

# 博士論文（要約）

論文題目

グラフェンへの電氣的スピン注入技術  
の確立

氏名

山口 健洋

## グラフェンスピントロニクス

炭素原子が蜂の巣格子上に結合した単原子膜「グラフェン」は、粘着テープを用いたグラファイトの劈開により2004年に初めて作製された新規材料である。キャリア移動度が高いことやフレキシブル・透明であることなどから次世代のエレクトロニクス材料としての期待が高い。一方、スピン軌道相互作用や超微細相互作用が弱くスピン緩和長が長いことからスピントランジスタやスピンの自由度のみを利用した論理回路といった新規スピントロニクス素子のチャンネル材料として期待されている。グラフェンスピントロニクス実現に向けては強磁性電極からグラフェンへのスピン注入といった基礎技術の確立やスピン緩和機構の解明という基礎物理の理解が重要である。筆者は、グラフェンスピントロニクス実現に向けた最重要技術としてスピン注入に焦点を当て強磁性電極からグラフェンへの効率的なスピン注入手法の確立に向けて研究を行った。PTCA/ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、h-BNというトンネルバリアやホイスラー強磁性電極という新規技術を用いたスピバルブ素子作製に取り組み、それぞれの試料で磁気抵抗効果を観測しグラフェンへのスピン注入を達成した。

## 高効率スピン注入の実現に向けて

強磁性電極から非磁性体への効率的なスピン注入のためには「強磁性電極／非磁性体界面でのスピン偏極率（スピン注入効率）の向上」と「非磁性体へ生成されたスピン偏極状態が強磁性電極に吸収される効果を抑制」する必要がある。どちらの課題も一般的には（1）

強磁性電極／非磁性体界面へのトンネルバリア挿入と（２）ハーフメタル強磁性電極の利用という方策により解決できることが理論的・実験的に確かめられてきた。ところが、新規材料であるグラフェンに関しては、未知の部分も多く実験的な試行錯誤が必要な研究段階であった。そこで本研究では、（１）の解決策として①PTCA/ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、②原子層結晶という新規トンネルバリアをグラフェン上に作製しグラフェンへのスピン注入を目指した。また（２）の解決策としては、ホイスラー合金というハーフメタル材料上にグラフェンを貼り付けることでグラフェンへの効率的なスピン注入の実現を目指した。

### （１）新規トンネルバリア作製とスピン注入

#### ①PTCA/ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ トンネルバリアを介したスピン注入

化学反応を利用した堆積法であるALD（Atomic Layer Deposition）を用い $\text{Al}_2\text{O}_3$ トンネルバリアを作製した。グラフェン(G)表面ではPTCA（Perylene tetra-carboxylic acid）という有機分子が自己組織化することが知られており、PTCAによる修飾後ALDを行えばピンホールのないトンネルバリアが作製できるのではないかと考えた。バリア作製後、強磁性電極(F)を取り付けスピバルブ素子を作製した。トンネルバリアの挿入によりG/F接合抵抗 $R_{\text{G/F}}$ は増大し、 $R_{\text{G/F}}=100\text{ k}\Omega$ の素子においては過去に報告された最大値に匹敵する $30\ \Omega$ の大きな非局所磁気抵抗変化を観測した。ALDのサイクル数を変え接合抵抗の大きさを制御したところ、接合抵抗の増大とともに磁気抵抗効果が大きくなる様子を観測しており、グラフェンにおいても効率的なスピン注入のためには接合抵抗の増大が効果的だということを実証した（→Journal of Magnetism and Magnetic Materials **324**, 849 (2012)）。

#### ②原子層結晶トンネルバリアを介したスピン注入

PTCA/ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ トンネルバリアの作製により強磁性電極／グラフェン界面の接合抵抗を増大させ、スピン吸収効果の抑制により大きな磁気抵抗効果を観測することに成功した。ところが、スピン注入効率 $P$ は6%程度と他の材料系で報告されている値より数倍小さな値に留まっていた。注入効率を上げる良い方法がないか思案していたところ、h-BN（Hexagonal boron nitride）という材料をトンネルバリアとして利用することを着想した。h-BNは、バンドギャップが6 eV程度の絶縁体であること、またグラファイトと同様の層状物質であり粘着テープを用いた劈開法で薄層化できるということから、数原子層の厚さまで薄くして強磁性電極とグラフェンの界面に挿入すればスピン注入におけるトンネルバリアとして利用できるのではないかと考えた。この時、h-BNはグラフェン上への作製が報告

