

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 7 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K04879

研究課題名(和文) 二次元シート複合素子におけるスピン制御と検出

研究課題名(英文) Control and detection of spin in hybrid structures based on two-dimensional sheets

研究代表者

原 正大 (HARA, Masahiro)

熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・准教授

研究者番号：50392080

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：原子数個分の厚さを持つ二次元シート複合構造におけるスピン制御や検出を目的として研究を行った。グラフェンと酸化チタンナノシートの積層構造において、酸化チタンナノシート上に吸着した水分子や酸素分子がグラフェンの伝導に大きな影響を与えることが分かった。強磁性を示す新規二次元シートを探索するため、水酸化ニッケルナノシートの研究にも着手した。水酸化ニッケルナノシートを真空中で加熱することにより、二次元的な金属ニッケルに変換できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最近、原子数個分の厚さを持つ様々な二次元シートが見つかってきており、それらの特徴を活かした基礎研究や応用研究が世界中で盛んに行われている。本研究では二次元シート複合構造におけるスピン制御や検出(磁石としての性質を調べる)ことを念頭に研究を行った。その過程において、酸化チタンナノシートに吸着した分子を高感度に検出できることや、水酸化ニッケルナノシートを真空中で加熱することで、原子レベルに薄いニッケル磁石に変換できることを発見した。これらの結果は将来の高感度ガスセンサーや極めて薄い磁石を利用した電子素子に应用できることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have investigated a control and a detection of spin in hybrid structures composed of two-dimensional sheet with thickness of a few atoms. In a graphene/titanium oxide nanosheet hybrid structure, adsorptions of water and oxygen molecules on the titanium oxide nanosheet strongly affect the transport in the graphene. To seek a novel ferromagnetic two-dimensional sheet, we started to study nickel hydroxide nanosheets. We have found that the nickel hydroxide nanosheets are converted to two-dimensional nickel metal structures by thermal annealing in vacuum.

研究分野：ナノ構造物理

キーワード：二次元材料 グラフェン 酸化チタンナノシート 水酸化ニッケルナノシート スピン 強磁性 分子 吸着

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

基礎研究から医療応用まで幅広い分野で、研究対象の超微細化が進んでおり、ナノ磁石の制御や検出を行う重要性が増してきている。2010年のノーベル物理学賞の対象となったグラフェンの研究を皮切りに、原子数個分の厚さを持つ様々な二次元材料(二次元シート)が注目され、世界中で研究が盛んに行われている。二次元材料は従来の三次元材料とは異なる性質を持ち、さらに自在に積層することも可能であることから、超薄型の高機能電子素子等への応用が期待されている。本研究では、二次元シート複合素子におけるスピン制御と検出を当初の目的として、研究を開始した。

2. 研究の目的

研究開始当初の目的としては、高い移動度を持つグラフェン素子を作製し、平均自由行程やスピン拡散長が長いことを利用したスピン制御と検出に関する研究を計画していた。研究を進める中で、想定していた以上に積層構造作製が困難であり、まずは異なる二次元材料を積層した際における諸現象についての理解を深めることが、当初目的を達成するうえでも重要であることが分かった。また、2017年頃から強磁性を示す二次元材料が報告されるようになり、強磁性を示す新規二次元材料の探索も念頭に実験を進めることにした。本研究では、化学的に剥離された酸化チタンナノシートや水酸化ニッケルナノシートに着目し、グラフェンとの積層界面における現象や磁氣的挙動について、様々な実験を行った。

3. 研究の方法

グラフェンと酸化チタンナノシートを積層し、原子間力顕微鏡を用いて観察することにより、積層構造における界面現象(特に水の挙動)を調べた。また、電子線リソグラフィを用いて微細電極を配置し、電界効果トランジスタ(FET)構造を作製した。伝導特性を評価することで、界面状態や分子吸着の影響について、詳細に調べた。新規二次元磁性材料を探索するために、広島大学放射光科学研究センターにおいて、磁気円二色性(XMCD)測定を行った。

4. 研究成果

(1) グラフェン/酸化チタンナノシート複合構造 FET における分子吸着の影響

図1に示すようにグラフェン上に酸化チタンナノシートを積層し、FET構造を作製した。研究開始当初は、酸化チタンナノシートをスピン注入の絶縁膜として利用することを想定していたが、酸化チタンナノシート表面における分子吸着がグラフェンの伝導に大きな影響を与えることが分かったため、詳細に調べることにした。ここで、シリコン基板にゲート電圧を印加することにより、グラフェンのキャリア密度を制御することが出来る。

