室温におけるグラフェンへのスピン注入

白石 誠 司^{1,2}¹大阪大学大学院基礎工学 560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3²JST さきがけ 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

(2007 年 12 月 17 日受理)

Spin Injection into Graphene at Room Temperature

Masashi SHIRAISHI^{1,2}¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-8531²JST-PRESTO, 4-1-8 Honmachi, Kawaguchi, Saitama 332-0012

(Received December 17, 2007)

We demonstrated spin injection into a graphene thin film at room temperature. The thickness of the graphene thin film was typically 8–16 nm. In addition to a conventional 2-terminal “local” measurement scheme, a 4-terminal “non-local” measurement was introduced for excluding spurious signals and providing reliable results. In the non-local measurement, an electric current path and a spin current path were completely separated and difference in electrochemical potential of spin current were detected. We detected 200 nV of an output voltage in the non-local measurements, which directly indicated the spin injection and spin current generation in the graphene. This was the first direct demonstration of spin current detection in molecules at room temperature.

KEYWORDS : graphene, spin injection, spin current, room temperature, non-local measurement

1. はじめに

グラフェンというこの古くて新しい材料が現在のよう大きな脚光を浴びたのは 2004 年の Novoselov, Geim らによる単層分離・薄膜化が契機である, という認識で概ね間違いではないように思われる¹⁾。パイエルス不安定性ゆえにこのような 2 次元材料の単層は困難と思われるにいたわけであるが, 実際には以前から HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) の薄膜化プロセスで一般に広く用いられていたスコッチテープによる剥離技術によりあっけないほど簡単に成功した。その後, 低温および室温における量子ホール効果の発現, 超伝導近接効果の発現をはじめとする実験面だけでなく, 電子伝導・スピン伝導・磁性の発現・超対称性の導入などの理論面においても燎原の火の如くグラフェン研究は凄まじい勢いで広がりを見せているわけであるが, その理由として実験面ではこの簡単なプロセス (新規参入への敷居が低い),

理論面では格子ゲージ理論における Adler-Bell-Jackiew anomaly 問題に端を発する Wyle Fermion に関する研究²⁾との強い類似性 (物性の世界で発現する素粒子物理・固体の中の相対論という面白さ) があげられるであろう。グラフェンが有する興味ある驚くべき理論物性の詳細については, 既に他の先生方の紹介記事で存分に解説がなされていると思うので, 物性理論に明るくない筆者が何かをここで述べることは適当ではない。しかしながら, 過去に素粒子物理を短いながらも研究していた者としては³⁾, 実験物理における興味はもちろんであるが, 理論面からも大いに関心を惹かれる研究領域であることは間違いない。同様のモチベーションから素粒子物理系の研究者も多くこの分野に参入しているとも聞く。グラフェンの有するこのような多彩な顔が多くの研究者を惹き付ける理由の一つではないかと筆者は感じている。

さて, このグラフェンであるが伝導特性に着目してみるといくつかのエポックメイキングな成果が報告されている。まずはグラフェン研究のビッグバンとも言うべきグラフェン薄膜を用いた電界効果型トランジスタの作製

と高い移動度の報告¹⁾、次が単層グラフェンを用いた低温における anomalous な量子ホール効果の観測と mass-less Dirac Fermion 性の発現^{4~6)}、さらに系の時間反転対称性に着目した超伝導近接効果の観測⁷⁾、そして室温における量子ホール効果の発現⁸⁾などである。これらの研究はいずれもグラフェンにおけるキャリア伝導に着目した研究であり、換言すればグラフェン中を伝導する電子の有する電荷という属性に注目した研究とも言えよう。一方で電子にはスピンという属性もあるが、従来はグラフェン中でのスピン伝導に関する研究報告は皆無であった^{注1)}。そういうわけでグラフェンへのスピン注入とスピン伝導現象の観測が次の大きな処女峰となったのは研究の自然な流れであったとも言える。

