

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760033

研究課題名（和文） グラフェンへの高効率スピン注入の実現とスピン輸送特性の解明

研究課題名（英文） High efficient spin injection into graphene

研究代表者

圓谷 志郎（ENTANI SHIRO）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・任期付研究員

研究者番号：40549664

研究成果の概要（和文）：

グラフェンへの高効率スピン注入の実現に向けた実験的研究を行った。顕微ラマン分光の測定により、単層グラフェンと 2 層以上のグラフェンにおいて金属との相互作用の様相が異なることを明らかにした。さらに、化学気相蒸着法による Ni (111) 薄膜上へのグラフェン成長中の結晶構造や表面化学組成のその場観察により、前駆体となるベンゼンの曝露量の最適化により、単層および 2 層グラフェンの層数制御成長に成功した。これらの成果を基に、ボトムコンタクト型の面内グラフェン素子の作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Studies have been conducted for the realization of high efficient spin injection into graphene. Dependences of the peaks shifts of the Raman bands on the graphene layers number and metal species at the graphene/metal interfaces reveal that the interfacial interactions are dramatically different between single layer and multilayer graphenes. In situ analysis was performed on the graphene growth in ultrahigh vacuum chemical vapor deposition by exposing the epitaxial Ni (111) thin film to benzene vapor. It is shown that the highly uniform single- and bi-layer graphenes can be synthesized by the control of benzene exposure in the range of  $10\text{-}10^5$  langmuirs, reflecting a change in the graphene growth-rate by three orders of magnitude in between the first and second layer. Based on the above results, the graphene lateral devices with bottom contact-configuration were fabricated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：光学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：グラフェン

## 1. 研究開始当初の背景

近年、有機半導体分子やナノ炭素物質など

分子性固体のスピン트로ニクスへの応用が検討されはじめ、分子スピン트로ニクスとし

て研究が盛んになりつつある。分子性固体ではスピン散乱の要因であるスピン-軌道相互作用や超微細相互作用が小さいため、スピン輸送・記憶に有利な長いスピン拡散長や緩和時間が期待できる。特にグラフェンは、特有な電子状態を反映して卓越的に長いスピン拡散長が期待でき、スピン輸送媒体として注目を集めつつある。グラフェンをスピン輸送媒体に応用するためには、磁性電極からグラフェンシートに注入される電子のスピン偏極率を高めることが最初の課題である。しかし、磁性金属を電極に用いたグラフェン素子では、高いスピン注入効率が得られていない。最近の理論研究を踏まえると、グラフェンと磁性金属間の強い相互作用が、グラフェン/磁性金属界面に $\pi$ バンドと接続性のある高スピン偏極状態を生じる一方、グラフェンのバンド構造が変化して、高スピン偏極界面からグラフェンシートへの準位選択的スピン注入が困難になることが予測されている。申請らは、グラフェン上に種々の金属薄膜を成長し、同界面の状態を探索してきた。グラフェン/磁性金属界面における相互作用は電荷移動のみでは説明できず、グラフェンの状態には結合形成や不均一な歪みの導入など、金属種に依存する著しい変化が生じることを明らかにした。本成果は、グラフェン-磁性金属間の相互作用に関する上述の理論的予測するを支持している。

## 2. 研究の目的

上述の議論から、従来の磁性金属電極では、グラフェン/磁性金属間の強い相互作用がグラフェンシートへのスピン注入を困難にしている可能性が高い。同問題を解決するための新たな電極構造として、磁性金属上に複数層のグラフェンを成長した積層構造 (MG/FM 構造) を電極 (MG/FM 電極) として用いるボトムコンタクト型の素子を提案した。本研究では、グラフェンへの高効率スピン注入の実現を目標として、下記の 3 課題の実施した。(1) グラフェン/磁性金属界面における相互作用の評価。(2) 磁性金属上への多層グラフェンの成長法の確立。(3) MG/FM 電極を用いたボトムコンタクト素子を作製し、グラフェン素子のスピン輸送特性の調査。

## 3. 研究の方法

(1) グラフェンスピン素子作製の際に重要となるグラフェン/磁性金属界面の相互作用を調べた。剥離法で作製したグラフェン小片 (数層~単層グラフェンが含まれる) に種々の磁性および非磁性金属薄膜を蒸着し、金属-グラフェン相互作用を顕微ラマン分光により調査した。

(2) グラフェンのエピタキシャル成長の検討を行った。サファイア (0001) 基板上に Ni (111) 薄膜をエピタキシャル成長させ、ベンゼンを前駆体に用いた超高真空化学気相蒸着法によりグラフェンを成長した。