図2はゲート電圧の掃引に対して、ドレイン電流の変化をグラフにしたものである。大気中(オレンジ)の測定では、ゲート電圧の向きによって異なる履歴(ヒステリシス)が生じている様子が分かる。1時間程度の真空引きにより、緑のグラフのようにヒステリシスが消失し、わずかに負の傾きを示す。この結果より、大気中で大きなヒステリシスの要因となっていた酸化チタンナノシート上の水分子が真空引きにより除去され、グラフェンはp型(キャリアがホール)の伝導を示していると考えられる。次に真空中で紫外光(波長254nm)を照射後、測定した結果が紫のグラフである。全体的に電流値が大きく下がり、ゲート電圧の正負に対して、対称に近い形に変化した。ここでは紫外光照射により、酸化チタンナノシート上に吸着していた酸素分子等が脱離することにより、ゲート電圧特性に大きな変化が生じたと考えられる。

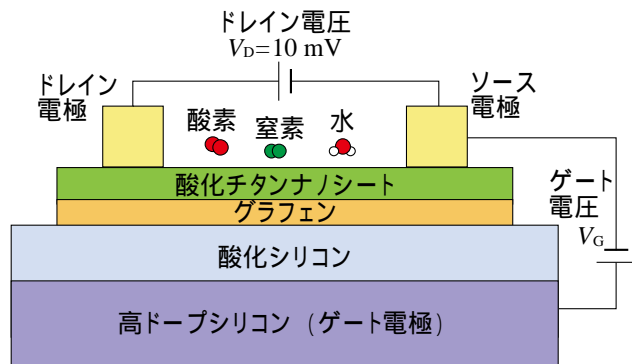


図1: 電界効果トランジスタの模式図

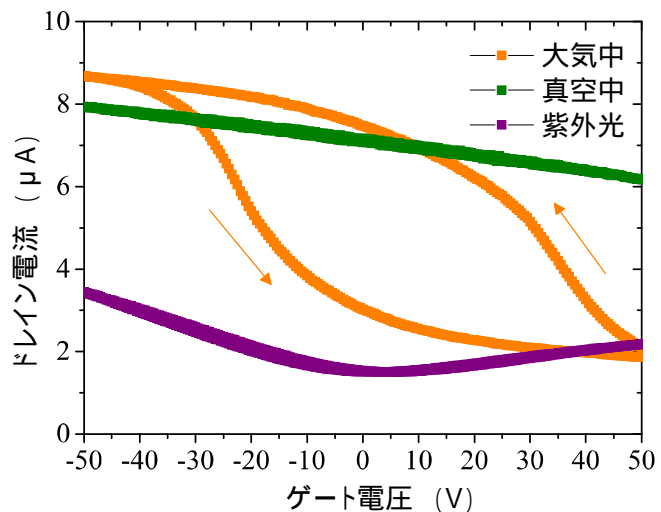


図2: ゲート電圧に対するドレイン電流の変化

ガス吸着の影響（特に酸素分子と水分子）を詳細に調べるために、真空中で紫外光を照射した後、ガス流入した際のドレイン電流の変化を測定した。図3はガス流入後の時間変化であり、乾燥窒素（緑）を流入した際には、吸着が生じないため、電流値の変化が見られないことが分かる。一方、乾燥酸素（赤）や加湿酸素（ピンク）では、大きな電流変化が見られた。加湿窒素（青）でも電流変化が見られることから、酸素分子と水分子双方が酸化チタンナノシート上に吸着し、グラフェンの伝導に大きな影響を与えることが分かった。また、加湿酸素中でゲート電圧特性を測定すると、非常に大きなヒステリシスが観測された。

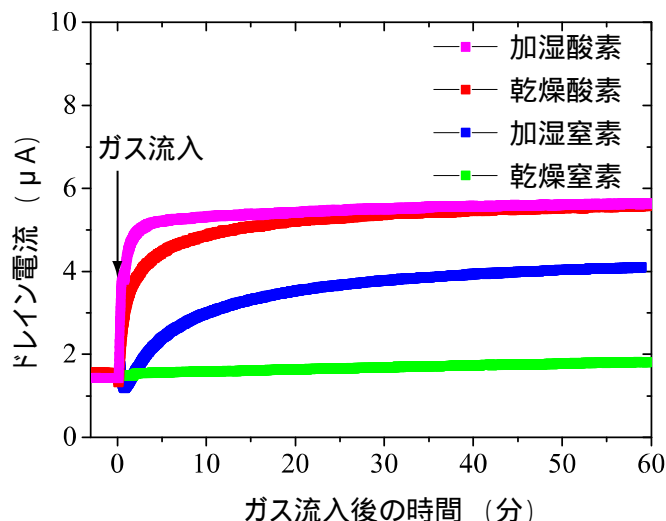


図3：ガス流入後のドレイン電流の時間変化

(2) 水酸化ニッケルナノシートの構造および磁性に対する加熱の効果

強磁性を示す二次元材料の探索という観点で、水酸化ニッケルナノシートの磁性についての研究を行った。図4は水酸化ニッケルナノシートをシリコン基板上に積層した試料の原子間力顕微鏡 (AFM) 画像である。