本稿ではグラフェンへのスピン注入に関するについて述べるわけであるが、筆者のバックグラウンドでもある分子スピントロニクス⁹⁾の立場から、なぜグラフェンが分子スピントロニクスにおいて重要な位置を占めるのかを述べるために、まず分子スピントロニクスの歴史を概観し従来の問題点を明らかにすることから始めようと思う。

2. 分子スピントロニクスにおけるグラフェンの優位性

分子スピントロニクスは 1999 年の塚越らによる多層カーボンナノチューブ (MWNT) を介したスピン依存伝導現象の発見⁹⁾によって拓かれた新しい研究領域である。分子材料は基本的に炭素と水素という軽元素からなるためにスピン軌道相互作用が小さく、それ故に分子中に注入されたスピンの緩和時間が長いことが期待できる。この特性を実現できればスピントランジスタや量子計算素子など新しい素子の創成に資することができよう。このような動機から塚越らの成功以降、多くの研究者が分子スピントロニクスの分野に乗り込むようになり MWNT における追試は比較的早く実現した。筆者らが分子スピントロニクス研究をスタートさせた 2004 年の段階では単層カーボンナノチューブ (SWNT)、Alq3 など多くの分子でも磁気抵抗 (MR) 効果「らしきもの」が観測されていたが、既に重大な問題の萌芽が見られた。それは結果の再現性・信頼性に著しく欠ける報告が大多数であるという問題である。著者らはこの問題が主に次の 3 点に起因していることを見出した。即ち、①抵抗のヒステリシスは本来磁性電極の磁化過程と一致すべきであるが、この一致を確認した例が皆無である、②金

属/分子界面の大きな接触抵抗に起因するノイズが大きく実験的に観測したとされる MR カーブの再現性に乏しい、③ MR 効果自体が低温でしか観測できずかつ背景の物理の議論ができない、の 3 点である。この問題を解決・回避するために我々が導入したのが分子/強磁性ナノ粒子ナノコンポジット^{10~15)}である。これは分子マトリクス中に磁性（ここではコバルト）ナノ粒子を均一に分散させた膜構造を有しているが、この系を用いることで 4.2 K で最大 78%、室温でも 0.1% の MR 効果が発現すること、さらにこれがコバルト粒子の磁化に起因していることを系統的な実験から明らかとした^{11~14)}。これは十分な信頼性を有する分子スピン素子における MR 効果の確認という意味では世界初の成果であった。しかしながらこの系において分子はトンネルバリアとして働いていることも同時に明らかとなり、分子へのスピン注入の達成には至っていなかった。上述のように分子スピントロニクスの面白さは分子を伝導するスピンドイナミクスにあるわけで、分子へのスピン注入が達成できないことにはこの研究領域の本丸に足を踏み入れることはできない。そこでスピン注入に適切な材料探索の必要性が生じた。

そのための guiding principle として有効だったのが所謂 conductance mismatch¹⁶⁾をベースとした考え方である。磁性金属から無機半導体へのスピン注入が容易でないことはよく知られているが、これは両者の伝導度 (conductance) が異なるため界面でスピンのコヒーレンスを失うことに原因があると理解されている。この考え方はもちろん金属/分子接合でも適用可能である。実際いくつかのケースで計算してみると分子材料が基本的に絶縁体であるとみなせるために、やはりスピン注入は容易ではない。しかしながら、分子材料の中で伝導度の良いものを選んでくことでなんとかスピン注入が実現できると期待し、グラフェンが最も適切であろうとの結論に至った。ここで「金属性の SWNT でも同じではないか」と思われる読者がいるかと思う。確かに伝導度という意味ではグラフェンとアームチェア型 SWNT は強結合近似に基づくバンド構造が同一であり伝導度という観点では同じといえる。しかし、素子化を考えた場合、接触面積を多く取れるグラフェンのほうが素子抵抗を下げるのができ、後で述べる非局所測定を導入するうえでも接触抵抗の減少がノイズ対策の面でも実験を容易にすると考えたことからグラフェンに優位性があると考えた。

