

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17676

研究課題名(和文)水素修飾グラフェンにおける巨大スピン軌道相互作用の検証

研究課題名(英文) Experimental verification of huge spin-orbit interaction in hydrogenated graphene

研究代表者

中村 壮智 (Nakamura, Taketomo)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：50636503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンは水素で修飾して対称性を破ることで、素のグラフェンと比べて100倍以上もの巨大なスピン軌道相互作用が得られることが示唆されている。そこで本研究では水素化グラフェンにおける巨大なスピン軌道相互作用の検証とこれを用いたスピントロニクスデバイス実現を目指し、スピン注入素子の作成と逆スピンホール効果の検出を行った。その結果、水素化グラフェン素子の作成に成功し、その素子特性から先行研究よりは小さいものの水素化によって確かにスピン軌道相互作用が増大していることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Recently, the spin-orbit interaction (SOI) in hydrogenated graphene (H-graphene) is expected to be enhanced 100 times compared to the pristine graphene due to breaking inversion symmetry. In this study, I verified the enhancement of the SOI by detecting inverse spin Hall effects in H-graphene in order to realize H-graphene spintronics devices. I fabricated spin-injection devices and succeeded in injecting spin currents into H-graphene and detecting inverse spin-Hall effects. The estimated value of the SOI is less than the previous work but clearly enhanced by hydrogenation.

研究分野：物性実験

キーワード：グラフェン 水素化 スピン軌道相互作用 スピン注入 スピンホール効果

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは軽元素である炭素のみで構成されていること、構造が高い対称性を持つことから、スピン軌道相互作用が小さく、半導体のようにゲートによって変調させるのも難しい。ところが近年、グラフェンにスピン軌道相互作用を導入する方法として、原子や官能基での修飾が注目されるようになってきた。2013年には最も軽い元素である水素を0.1%程度修飾することで、素のグラフェンの100倍以上である2.5 meVもの巨大なスピン軌道相互作用の導入に成功したという報告も行われた。しかしながらその後、水素修飾グラフェンにおけるスピン軌道相互作用の増大の追試や再検証実験は行われておらず、水素修飾グラフェンを用いたスピントロニクス素子の研究もあまり行われていない。

2. 研究の目的

本研究では水素修飾グラフェンにおけるスピン軌道相互作用の増大の検証、および水素修飾グラフェンを用いたスピントロニクス素子の実現を目指して研究を行った。これまでの水素修飾グラフェンの研究ではスピン軌道相互作用を通常の電気伝導度から求めるという方法がとられていたが、これはバリスティック伝導の効果やスピンホール効果とバレーホール効果といった様々な効果が混ざってくるため解析が煩雑になるためクリアな検証とは言い難い。本研究ではスピン軌道相互作用によって引き起こされるスピン流と電流の変換現象を通じて、直接的にスピン軌道相互作用を測定することを目指した。

また、水素修飾によるスピン軌道相互作用増大のメカニズムを明らかにするため、他の原子層においても水素修飾を行い、物性がどのように変わるのかを検証し、また、最終的には単一の原子層を加工することで、スピン注入素子やトンネル接合などを形成することを目指した。

3. 研究の方法

水素修飾グラフェンにおけるスピン軌道相互作用増大の検証のため、強磁性体をもちいた電極から水素修飾グラフェンにスピン注入を行い、逆スピンホール効果によって純スピン流に対して垂直方向に生じる起電力を測定した(図1内挿図)。この逆スピンホール電圧はスピンの向きにも依存するため強磁性電極の磁化と垂直方向に磁場を印加し Hanle 効果に相当する起電力の振動を観測することでスピニコヒーレンス等も同時に測定を行った。試料は主に高配向性熱分解グラファイトをスコッチテープ法で剥離し熱酸化膜付シリコン基板上に転写したものに電極を蒸着し、HSQ (hydrogen silsesquioxane) と呼ばれる無機系の薬品を塗布した後、電子線を照射することで試料の

水素修飾を実現した。この作成方法は電極材料を変えることでスピン注入素子以外の試料も作成できる。

また、グラフェンの水素修飾によって単一のグラフェンのみを用いた素子を作成することを目指したが、グラフェン以外の原子層膜でも同様のことができないか複数の原子層膜で試料作成を行った。

4. 研究成果

まず水素修飾グラフェンに強磁性体であるパーマロイの電極を2つつ持つ横型のスピバルブ素子を作成し、その動作を確認した。その結果0.1%程度の水素修飾によってグラフェンのスピニコヒーレンスがやや低下することが分かった。これはグラフェンを水素修飾することによって生じた欠陥と増大したスピン軌道相互作用によるものだと考えられる。また、面直方向に磁場を加えて Hanle 効果も調べたが驚くべきことに通常の Hanle 効果とは異なり磁場に対して非対称な振る舞いを示した。これは水素修飾によって増大したスピン軌道相互作用による面内の有効磁場によってスピン歳差運動が変調されると考えると説明でき、その大きさは60 mT程度と見積もられた。これは以前に報告されたスピン軌道相互作用の大きさから想定されるよりも1桁程度小さいが、確かに水素修飾によって増大していることが分かった。

