

令和元年6月21日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03875

研究課題名(和文) グラフェン/酸化物磁性体接合の磁気近接効果とスピン流制御の研究

研究課題名(英文) Magnetic proximity effect and spin-current control in graphene/magnetic oxide junctions

研究代表者

境 誠司 (Sakai, Seiji)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・上席研究員(定常)

研究者番号：10354929

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,000,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンは、次世代のスピン트로ニクス材料として大きな期待を集めている。グラフェンを用いたスピン트로ニクスデバイスの研究では、グラフェンへの効率的なスピン偏極キャリア(スピン流)の注入とスピン流の偏極状態の制御が重要な課題である。これら研究は、従来、磁性金属を電極に用いた素子について行われてきたが、有力な解決策は得られていない。これに対して、本研究では磁性酸化物によるグラフェンのスピン流制御について検討を行い、ハーフメタリックなLSMOとの接合によりグラフェンに高スピン偏極なキャリアを注入できること、また、絶縁体のYIGとの接合によりキャリアのスピン偏極の向きを制御できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られたグラフェン/酸化物磁性体の磁気近接効果に関する研究成果は、グラフェンを用いた次世代スピン트로ニクスデバイスの実現に繋がるものであり、それによる情報デバイスの省エネ化など電子情報技術の発展に貢献することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Graphene is receiving great attention as one of the most promising materials for future spintronics due to their outstanding transport properties of spin-polarized charge carriers and two-dimensionality. The key research issue in developing graphene-based spintronic devices is to realize effective injection and modulation of spin-polarized carriers in graphene. However, the graphene-based devices consisting of ferromagnetic metal electrodes studied so far revealed the low spin injection efficiency and difficulty in effective spin manipulation. We for the first time demonstrated that highly-effective spin injection can be realized by utilizing the heterostructures of graphene and half-metallic magnetic oxide (LSMO) in the study of spin-polarized metastable He atom deexcitation spectroscopy. Furthermore, we also revealed that the carrier spin polarization in graphene can be controlled by the magnetic proximity effect in the graphene/insulating magnetic oxide (YIG) heterostructure.

研究分野：スピン트로ニクス、ナノ材料工学、表面・界面物性、量子ビーム計測

キーワード：グラフェン 二次元物質 スピン트로ニクス 界面 電子・スピン物性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、長いスピン拡散長や高いキャリア移動度などスピン流の伝達材料として優れた性質を有し、スピントロニクスへの応用が期待されている。非磁性でスピン軌道相互作用が弱いグラフェンをスピントロニクスの素子に用いるためには、磁性体やスピン軌道相互作用が強い材料と組み合わせるグラフェン内のスピン流を効果的に制御する技術が不可欠である。

グラフェンのスピン流制御の研究は、これまで、グラフェンと磁性金属の直接的な接合やグラフェンと磁性金属の間にトンネル障壁を設けた磁性電極によるスピン注入が試みられてきた。これらヘテロ接合では、界面におけるグラフェンの電子状態の変化や高い注入抵抗によりグラフェンの伝導性が損なわれること等の問題が露見しており、スピン流制御の研究は未だ手探りの状況にあった。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェンのスピン流制御を実現する新たな磁性材料として酸化物磁性体に着目した。酸化物磁性体は、高スピン分極率や絶縁性など電気・磁気的物性のバラエティに富む。申請者が注目したのは、グラフェン/酸化物磁性体接合の磁気近接効果に基づくスピン流制御の可能性であった。グラフェン/酸化物磁性体接合を用いることで、グラフェンの高い伝導性を損なうことなく酸化磁性体の近接効果によりキャリアのスピン分極を制御できれば、グラフェンへのスピン流の効率的注入やスイッチングをはじめスピン流制御に関する種々の機能の設計が可能と考えた。そこで、グラフェンスピントロニクスデバイスのスピン注入電極およびスピンゲート電極への応用を視野に、グラフェンとハーフメタリック及び絶縁性の酸化物磁性体からなるヘテロ接合の作製と電子スピン物性の研究を行った。

3. 研究の方法

グラフェン/酸化物磁性体接合の磁気近接効果の観測には、最表面感性を持つスピン偏極準安定脱励起分光 (SPMDS) を用いた。SPMDS では、スピン偏極させた三重項励起状態の He^* 原子を熱エネルギー程度の速度で試料に照射し、試料表面の電子との間でスピン選択的に生じる He^* の脱励起過程 (1s 空孔へのスピン選択的電子移動と付随する 2s 電子の放出) を利用して表面のスピン分極を検出する。試料表面における He^* 原子の脱励起過程は最表面よりも真空側で生じるため、グラフェンで完全に被覆されたグラフェン/酸化物磁性体接合を作製し、本手法による測定を行うことで、接合の表面にあるグラフェンのバンド構造および同スピン偏極の様相を選択的に観測することに成功した。