3. 実 験

グラフェンスピン素子の作製は以下の手順で行った。まず購入した HOPG 基板にスコッチテープを貼り付け

注1) 正確にはスピン依存伝導の報告はゼロではなかったが信頼できる結果かどうかに関しては疑問の余地が多く残ると同時に結果の吟味・解釈にも問題が多かった。

た後、剥離する。剥離したスコッチテープを事前にマーカーを作製した Si 基板に押し付けてグラフェン薄膜 (GTF) を基板上に吸着させる。AFM によって測定した GTF の膜厚は典型的には 8~16 nm 程度であった。マーカーを頼りに Fig. 1 (a) (b) のように非磁性 (Au/Cr) および磁性電極 (Co) を電子ビームリソグラフィ法と真空蒸着法により形成する。ここで磁性電極は磁化反転のために必要な磁場が異なるように両者の線幅を変えるか、ないしは構造差をつけている。スピン依存伝導の測定には、よく知られている局所 2 端子法による測定と非局所 4 端子法¹⁷⁾を用いた (Fig. 2 参照)。非局所 4 端子法は馴染みのない読者も多いと思うので、Fig. 3 を用いて簡単に原理を説明する。一言で言うと電流が非等方

Fig. 1. (color online). (a) A schematic of a graphene spin device. Non magnetic electrodes were aligned in both sides and ferromagnetic electrodes were evaporated in the middle of them. The ferromagnetic electrodes have different coercive forces. (b) A scanning electron microscopic image of a graphene spin device. A distance between two ferromagnetic electrodes were 250 nm, and width of them was 700 and 1000 nm.

Fig. 2. (color online). A schematic of a non-local measurement for observing spin-dependent transport in a graphene thin film. (a) Local 2-terminal, and (b) Non-local 4-terminal. A magnetic field was applied parallel to the ferromagnetic electrodes.

的に流れる一方でスピン流は等方的に流れることを利用しており、Fig. 2 (b) に示すように電流が流れるパスと電圧を測定するパスを分離した測定手法である。今、左側の強磁性電極を FM1、右側のそれを FM2 とする。電流 (多数スピン、今はアップスピンとする) は FM1 からグラフェンに注入され左側の非磁性電極に流れていくので、スピンは逆に左の非磁性電極から FM1 に電気化学ポテンシャルの傾きに従って流れることになる。FM1 より右側には電流は流れないが、強磁性金属とグラフェンの界面で多数スピンの蓄積するために、その蓄積された多数スピンの電流は流れない右側の領域に拡散していく。グラフェンは非磁性であるのでスピンバランスを保つために (多数スピンを補償するために)、同時に左向きに少数スピン (ダウンスピンとする) が拡散してくる。FM2 のスピンの向きを磁場で制御することで、FM2 とその右側にある非磁性電極 (NM2 とする) との間の領域におけるアップ・ダウンいずれかのスピンの拡散に起因するスピン流の電気化学ポテンシャル差を測定することができる。まず、FM1, FM2 のスピン状態が共にアップであるとしよう。FM1 から右に拡散するスピンはアップであり、FM2 と NM2 の間のアップスピンのスピン流ポテンシャル差が観測される。次に、磁場を挿引することで FM1 のスピン状態を反転させると注入スピンの方向がダウンスピンとなる。一方、FM2 のスピン状態はアップのままなので、注入されたダウンスピンを補償するためにグラフェン中を左向きに流れるアップスピンのスピン流ポテンシャルを観測することになるので、観測するスピン流ポテンシャルに変化が生じる (理想的には非局所抵抗の符号が反転する)。さらに磁場を印加し、FM 電極のスピンを今度はダウンにそろえると FM2 は右向きに流れるダウンスピンのスピン流ポテンシャルを観測するので非局所抵抗の値は最初のアップスピンで平行配置となっていた時の値にもどる。つまり、このように非局所抵抗にヒステリシスが表れることが非磁性材料、今

Fig. 3. Position dependence of electrochemical potential of up- and down-spins in case of a non-local 4-terminal method. An electric current flows in a left direction.