またパーマロイ電極から電氣的にスピン注入を行って純スピン流を流し、水素修飾グラフェン内に生じる起電力を調べたところ、純スピン流に直行する方向に起電力が生じていることが分かった。この起電力は面直磁場によって振動し、その周期は前述の横型スピバルブ素子で見られたものと整合する周期であった(図1)。これは生じた起電力がスピン流の角運動量に反映しており、スピン流が逆スピンホール効果によって起電力変換されたということの意味している。

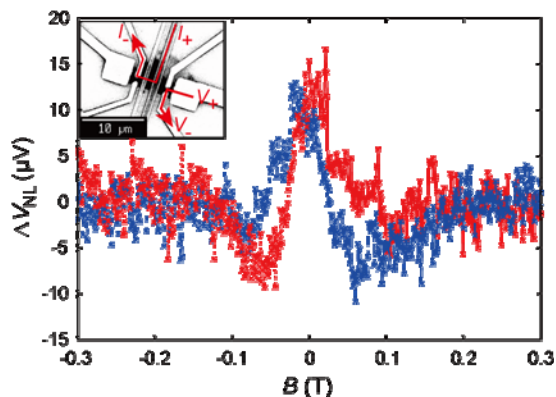


図1 水素修飾グラフェン内に生じた逆スピンホール電圧の面直磁場依存性。

また、逆スピンホール効果以外の方法でスピン軌道相互作用の強さを見積もる方法としてシュブニコフドハース振動の変調を調べる方法がある。そこで水素修飾グラフェン

に通常の Ti/Au 電極を蒸着し伝導度の磁場依存性を調べた。測定範囲ではスピン軌道相互作用の強さを見積もれるようなはっきりとしたシュブニコフドハース振動は見られなかったが、ゼロ磁場近傍において弱局在に起因する抵抗ピークが観測された (図 2)。弱局在による抵抗ピークは散乱のあるバリスティック伝導系で見られる現象だが、これはスピン軌道相互作用が強くなると弱まり反転することが知られている。この系でも水素修飾量を増やすにしたがって抵抗ピークが減少し、スピン軌道相互作用が増大していることを定性的に示している。

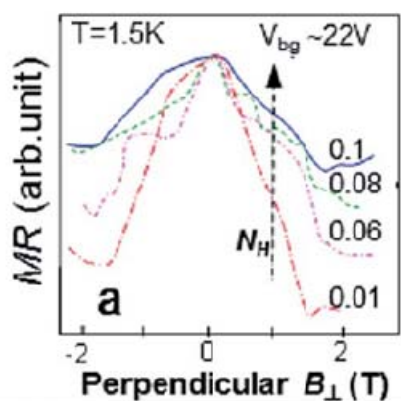


図 2 水素修飾グラフェンの磁気抵抗。

これらの成果によって、単一のグラフェンを水素修飾することで部分的にスピン軌道相互作用の強度を変えることができること示された。グラフェンに細孔を開けることでこれを強磁性に変えることができ、さらにその飽和磁化を水素修飾によって変えることができることもすでに示している。これらの技術を組み合わせることで強磁性体を用いなくても単一のグラフェンから、スピン流生成・注入、伝播・操作、検出を行うことができる素子を作成することができると期待でき、実際の素子を実現するのが今後の課題である。

また、単一膜に様々な機能を持たせ素子化できないかを検証するため、グラフェン以外の原子層の 1 つとして MoS₂ に注目した。MoS₂ は電子線の照射によって構造相転移し半導体から金属に相転移することが TEM 観測によって示唆されているが、これを利用して一枚の MoS₂ 上にショットキー接合を形成できる可能性がありこれを検証した。

グラフェンと同様に結晶から剥離し熱酸化膜付きシリコン上に転写した MoS₂ にリソグラフィとスパッタリングによって電極を形成し、電極間に電子線を照射することによって構造相転移を引き起こし金属化、ショットキー接合となるかを調べた。その結果、電子を 1 億個/nm² の密度で照射したものと非照射のものでは何も観測されなかったが、電子を 1.6 億個/nm² の密度で照射したものではシ

ョットキー特性を得ることができた (図 3)。金属半導体界面を SMS の順に 2 つ経由するパスでは対称で非線形な電流電圧特性が得られており、たしかにショットキー接合が形成されていることがわかる。