4. 研究成果

・ハーフメタリックの磁性電極材料である $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) に着目し、単層グラフェン/LSMO 接合の電子・スピン物性の研究を行った [S. Sakai et al., ACS Nano, ACS Nano 10, 7532-7541 (2016), プレス発表]。SPMDS により同接合に含まれるグラフェンの電子状態とスピン偏極状態を観測した結果、同接合では、グラフェンの伝導を担うバンドが本来のバンド形状を保ちつつスピン分裂を生じていることが明らかになった。フェルミレベル近傍の電子 (キャリア) のスピンは、LSMO の伝導電子のスピンと同方向に偏極しており、スピン偏極の大きさは磁性金属表面に匹敵する (スピン偏極率: 数 10% 程度) であることが分かった。本研究の結果、酸化物磁性体 (LSMO) がグラフェンに原子レベルで近接することで、非磁性のグラフェンが磁性体に変化すること (磁気近接効果) が初めて明らかになった。さらに、磁気近接効果のメカニズムについて理論計算に基づく考察を行い、グラフェン/LSMO 界面では LSMO の表面を終端する酸素原子を介した間接的な交換相互作用によりグラフェンのバンドがスピン分裂することが示された。その他、界面状態による物性制御の可能性を検討するため、実験とは LSMO 表面の終端構造が異なるグラフェン/LSMO ヘテロ構造について理論計算による電子・スピン状態の予測を行った [P. Avramov et al., J. Phys. Chem. A 121, 680-689 (2017)]。

・スピントランジスタのゲート電極への応用の観点から、磁性絶縁体であるイットリウム鉄ガーネット (YIG) に着目し、単層グラフェン/YIG ヘテロ構造の電子スピン物性の研究を行った [S. Sakai et al., Adv. Funct. Mater. 1800462 (2018), プレス発表]。SPMDS を用いてグラフェン/YIG ヘテロ構造に含まれるグラフェンのバンド構造と同スピン偏極状態を調べた結果、グラフェン/LSMO ヘテロ構造と同様にグラフェンに固有なバンド構造が保たれていること、さらには、グラフェンのディラックコーンに顕著なスピン分裂が存在することが明らかになった。SPMDS 信号のスピン非対称率から、グラフェンのフェルミレベル近傍の電子 (キャリア) は負のスピン偏極率 (YIG の少数スピンと平行に偏極) を有することが分かった。関連する知見として、グラフェン/YIG ヘテロ接合をチャネルとするホール素子について、一般的なシリコン基板上のグラフェンと同程度のキャリア移動度が得られた。また、キャリアのスピン偏極を反映する異常ホール効果も観測された。以上の結果から、磁性絶縁体の近接効果を利用することで、グラフェンのスピン輸送特性を損なうことなくキャリアのスピン偏極を制御できることが明らかになった。本成果から、グラフェンスピントランジスタのゲート電極としての磁性物酸化体の有用性が明らかになった。

・想定外の成果として、ハーフメタリックなホイスラー合金の一種とグラフェンのヘテロ構造においても、グラフェン/酸化物磁性体と類似のスピン偏極状態が実現されることを見いだした

(論文執筆中)。その他にも、グラフェンなど二次元物質のスピン偏極状態の新たな観測手段として、スピン偏極陽電子ビームを用いた表面ポジトロニウム分光技術の開発に関与し、同分光法では初めてとなる磁性金属上のグラフェンおよび六方晶窒化ホウ素のスピンを観測に成功した[A. Miyashita et al., Phys. Rev. B 97, 195405 (2018)]。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 13 件)