の場合はグラフェンにスピンの注入されたことを示す。今回の測定はすべて室温で行い、磁場は ± 40 mT の領域を 0.4 mT/s のレートで変化させた。また、非局所測定において注入電流は $100\ \mu\text{A}$ 、ロックイン周波数 216 Hz、時定数 300 ms という条件で測定を行った。

4. 結果・考察・今後の展望

実験結果を Fig. 4 に示す。上段が局所、下段が非局所測定の結果である。まず、局所測定の結果を検討しよう。合計で4つの抵抗のヒステリシスが観測される。一見、グラフェンを介したスピン依存伝導現象によるMR効果のように見える。しかしながら、このようにだらだらと減少し急激に増加するような抵抗のヒステリシスは、anisotropic MR (AMR) 効果によることを疑うべきである。この効果は、例えば、磁壁が強磁性細線に注入されて抜けていく場合や強磁性細線の磁化反転の場合に生じ、最大で数%程度のMR比を示すことが知られている。このような効果が実際のスピン注入によるMR効果の観測を妨げる。さて、Fig. 4 ではこのAMR効果が観測されているわけであるが、これはヒステリシスが4つあることから理解できる。即ち、 ± 12 mT で保磁力の小さなFM電極の磁化が反転し、 ± 25 mT で保磁力の大きなFM電極の磁化が反転した、と理解するのが妥

当である。見方を変えるとこの間の領域で磁化配置が反平行になっている、ともいえる。これに留意して非局所測定の結果を解析すると、確かに $\pm 12\sim 25$ mT の領域で非局所抵抗にヒステリシスが生じており、これはグラフェン薄膜へのスピン注入およびスピン依存伝導に起源があると結論することができる¹⁸⁾。実際、スピンの注入する向きを変える、即ち、極性を変更すると、ヒステリシスが下に凸に変化し結果の信頼性を確認することができた。信号強度については、出力電圧として今回の実験では 200 nV (注入電流 $100\ \mu\text{A}$) であり、その後若干のプロセス変更により同条件で $1\ \mu\text{V}$ 程度まで強めることができた。ここで、理想的な場合は、非局所抵抗のオフセットはゼロになるべきであるが、今回の実験ではそのオフセットを排除しきれていなかった。この理由はまだ明らかではないがグラフェンが多層構造を有していること、さらに後述のような、界面に意図せずに挿入されていると思われるトンネル障壁層の存在なども関連していることが考えられる。

グラフェンは、今最もホットな材料であることもあり、スピン注入に関しても多くの研究機関で激しい競争があり、我々のスピン注入の成功の後に、同様の非局所法を用いてオランダ¹⁹⁾・アメリカ²⁰⁾のグループもグラフェンへのスピン注入に成功した。ただし、Table 1 にあるようにその構造などは微妙に異なっており、ポイントになると思われるのはトンネル障壁の有無である。我々の実験結果では、いわゆる“half”配置と“cross”配置²¹⁾とで非局所信号強度が変化しないため、グラフェンと電極の伝導度差にも起因する部分はあると思われるが、意図しないトンネル障壁が挿入されていることが考えられる²²⁾。実際グラフェン膜の抵抗が数 Ω であるのに対し、素子抵抗は $200\ \Omega$ 弱であることもこの予想を間接的に支持する。

今後の研究の方向性としては、グラフェンを用いたスピン素子の創出という応用研究はもちろんであろうが、より効率的なスピン注入の実現とグラフェン内部でのスピン操作、さらにこの現象の背景にある基礎学理の解明といった基礎科学面からのアプローチも同様に重要であり、このような一連の研究の中でトンネル障壁の果たす

Fig. 4. (color online). Results on spin injection into a graphene thin film. (a) local 2-terminal, and (b) non-local 4-terminal. All measurements were carried out at room temperature.