その後この試料について発光等を調べたが、電子照射時の表面の汚れによってあまり良い結果が得られていない。これは表面に保護層を設けるなどして電子線を照射した後保護層をはがす等、プロセス工程の工夫によって改善できると考えられる。

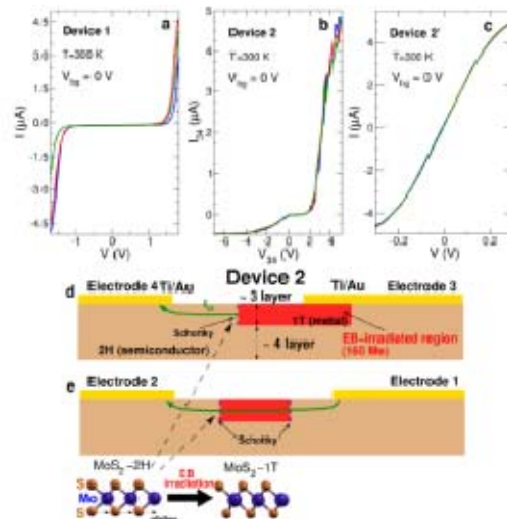


図 3 照射量を変えた MoS₂ 素子の IV 特性と電流パスの模式図。最下段の図は MoS₂ の構造を示す。

また、黒リンについても同様の可能性を調べるため、グラフェンと同様に細孔によって強磁性化するかどうかを調べた。その結果、確かに MH 曲線にヒステリシスが現れ強磁性が発現することが確認できた。これは水素修飾プロセスによって増大することもわかったが、磁化の主な要因としては水素よりは酸素が主であり、水素修飾そのものの効果は今のところ自明ではない。

<引用文献>

- ① T. Kato, T. Nakamura, J. Kamiyo, T. Kobayashi, Y. Yagi, and J. Haruyama, Applied Physics Letters **104**, 252410 (1-4) (2014).
- ② Y.-C. Lin, D. O. Dumcenco, Y.-S. Huang, K. Suenaga, Nature Nanotechnology **9**, 391-396 (2014).

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 5 件)

- ① T. Kato, J. Kamiyo, T. Nakamura, C. Ohata, S. Katsumoto, and J. Haruyama RSC Advances, 査読有, Vol. 6, pp.

- 67586-67591, 2016 年
DOI:10.1039/C6RA11648E
- ② Y. Katagiri, T. Nakamura, A. Ishii, C. Ohata, M. Hasegawa, S. Katsumoto, T. Cusati, A. Fortunelli, G. Iannaccone, G. Fiori, S. Roche and J. Haruyama
Nano Letters, 査読有, Vol. 16, No. 6, pp. 3788-3794, 2016 年
DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01186
- ③ Y. Nakanishi, A. Ishi, C. Ohata, D. Soriano, R. Iwaki, K. Nomura, M. Hasegawa, T. Nakamura, S. Katsumoto, S. Roche, and J. Haruyama,
Nano Research, 査読有, Vol. 10, No. 2, pp. 718-728, 2016 年
DOI: 10.1007/s12274-016-1355-8
- ④ T. Nakamura, J. Haruyama, and S. Katsumoto,
Journal of Physical Society of Japan, 査読有, Vol. 85, No. 10, pp. 105002-1-2, 2016 年
DOI:10.7566/JPSJ.85.105002
- ⑤ Y. Katagiri, T. Nakamura, C. Ohata, S. Katsumoto, and J. Haruyama,
Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 110, No. 14, pp. 143109-1-3, 2017 年
DOI:10.1063/1.4979831

[学会発表] (計 4 件)

- ① T. Nakamura, Inverse spin Hall effect in hydrogenated graphene, 21st International Conference on Electronic Properties of Two Dimensional Systems, 2015 年 7 月 26 日～2015 年 7 月 31 日, 仙台国際センター (宮城県・仙台市)
- ② T. Nakamura, Spin-orbit interaction in hydrogenated graphene, SpinTech VIII, 2015 年 8 月 10 日～2015 年 8 月 13 日, Basel (Switzerland)
- ③ 中村壮智, 水素修飾グラフェンにおける逆スピンホール効果, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 16 日～2015 年 9 月 19 日, 関西大学 (大阪府・吹田市)
- ④ Y. Katagiri, T. Nakamura et al., Detection of photo current arising from atom-thin MoS₂ Schottky junction fabricated by electron beam irradiation, The 52nd FNTG Symposium, 2017 年 3 月 1 日～2017 年 3 月 3 日, 伊藤国際学術研究センター (東京都・文京区)

[その他]

ホームページ等

<http://kats.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 壮智 (NAKAMURA, Taketomo)