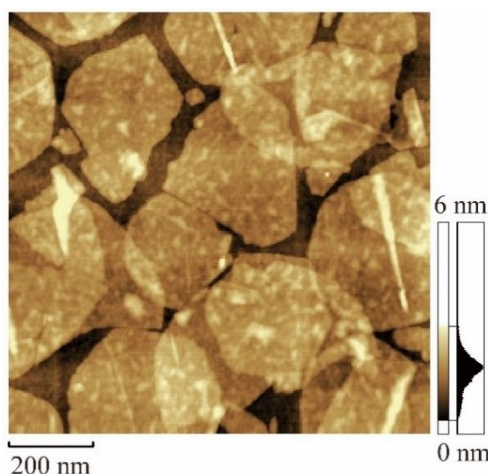


図4：水酸化ニッケルナノシートのAFM画像

超高真空中で異なる温度で加熱を行い、構造や磁性の変化を調べた。図5はX線吸収スペクトル (XAS) の測定結果であり、ニッケル原子における2p軌道から3d軌道への遷移に対応している。一般的に価数の変化にともなってスペクトル形状が変化することから、各加熱温度のスペクトル形状を比較することで、水酸化ニッケルナノシートの構造変化を知ることが可能である。

まず加熱前のXASスペクトルから水酸化ニッケルナノシート中のニッケルの価数は2価であることが分かる。200までは大きな変化が見られないことから、水酸化ニッケルのまま存在していると考えられる。250でスペクトル形状が大きく変化し、加熱前に比べてブロードなスペクトルへ変化した。この特徴は金属状態で一般的に見られるスペクトルであり、実際に蒸着した金属ニッケル薄膜のスペクトルと良い一致が見られた。400でも同様なスペクトルを示すことから、250以上で真空加熱することにより、水酸化ニッケルナノシートから金属ニッケルへ変換されることが分かった。真空中加熱により金属化した試料を大気中に取り出し、2か月後に再測定を行ったところ、加熱前と同様なスペクトルが観測された。この試料を再加熱しても金属化は起きないことから、価数が2価の酸化ニッケルに変化していると考えられる。

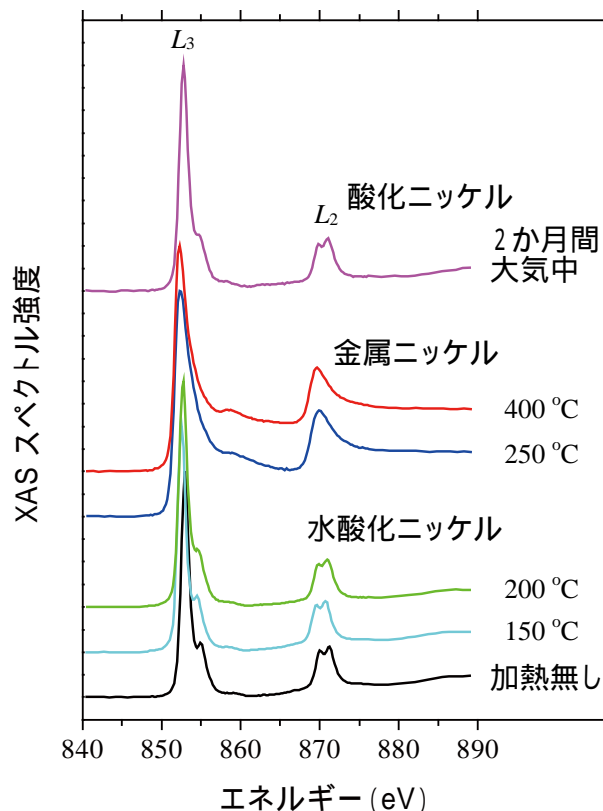


図5：XASスペクトル強度の加熱による変化

次に試料に対して垂直に外部磁場 (1.1 T) を印加し、磁場の反転に対する偏光 X 線の吸収スペクトルの差分をとることで、磁気円二色性 (XMCD) スペクトルを測定した。図 6 は、各加熱温度による変化を示しており、200 °C までは水酸化ニッケルナノシートの状態を保っていることから、室温では強磁性を示さないことが分かる。一方、金属化が起る 250 °C ではわずかに XMCD スペクトルが観測され、400 °C では明瞭に観測された。大気により酸化された試料ではシグナルが消失した。

金属状態における XMCD スペクトル強度の違いを理解するために、原子間力顕微鏡で表面形状観察を行った。250 °C 加熱の試料は加熱前の水酸化ニッケルナノシートの二次元形状を保っていたのに対して、400 °C 加熱の試料は基板上でニッケルが拡散し、粒子が分散された形状へ変化している様子が見られた。250 °C 加熱試料では垂直方向への磁化が揃いにくいため、XMCD スペクトルが抑制されていると考えられる。