Table 1. A list of the studies of spin injection into graphene (A non-local measurement was made for each study.)

Affiliation	Graphene structure	Tunneling barrier	Publication date
Osaka Univ. (Japan)	Multi-layer	No	2007.06.16
Groningen Univ. (Holland)	Single-layer (Afterwards, multi-layer, too)	Yes	2007.07.15
Maryland Univ. (USA)	Single-layer	No	2007.09.17

役割やスピン注入に与える効果などの評価²²⁾なども重要となってくるであろう。

謝 辞

本研究は、大阪大学大学院基礎工学研究科・鈴木研究室において鈴木義茂教授・新庄輝也特任教授・野内亮助教・野崎隆行助教・大石恵さん（大学院修士課程2年）との共同研究によって遂行されたものである。また、非局所測定の設定アップに際しては京都大学化学研究所の小野輝男教授・葛西伸哉助教に大変お世話になった。ここに深甚なる謝意を表したい。

文 献

- 1) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dobonos, I.V. Grigorieva and A.A. Fisov : *Science* **306**, 666 (2004).
- 2) H.B. Nielsen and M. Ninomiya : *Phys. Lett. B* **130**, 389 (1983).
- 3) M. Shiraishi, I. Umemura and K. Yamamoto : *Phys. Lett. B* **313**, 89 (1993).
- 4) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos and A.A. Fisov : *Nature* **438**, 197 (2005).
- 5) Y. Zhang, Y-W. Tan, H.L. Stormer and P. Kim : *Nature* **438**, 201 (2005).
- 6) K.S. Novoselov, E. McCann, S.V. Morozov, V.I. Fal'ko, M.I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin and A.K. Geim : *Nature Phys.* **2**, 177 (2006).
- 7) H.B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J.B. Oostinga, L.M.K. Vandersypen and A.F. Morpurgo : *Nature* **446**, 56 (2007).
- 8) K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebibger, P. Kim and A.K. Geim : *Science* **315**, 1379 (2007).
- 9) K. Tsukagoshi, B.W. Alphenaar and H. Ago : *Nature* **401**, 572 (1999).
- 10) H. Zare-Kolsaraki and H. Micklitz : *Eur. Phys. J. B* **40**, 103 (2004).
- 11) S. Miwa, M. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L717 (2006).
- 12) S. Tanabe, S. Miwa, M. Mizuguchi, T. Shinjo, Y. Suzuki and M. Shiraishi : *Appl. Phys. Lett.* **91**, 63123 (2007).
- 13) H. Kusai, S. Miwa, M. Mizuguchi, T. Shinjo, Y. Suzuki and M. Shiraishi : *Chem. Phys. Lett.* **448**, 106 (2007).
- 14) S. Miwa, M. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki : *Phys. Rev. B* **76**, 214414 (2007).
- 15) S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi, H. Naramoto, P.V. Avramov, K. Narumi, L. Lavrentiev and Y. Maeda : *Appl. Phys. Lett.* **89**, 113118 (2006).
- 16) A. Fert and H. Jaffres : *Phys. Rev. B* **64**, 184420 (2001).
- 17) F.J. Jedema, H.B. Heersche, A.T. Filip, A.A.J. Baselmans and B.J. van Wees : *Nature* **416**, 713 (2002).
- 18) M. Ohishi, M. Shiraishi, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo and Y. Suzuki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L605 (2007).
- 19) N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H.T. Jonkman and B.J. van Wees : *Nature* **448**, 571 (2007).
- 20) S. Cho, Y-F. Chen and M.S. Fuhrer : *Appl. Phys. Lett.* **91**, 123105 (2007).
- 21) T. Kimura, J. Hamrle, Y. Otani, K. Tsukagoshi and Y. Aoyagi : *J. Mag. Mag. Mat.* **286**, 88 (2005).
- 22) M. Shiraishi, M. Ohishi, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo and Y. Suzuki : in preparation.