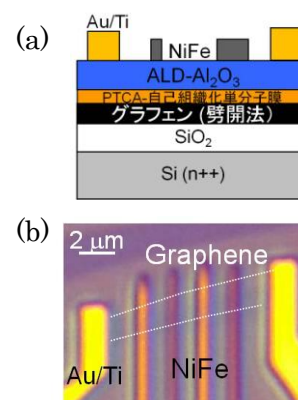


図 1 (a) スピバルブ素子模式図、(b)素子のSEM像

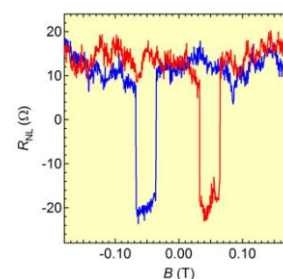


図 2 非局所磁気抵抗測定

されているMgOやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>といった既存のバリアとは異なり単結晶のトンネルバリアである。コヒーレントトンネリングやスピフィルターといった効果によりスピン注入効率（偏極率）向上も期待される。ところが、グラフェンのみならず他の材料系へのスピン注入においてもh-BNのような原子層をトンネルバリアとして利用したという報告はなく、本研究ではまず原子層バリアを介したグラフェンへのスピン注入を実証するということを目標に研究を開始した。

h-BNがトンネルバリアとして機能していることを確認するため、PMMA膜を利用したh-BNの転写と蒸着により金属/h-BN/グラフェン構造を作製しh-BNの電流電圧特性を測定した。電流電圧特性は非線形性を示した（図3）。ゼロバイアスの抵抗値はh-BNの層数に対して指数関数的に増大していることからh-BNがトンネルバリアとして機能しているということが確認された。

そこで、h-BN（単層）/グラフェン（2層）/h-BN（~20 nm）構造を作製しNiFe強磁性電極の取り付けによりスピンバルブ素子を作製した。（図4(a), (b)）。非局所配置における磁気抵抗測定により室温でスピン注入を確認した（図5）。コンタクトの電流電圧特性は確かに非線形性を示しており、h-BNトンネルバリアを介したグラフェンへのスピン注入が実現していることが確認された。本研究で達成した原子層バリアを介したスピン注入は、単結晶トンネルバリアを介したグラフェンへのスピン注入として世界初の成果である。現状ではスピン注入効率は数%程度であるもののh-BN層数を2,3,...と増やしていくことでスピン注入効率の飛躍的向上が期待できる。（→ Applied Physics Express 6, 073001 (2013)）

原子層バリアという研究分野のさらなる発展を狙いMoS<sub>2</sub>やWS<sub>2</sub>といった層状半導体をトンネルバリアに用いた実験も行ってきた。これらの物質はバンドギャップが比較的小さい（1-2 eV）ことからバリア高さの低いトンネルバリアが実現できると考えられる。

