度の経時変化測定の前と後での電子放出特性

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.toyotariken.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：永井 滋一

ローマ字氏名：NAGAI, Shigekazu

所属研究機関名：三重大学

部局名：大学院工学研究科

職名：助教

研究者番号(8桁): 40577970

(2)研究協力者

研究協力者氏名：中原 仁

ローマ字氏名：NAKAHARA, Hitoshi