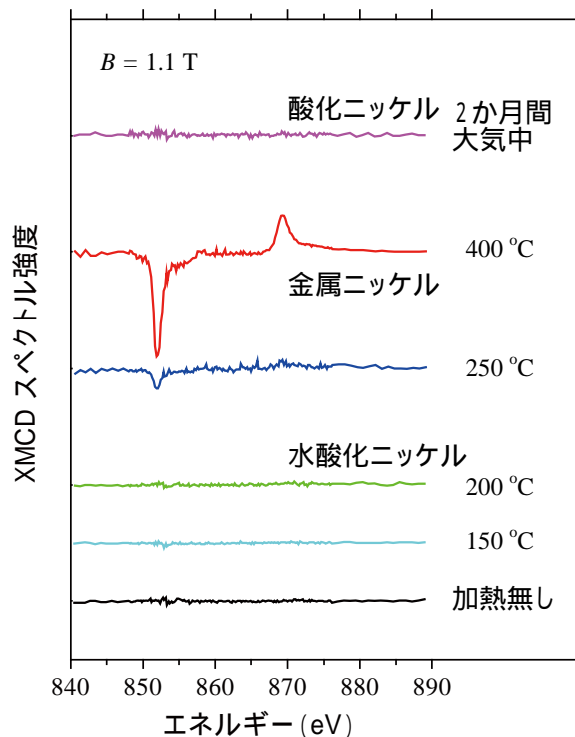


図 6 : XMCD スペクトル強度の加熱による変化

(3) 成果のまとめと今後の展望

酸化チタンナノシートはバルクの酸化チタンと同様に超親水性 (水が極めて付きやすい) や光触媒性を持つ材料であり、グラフェンと組み合わせることで、分子吸着現象を高感度に検出できることが分かった。(1) では、グラフェンの上に酸化チタンナノシートを積層した FET について述べたが、反転させた構造でも研究を行っている。また、酸化チタンナノシートとグラフェンの間に水がトラップされる様子を、原子間力顕微鏡で観測することにも成功している。これらの知見をもとに、酸化物ナノシートを用いた二次元シート複合素子を様々な分野に応用していきたい。

(2) で紹介した水酸化ニッケルナノシート以外にも、酸化マンガンナノシートの研究にも取り組んだ。現状では、シートサイズが大きいナノシートを得ることが難しく、明確な結果を得るまでには至らなかったが、今後も様々な二次元シートの可能性について探していきたい。水酸化ニッケルナノシートとグラフェンを積層した実験も開始しており、複合構造におけるスピン関連現象について調べていきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 志手大輝, 嘉月悠人, 上地清太, 伊田進太郎, 原正大
2. 発表標題 グラフェン/水酸化ニッケルナノシート複合素子における電気伝導
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上大希, 上地清太, 志手大輝, 嘉月悠人, 船津麻美, 原正大
2. 発表標題 グラフェン電極を用いたチタニアナノシートの伝導特性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上地清太, 井上大希, 嘉月悠人, 志手大輝, 船津麻美, 原正大
2. 発表標題 酸化チタンナノシート表面における吸着水のAFM観察
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Hara, Y. Yoshida, D. Inoue, S. Uechi, D. Shite, Y. Katsuki, A. Funatsu, F. Shimojo
2. 発表標題 Effects of molecule adsorption on a graphene /titanium oxide nanosheet hybrid FET device
3. 学会等名 GRAPHENE WEEK 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 正大, 小林 遥希, 船津 麻美, 伊田 進太郎, 下條 冬樹
2. 発表標題 水酸化ニッケルナノシートの構造及び磁性に対する加熱の効果
3. 学会等名 電子情報通信学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田優介, 井上大希, 上地清太, 志手大輝, 嘉月悠人, 船津麻美, 下條冬樹, 原正大
2. 発表標題 グラフェン/酸化チタンナノシート複合FET 素子における分子吸着の影響
3. 学会等名 ナノ学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田優介, 井上大希, 上地清太, 船津麻美, 原正大
2. 発表標題 グラフェン/酸化チタンナノシート複合素子における伝導特性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 成尾友佑, 高木健誠, 沢田正博, 生天目博文, 谷口雅樹, 船津麻美, 原正大
2. 発表標題 化学剥離酸化マンガンナノシートのXMCD測定
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masahiro Hara, Tatsuya Imafuku, Kensei Takaki, Yuhsuke Naruo, Asami Funatsu, Hiroyuki Yokoi
2. 発表標題 Charge transfer in a graphene/titania nanosheet hybrid structure under UV irradiation
3. 学会等名 Graphene 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

熊本大学大学院先端科学研究部基礎科学部門物理科学分野原研究室 http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/physics/meso/index.html

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考