

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600069

研究課題名(和文) ナノスピノイオニクスの開拓

研究課題名(英文) Development of nano spin-ionics

研究代表者

水口 将輝 (MIZUGUCHI, MASAKI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：50397759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノスピノイオニクスの学理を探究し、機能性に富んだエレクトロニクスの創出に向けた基盤の構築を目指した。磁性イオンを含んだ固体電解質におけるイオン伝導と局在スピノ系の磁気的相互作用を明らかにするため、固体電解質の電界効果について調べた結果、磁性元素に起因する明確な吸収スペクトルを取得することができた。また、炭素系物質におけるイオンと磁性発現の相関を調べるため、窒化ホウ素をモデルとしてCuイオンとの相互作用を調べる実験を行った結果、炭素系物質のエッジやトポロジカルな欠陥を通じた磁性発現にイオンの導入が有効なことを示唆する結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：This research aimed to clarify the scientific principle of nano spin-ionics and to demonstrate an application to functional electronics. Electric effects in a solid electrolyte including a magnetic ion were investigated. The role of ions for the magnetism in carbon-based materials was also investigated, and it was proved that addition of ions paves the way for inducing magnetization in the materials.

研究分野：磁性材料、スピントロニクス、機能性材料

キーワード：スピントロニクス 磁性 イオニクス

### 1. 研究開始当初の背景

スピントロニクス分野が成熟期に入っている。これまで、金属・半導体・絶縁体など様々な材料において、電荷とスピンの織りなす協奏的な機能が調べられてきており、対象となる現象は、磁化制御、スピン注入、スピン輸送、高周波応用など多岐に渡っている。これらの研究のほとんどにおいて、スピンの担い手は伝導電子あるいは伝導ホールであり、イオンにスピン伝播の機能を持たせた研究例は無い。電解質の様な固体中をイオンが動く現象を利用したエレクトロニクスは、固体イオニクスと呼ばれており、厳しい条件下でもその特性が安定であるため、環境調和型の技術として広く用いられている。例えば、自動車の排気ガスの清浄化・制御用酸素センサーや、モバイル機器に搭載されるリチウムイオン電池など、その応用分野は幅広い。特に、ナノメートルスケールにおけるイオン伝導現象を取り扱う分野として、“ナノイオニクス”という分野が萌芽し、にわかに注目を集めている。これは、良く知られたサイズ効果だけに限らず、ナノスケールでのイオンの移動がもたらす欠陥緩和や組成変動などの界面現象をマクロな機能として捉え、その機能を実現することを目指した研究分野である。ここでは、文字通りナノスケールのイオン伝導現象が取り扱われており、原子レベルの物質制御が必須となっている。そのため、ナノイオニクスはスピン機能の宝庫であると期待される。このような観点から、スピンイオニクスとスピントロニクスの融合を図ることにより、ナノスピンイオニクスという新たなパラダイムを開拓することを着想した。具体的には、高いイオン伝導率を示す超イオン伝導体におけるスピン偏極イオンの伝導現象と、イオン伝導と局在スピン系の磁氣的相互作用を解明することなどを目的とする。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、イオン伝導体におけるナノスケール領域のスピン輸送現象を明らかにし、“ナノスピンイオニクス”の領域を開拓することである。イオン伝導現象は日常の様々なエレクトロニクスに应用されているが、スピン機能を導入してその特性を評価した研究はほとんどない。一般に、イオン伝導率は電子伝導率と比較して低いため、特にナノ領域では個々のイオンが担うスピン機能を検出することが可能となり、その挙動が顕わに捉えられることが期待される。そこで本研究では、高いイオン伝導率を示す超イオン伝導体におけるスピン偏極イオンのスピン輸送特性や、イオン伝導と局在スピン系の磁氣的相互作用などを解明することにより、固体イオニクスにおけるスピン機能の総合的な理解を目指す。本研究を通して、ナノスピンイオニクスの学理を探究し、機能性に富んだエレクトロニクスの創出に向けた基盤の構築を目指す。