(3) 電子線リソグラフィによりスピン輸送層にグラフェン、磁性電極にコバルトやパーマロイを用いたボトムコンタクト型の面内スピンバルブ素子を作製した。

## 4. 研究成果

### (1) 金属-グラフェン相互作用

顕微ラマン分光の測定により、単層グラフェンと 2 層以上のグラフェンにおいて金属との相互作用の様相が異なることを明らかにした。多層グラフェンでは界面から 2-3 層目程度まで金属からのドーピングが生じることが明らかになった。一方、単層グラフェンで観察されたラマンスペクトルの変化は単純なドーピングの効果では説明できず、単層グラフェン/金属界面におけるグラフェンの C-C 結合の軟化が示唆される。界面で C-C 結合が弱まる原因として、グラフェンの $\pi$ 軌道と金属のフェルミ準位近傍の状態との混成により生じた $\pi^*$ 由来の状態 (反結合性軌道) が占有されることが考えられる。

G バンドの低波数シフトが金属/単層グラフェン構造のみで生じることは、スピン注入電極への応用の観点から興味深い。2 層以上の多層グラフェンと磁性金属が接する MG/FM 電極では、界面におけるグラフェン-磁性金属間の結合が単層グラフェンの場合と比較して著しく弱まり、磁性金属からグラフェンへのスピン選択的キャリア注入を困難にすることが予測されている $\pi$ バンドの変化が抑制されることが期待できる。

### (2) グラフェンのエピタキシャル成長

Ni (111) 薄膜上にグラフェンを成長したところ、成長の前後で反射高速電子線回折 (RHEED) パターンの明瞭な変化は見られなかった。これは Ni (111) 上に成長したグラフェンが 1x1 構造をとるためである。そこで、RHEED ストリークが表面付近の結晶性・結晶構造や表面の平坦性などを反映していることに着目し、ストリークの強度プロファイルの変化からグラフェン成長に伴うこれらの情報を含めた表面の変化を評価した。ベンゼンの曝露開始と同時に強度分布が変化しはじめ、曝露量 100 L (1L =  $10^{-6}$  torr.sec) 以上になると変化が収束した。オージェ電子分光の測定結果も踏まえると 100 L 以上のベンゼン曝露により単層グラフェンが Ni (111) 薄膜上に成長することが明らかになった。さらに、単層グラフェン成長中には 2 層以上のグラフェン成長は生じず、2 層グラフェンの成長には数 100000 L 程度 (単層成長に要した量の

数 1000 倍) の曝露が必要であることが示された。

### (3) グラフェンスピノ素子の作製

あらかじめ磁性電極を微細加工により作製した後に、同電極の上に輸送層となるグラフェンシートを転写・加工することによりボトムコンタクト型の素子を作製した。このため、磁性電極の種類や構造の選択肢を大幅に広げることが可能になった。一方、同素子では現時点では磁気抵抗は観測されていない。この原因については、ボトムコンタクト素子の場合でもグラフェン/磁性金属の直接接触では、グラフェン/金属界面での電子状態の変調によりスピン注入が阻害されている可能性がある。

## 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 13 件)

① S. Entani, M. Kurahashi, X. Sun, Y. Yamauchi

“Spin polarization of single-layer graphene epitaxially grown on Ni(111) thin film”

Carbon in press. DOI:10.1016/j.carbon.2013.04.077 査読有

② P.V. Avramov, A.A. Kuzubov, S. Sakai, M. Ohtomo, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto, P.B. Sorokin

“Contact-induced Spin polarization in Graphene/h-BN/Ni Nanocomposites”

J. Appl. Phys. 112, 114303 (2012). DOI:10.1063/1.4767134 査読有

③ L. Y. Antipina, P. V. Avramov, S. Sakai, H. Naramoto, M. Ohtomo, S. Entani, Y. Matsumoto, P. B. Sorokin

“High hydrogen-adsorption-rate material based on graphene decorated with alkali metals”

Phys. Rev. B 86, 085435 (2012). DOI:10.1103/PhysRevB.86.085435 査読有

④ P.V. Avramov, D. G. Fedorov, P. B. Sorokin, S. Sakai, S. Entani, M. Ohtomo, Y. Matsumoto, H. Naramoto

“Intrinsic Edge Asymmetry in Narrow Zigzag Hexagonal Heteroatomic Nanoribbons Causes their Subtle Uniform Curvature”

J. Phys. Chem. Lett. 3, 2003-2008 (2012). DOI:10.1021/jz300625t 査読有

⑤ Y. Baba, A. Narita, T. Sekiguchi, I.