実際に素子を作製してみると、バリア高さが低いことに由来してバリアの電流電圧特性が

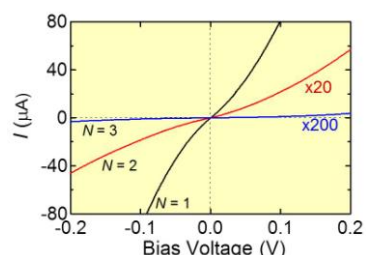


図3 h-BN トンネルバリアの電流電圧特性

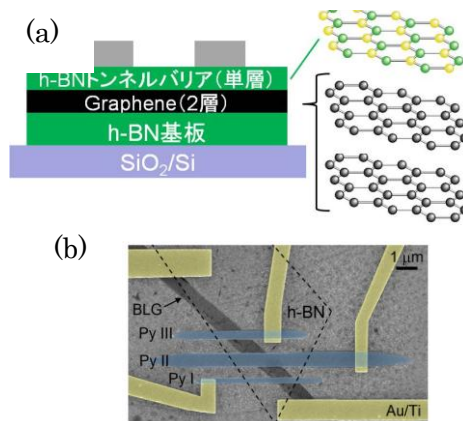


図4 (a) h-BN トンネルバリアスピンバルブ素子模式図、(b)素子のSEM像

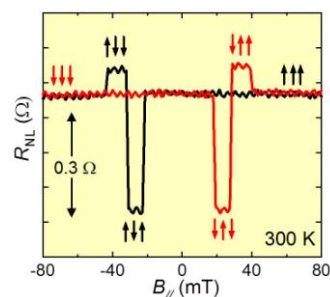


図5 非局所磁気抵抗測定

ゲート電圧で大きく変化する様子を観測している。スピン注入が実現できれば電流電圧特性のゲート変調によるスピン信号の変調が可能であり、既存の素子では実現が難しかった新規スピントロニクス素子可以实现できる。

## (2) ハーフメタル強磁性電極からのスピン注入

金属・半導体へのスピン注入においては既にハーフメタル材料からのスピン注入が実現され、スピン注入効率の増大が報告されている。ハーフメタルを用いた場合、トンネルバリアなしでもスピン吸収を抑制できることから非常に小さな強磁性電極/非磁性体接合抵抗が実現可能である。ところが、グラフェンに関しては、グラフェン上にハーフメタル材料を成長させる技術は未確立でありスピン注入を目指した実験は行われてこなかった。

そこで、本研究ではSi (111)基板上にMBE法でエピタキシャル成長させた $\text{Co}_2\text{FeSi}$ ホイスラー強磁性細線上にグラフェンを転写することでスピバルブ素子を作製した(図6)。4端子非局所測定を行ったところ、磁気抵抗効果を観測した。抵抗変化の大きさはおよそ $300\ \Omega$ と過去の報告の中で最大値である。

スピン注入効率は50%以上と見積もられ、過去の報告30%を大きく上回る値を実現した。接合抵抗の大きさは $10\ \text{k}\Omega$ 程度であり、トンネルバリアを用いた過去の報告よりも小さな接合抵抗で大きな磁気抵抗効果を観測することに成功した。素子応用上接合抵抗は小さいことが望ましく、グラフェンへの効率的なスピン注入技術確立に向けてホイスラー強磁性電極が有する大きな可能性を示すことができた(→5年以内に公表予定)。

## 弱局在領域におけるスピン緩和

グラフェンにおけるスピン緩和時間は理論的な予測より数桁小さな値に留まっており、グラフェンスピントロニクス実現に向けスピン緩和機構を明らかにし取り除くことでスピン緩和時間を延伸する必要がある。スピン緩和機構の解明に向けた1つの実験としてHanle効果によりスピン緩和時間の温度依存性を調べた。室温では $230\ \text{ps}$ 程度であったスピン緩和時間が低温で急増し $T=2\ \text{K}$ では $2\ \text{ns}$ と9倍程度増大した。グラフェンの磁気抵抗を測定したところ低温ではキャリアの弱局在効果が観測され、弱局在の磁気抵抗ピークはスピン緩和時間の温度依存性と非常に良く似た振る舞いを示した。この結果は、スピン緩和が弱局在というキャリアのコヒーレントな現象と相関があることを示唆しており、スピン緩和を考えるうえでこれまでに考えてこなかったキャリアのコヒーレント性を考慮に入れるべきだという重要な知見が得られた(→Japanese Journal of Applied Physics **52**, 040205 (2013))。

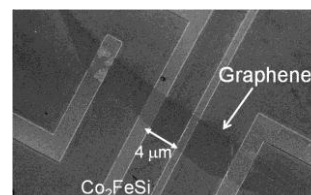


図6 ホイスラー強磁性電極スピバルブ素子のSEM像

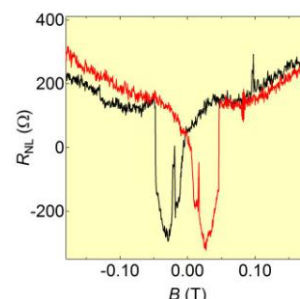


図7 非局所磁気抵抗測定