### 3. 研究の方法

磁性イオンを含んだ固体電解質におけるイオン伝導と局在スピン系の磁氣的相互作用を明らかにするため、固体電解質の電界効果について調べる実験を行った。5 mm × 5 mm のサイズに切り出した酸化膜付シリコン基板上に、Cr/Au 電極を蒸着した。その上に塩化鉄系イオン液体を塗布し、酸化を防止するため、電極周辺にマスクを施した。この素子の光学吸収測定を放射光科学研究施設フォトンファクトリー-BL16で行った。また、炭素系物質におけるイオンと磁性発現の相関を調べるため、窒化ホウ素をモデルとして Cu イオンとの相互作用を調べる実験を行った。単層グラフェン (SLG) を多結晶 Cu 基板上に化学気相蒸着法により成長した (SLG/Cu)。次に同 SLG 上に 100 nm の厚さの LiF を成膜した (LiF/SLG/Cu)。九州大学応用力学研究所の高エネルギーイオン発生装置を用いて、真空中において同ヘテロ界面に LiF 層側から高エネルギーイオン (2.4 MeV) を照射した。イオン照射後の試料は、純水リンスによって LiF 層を除去した後に電子状態や原子構造を顕微ラマン分光および X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) により評価した。

### 4. 研究成果

磁性イオンを含んだ固体電解質におけるイオン伝導と局在スピン系の磁氣的相互作用を明らかにするため、固体電解質の電界効果について調べた。Fe イオンを含むイオン液体に電界印加用の電極を取り付けた素子を作製した。素子の写真を図 1 に示す。予め、容量測

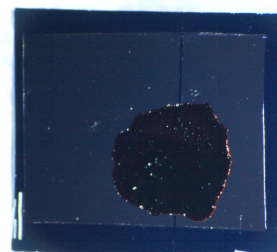


図 1 : Fe イオンを含むイオン液体に電界印加用の電極を取り付けた素子の写真。

定を行って素子のキャパシタンス特性を評価した。この素子の光学吸収測定を放射光科学研究施設フォトンファクトリーで行った結果、Fe 元素に起因する明確な吸収スペクトルを取得することができた。また、電界を印加した状態での吸収スペクトルの測定も行ったが、無電界状態でのスペクトルとの間で明確な変化を観測することはできなかった。さらに、素子垂直方向に 1.5 T の磁場を印加した状態での吸収測定も行った。Fe イオンが磁場により移動することにより吸収スペクトルに変化が生じることが期待されたが、優位な変化は確認されなかった。これらの原因として、素子に有効に電界が印加されていないことが考

えられ、イオン液体の厚さを含め素子構造を最適化する必要があることが分かった。

平行して、磁性イオンを含む多層系について、伝導電子と磁性イオンの相互作用の理論的なモデル化を進めた。その結果、界面のスピンの偏極率と相互作用の強さの相関が明らかになった。また、磁性イオンと固体金属が接合した界面について、局在磁性イオンと金属中の伝導電子との相互作用の理論的なモデル化を進めた。その結果、界面における相互作用の強さを定量的に見積もる手法確立の見通しを立てることができた。今後は、実際に定量的な見積もりを行い、実験との比較・検証を進めていきたい。

続いて、炭素系物質におけるイオンと磁性発現の相関を調べるため、窒化ホウ素をモデルとして Cu イオンとの相互作用を調べた。図 2 にイオン照射全後に未反応の LiF 層を除去した h-BN の B および N K-edge NEXFS スペクトルを示す。ピーク A および B, C はそれぞれ B 1s, N 1s $\rightarrow\pi^*$  および  $\sigma^*$  に由来する。イオン照射の後には、A, B, C のピーク強度が減少するとともに、新たなピーク (A', A'') が観察された。A' は N と基板との相互作用に起因し、A'' は BN とヘテロ原子との結合形成に起因する構造である。照射後に LiF 層を除去した試料において LiF とは異なる F 1s XPS スペクトルが観察された (図 3) ことを合わせ

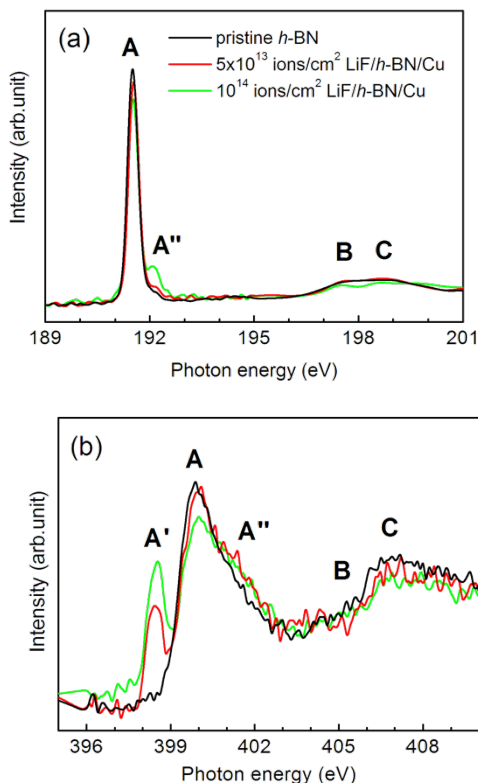


図 2 : イオン照射後の h-BN の (a) B および (b) N K-edge NEXAFS スペクトル。(黒) 照射前、(赤) 照射量:  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> (緑) 照射量:  $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>。X 線の入射角は基板垂直に対して  $60^\circ$  とした。