Shimoyama, N. Hirao, S. Entani, S. Sakai  
“Structure determination of self-assembled monolayer on oxide surface by soft-X-ray standing wave”

e-J. Surf. Sci. Nanotech. 10, 69-73 (2012). <http://www.sssj.org/ejsnt> 査読有

⑥ S. Entani, Y. Matsumoto, M. Ohtomo, P.V. Avramov, H. Naramoto, S. Sakai

“Precise control of single- and bi-layer graphene growths on epitaxial Ni(111) thin film”

J. Appl. Phys. 111, 064324 (2012). DOI:10.1063/1.3694662 査読有

⑦ I. Hojo, A. Koide, Y. Matsumoto, T. Maruyama, S. Nagamatsu, S. Entani, S. Sakai, T. Fujikawa

“Local structures and magnetic properties of Fullerene-Co systems studied by XAFS and XMCD analyses”

J. Elect. Spect. Relat. Phenom. 185, 32-38 (2012). DOI:j.elspec.2011.11.001 査読有

⑧ S. Sakai, S. Mitani, Y. Matsumoto, S. Entani, P.V. Avramov, M. Ohtomo, H. Naramoto, K. Takanashi

“Bias voltage dependence of tunneling magnetoresistance in granular C60-Co films with current-perpendicular-to-plane geometry”

J. Magn. Magn. Mater. 324, 1970-1974 (2012). DOI:10.1016/j.jmmm.2012.01.033 査読有

⑨ Y. Matsumoto, S. Sakai, S. Entani, Y. Takagi, T. Nakagawa, H. Naramoto, P. Avramov, T. Yokoyama

“Ferromagnetic interlayer coupling in C<sub>60</sub>-Co compound / Ni bilayer structure”

Chem. Phys. Lett. 511, 68-72 (2011). DOI:10.1016/j.cplett.2011.05.038 査読有

⑩ P.V. Avramov, S. Sakai, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto

“Ab initio LC-DFT study of graphene, multilayer graphene and graphite”

Chem. Phys. Lett. 508, 86-89 (2011). DOI:10.1016/j.cplett.2011.04.016 査読有

⑪ S. Entani, S. Sakai, Y. Matsumoto, T. Hao, H. Naramoto, Y. Maeda

“Interface Properties of Ag and Au/Graphene Heterostructures Studied by Micro-Raman Spectroscopy”

Jpn. J. Appl. Phys. 50, 04DN03 (2011). DOI:10.1143/JJAP.5.04DN03 査読有

⑫ S. Sakai, S. Mitani, I. Sugai, K. Takanashi, Y. Matsumoto, S. Entani, H. Naramoto, P. Avramov, Y. Maeda

“Effect of cotunneling and spin polarization on the large tunneling magnetoresistance effect in granular C<sub>60</sub>-Co films”

Phys. Rev. B 83, 174422 (2011). DOI:10.1103/PhysRevB.83.174422 査読有

⑬ S. Entani, S. Sakai, Y. Matsumoto, T. Hao, H. Naramoto, Y. Maeda

“Interface Properties of Metal/graphene Hetero-structures Studied by Micro-Raman Spectroscopy”

J. Phys. Chem. C 114, 20042-20048 (2010). DOI:10.1021/jp106188 w 査読有

[学会発表] (計 11 件)

① 圓谷志郎

“X 線定在波法によるグラフェン/サファイア界面の解析”

日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 29 日、広島大学

② 圓谷志郎

“Atomic structure determination of the graphene/sapphire interface by normal incident X-ray standing wave spectroscopy”

第 44 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、2013 年 3 月 12 日、東京大学

③ S. Entani

“Direct probing of spin polarization in graphene on magnetic metal surface by metastable helium beam”

2nd International Conference of Asia Union of Magnetic societies、2012 年 10 月 2 日、奈良県新公会堂

④ S. Entani

“UHV-CVD growth of graphene for spintronic applications”

4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductor, 2012 年 9 月 10 日、クイーンメリー大学、英国

⑤ S. Entani

“Growth of highly uniform graphene for spintronic applications”

19th International Conference on Magnetism, 2012 年 7 月 9 日、BEXCO、韓国

⑥ 圓谷志郎

“Ni(111)および Cu(111)薄膜上のグラフェン成長と伝導特性”

2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 16 日、早稲田大学

⑦ S. Entani

“Precise control of layer number in graphene grown on Ni(111)”

2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2011 年 9 月 29 日、愛知県労働産業センター

⑧ 圓谷志郎

“グラフェンの精密層数制御”

第 35 回日本磁気学会学術講演会、2011 年 9 月 27 日、新潟コンベンションセンター

⑨ 圓谷志郎

“磁性金属表面上のグラフェン層数の精密制御”

2011 年秋季第 72 回応用物理学学術講演会、2011 年 8 月 2 日、山形大学

⑩ S. Entani

“In-situ analysis of graphene growth process on magnetic metal thin film”

2011 MRS Spring Meeting, 2011 年 4 月 28 日、モスコニコンベンションセンター 米国

⑪ S. Entani

“Graphene layers dependent vibrational property of metal-graphene heterostructures”

2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2010 年 9 月 23 日、東京大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

圓谷 志郎 (ENTANI SHIRO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・任期付研究員

研究者番号：40549664

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者