1. Growth of graphene on SiO₂ with hexagonal boron nitride buffer layer, S. Entani, M. Takizawa, S. Li, H. Naramoto, S. Sakai, Appl. Surf. Sci. 475, 6-11 (2019). (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.186>) 査読有り
2. Dirac Cone Spin Polarization of Graphene by Magnetic Insulator Proximity Effect Probed with Outermost Surface Spin Spectroscopy, S. Sakai, S. V. Erohin, Z. I. Popov, S. Haku, T. Watanabe, Y. Yamada, S. Entani, S. Li, P. V. Avramov, H. Naramoto, K. Ando, P. B. Sorokin, Y. Yamauchi, Adv. Funct. Mater. 28, 1800462 (2018). (<https://doi.org/10.1002/adfm.201800462>) 査読有り
3. Spin polarization of graphene and h-BN on Co(0001) and Ni(111) observed by spin-polarized surface positronium spectroscopy, A. Miyashita, M. Maekawa, K. Wada, A. Kawasuso, T. Watanabe, S. Entani, S. Sakai, Phys. Rev. B 97, 195405 (2018). (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.195405>) 査読有り
4. Interface-induced perpendicular magnetic anisotropy of Co nanoparticles on single-layer h-BN/Pt(111), T. Watanabe, Y. Yamada, A. Koide, S. Entani, S. Li, Z. I. Popov, P. B. Sorokin, H. Naramoto, M. Sasaki, K. Amemiya, S. Sakai, Appl. Phys. Lett. 112, 022407 (2018) (AIP 注目論文). (<https://doi.org/10.1063/1.5010836>) 査読有り
5. Vacancy-induced ferromagnetism in ZnO probed by spin-polarized positron annihilation spectroscopy, M. Maekawa, H. Abe, A. Miyashita, S. Sakai, S. Yamamoto, A. Kawasuso, Appl. Phys. Lett. 110, 172402 (2017). (<https://doi.org/10.1063/1.4979696>) 査読有り
6. The direct exchange mechanism of induced spin polarization of low-dimensional -conjugated carbon- and h-BN fragments at LSMO(001) MnO-terminated interfaces, A. V. Kuklin, A. A. Kuzubov, E. A. Kovaleva, H. Lee, P. B. Sorokin, S. Sakai, S. Entani, H. Naramoto, P. Avramov, J. Mag. Mater. 440, 15, 23-29 (2017). (<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.096>) 査読有り
7. One-atom-thick 2D copper oxide clusters on graphene, E. Kano, D. G. Kvashnin, S. Sakai, L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. Hashimoto, M. Takeguchi, Nanoscale 9, 3980-3985 (2017). (<https://doi.org/10.1039/C6NR06874J>) 査読有り
8. Direct observation of site-selective hydrogenation and spin-polarization in hydrogenated hexagonal boron nitride on Ni(111), M. Ohtomo, Y. Yamauchi, X. Sun, A. A. Kuzubov, N. S. Mikhaleva, P. V. Avramov, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto, S. Sakai, Nanoscale 9, 2369-2375 (2017). (<https://doi.org/10.1039/C6NR06308J>) 査読有り
9. Theoretical Investigation of the Interfaces and Mechanisms of Induced Spin Polarization of 1D Narrow Zigzag Graphene- and h-BN Nanoribbons on a SrO-Terminated LSMO(001) Surface, P. Avramov, A. A. Kuzubov, A. V. Kuklin, H. Lee, E. A. Kovaleva, S. Sakai, S. Entani, H. Naramoto, P. B. Sorokin, J. Phys. Chem. A 121, 680-689 (2017). (<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b09696>) 査読有り
10. The Electronic Structure and Spin States of 2D graphene/VX₂ (X=S, Se) Heterostructures, Z. I. Popov, M. S. Mikhaleva, M. A. Visotin, A. A. Kuzubov, S. Entani, H. Naramoto, S. Sakai, P. B. Sorokin, P. V. Avramov, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 33047-33052 (2016). (<https://doi.org/10.1039/C6CP06732H>) 査読有り
11. Magnetoresistance effect in Fe₂₀Ni₈₀/graphene/Fe₂₀Ni₈₀ vertical spin valves, S. Entani, T. Seki, Y. Sakuraba, T. Yamamoto, S. Takahashi, H. Naramoto, K. Takanashi, S. Sakai, Appl. Phys. Lett. 109, 082406 (2016). (<https://doi.org/10.1063/1.4961669>) 査読有り
12. Proximity-Induced Spin Polarization of Graphene in Contact with Half-Metallic Manganite, S. Sakai, S. Majumdar, Z. I. Popov, P. V. Avramov, S. Entani, Y. Hasagawa, Y. Yamada, H. Huhtinen, H. Naramoto, P. B. Sorokin, Y. Yamauchi, ACS Nano 10, 7532-7541 (2016). (<https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b02424>) 査読有り
13. Spacing between graphene and metal substrates studied with total-reflection high-energy positron diffraction, Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, S. Shamoto, Carbon 103, 1-4 (2016). (<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.006>) 査読有り

〔学会発表〕(計4件)

1. Graphene/half-metallic Heusler alloy: a new heterostructure towards high-performance graphene spintronic devices, S. Li, Nano World Conference, San Francisco, USA, April 23-25 (2018) (招待講演).
2. Proximity-induced spin polarization of graphene supported on magnetic insulator, S. Sakai, Advanced Materials World Congress, Singapore, Feb. 4-8 (2018) (招待講演).
3. S. Sakai, Graphene and molecular thin films, JST UK-Japan Workshop on Advanced Materials, 24 February, 2016, York, England (招待講演).
4. S. Sakai, Graphene-based hybrid structures for spintronic applications, 2nd International Symposium on Nanoparticles/Nanomaterials and Applications, 18-21 January, 2016, Lisbon, Portugal (招待講演).

〔図書〕(計1件)

1. Manipulating Spins at Molecular Level: An Insight into the Ferromagnet-Organic Interface, S. Majumdar, P. Avramov, S. Sakai, World Scientific Reference on Spin in Organics, Vol. 2 Spinterface, CHAPTER 1, World Scientific Publishing Company (WSPC)/Imperial College Press(IPC) (2018).

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：圓谷 志郎

ローマ字氏名：Entani Shiro

所属研究機関名：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

部局名：高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部

職名：主幹研究員

研究者番号(8桁)：40549664

研究分担者氏名：李 松田

ローマ字氏名：Li Songtian

所属研究機関名：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

部局名：高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部

職名：主任研究員

研究者番号(8桁)：90805649

(2)研究協力者

研究協力者氏名：山内 泰

ローマ字氏名：Yamauchi Yasushi

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。