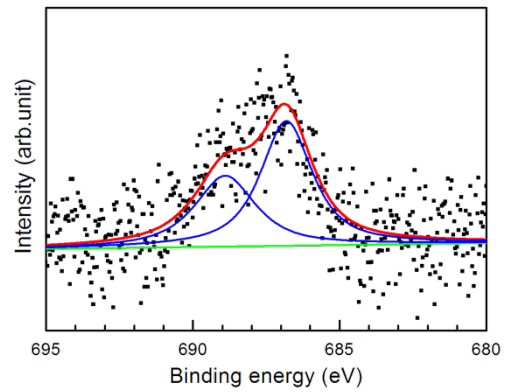


図 3 : LiF/h-BN/Cu へのイオン照射 ( $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>) 後の F 1s XPS スペクトル。

て考えると、同 A'' ピークはドーパされた F と h-BN 中の B との結合形成に由来することが示唆される。また、F 1s と Cu 2p の XPS スペクトルのピーク強度比からフッ素のドーパ量を見積もると、 $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射試料において 5-7 at% であることが分かった。このようなヘテロ原子ドーピングは、電子励起相互作用が支配的なエネルギー領域 (数 MeV) のイオンビームをグラフェンに照射することによって、電子励起後の緩和過程で、空間的に近接し同様に励起状態にあるヘテロ原子 (LiF 層中のフッ素原子) との間で結合の組換えが生じることに起因していると考えられる。これは、空間対称性が破れる炭素系物質のエッジやトポロジカルな欠陥を通じた磁性発現にイオンの導入が有効なことを示唆する結果であり、今後の幅広い応用が期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① “Effective fluorination of single-layer graphene by high-energy ion irradiation through a LiF overlayer”, S. Entani, M. Mizuguchi, H. Watanabe, L. Y. Antipina, P. B. Sorokin, P. V. Avramov, H. Naramoto, and S. Sakai, RSC Advances, 査読有, **6** (2016) 68525-68529, 10.1039/c6ra09631j.

② “Efficient stopping of current-driven domain wall using a local Rashba field”, G. Tatara, H. Saarikoski, and C. Mitsumata, Applied Physics Express, 査読有, **9** (2016) 103002-1-4, 10.7567/APEX.9.103002.

[学会発表] (計 7 件)

① 圓谷志郎, 水口将輝, 渡辺英雄, 滝沢優, ソロキンパヴェル, 檜本洋, 境誠司, “高エネルギーイオン照射による六方晶窒化ホウ素へ

のヘテロ原子ドーピング”，第 64 回応用物理学会春季学術講演会，2017 年 03 月 15 日，横浜市（日本）。

② 水口将輝，“スピンエネルギー変換素子の開発と機能評価”，TIA かけはし研究会（招待講演），2017 年 1 月 30 日，東京（日本）。

③ 圓谷志郎，水口将輝，渡辺英雄，檜本洋，境誠司，“高エネルギーイオン照射によるグラフェンへのヘテロ原子ドーピング”，第 40 回日本磁気学会学術講演会，2016 年 09 月 05 日，金沢市（日本）。

④ 水口将輝，“放射光を活用したスピントロニクス磁性材料の解析”，第 1 回実用スピントロニクス新分野創成研究会，2015 年 9 月 4 日，佐用郡（日本）。

⑤ 水口将輝，高梨弘毅“規則合金薄膜の新規創製とスピнкаロリトロニクス”，第 16 回九州・山口・沖縄磁気セミナー，2015 年 5 月 30 日，壱岐市（日本）。

⑥ 水口将輝，高梨弘毅“規則合金におけるスピнкаロリトロニクス”，平成 26 年度スピン変換年次報告会，2015 年 3 月 4 日，京都市（日本）。

⑦ C. Mitsumata, M. Mizuguchi, “Reducing critical spin current on spin torque oscillation in perpendicular magnetization system”, Intermag Europe 2014, 2014 年 5 月 8 日, Dresden (Germany).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水口 将輝 (MIZUGUCHI MASAKI)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：50397759

### (2) 連携研究者

三俣 千春 (MITSUMATA GHIHARU)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構  
・元素戦略磁性材料研究拠点・企画マネージャー  
研究者番号：70600542