

グラフェンの伝導電子のスピン状態の解明

Elucidation of Spin State of Conduction Electrons in Graphene

圓谷 志郎 分子スピントロニクス研究グループ
shiro Entani Research Group for Molecular Spintronics



概要

グラフェン¹は、電子スピン情報の伝達に適した性質を持つことから、次世代スピントロニクス²の基盤材料として有望視されています。グラフェンをスピン素子に用いるためには、グラフェンの電子スピンの状態を制御する技術が必要になります。なかでも磁性電極からグラフェンにスピンの向きが揃った伝導電子を注入する技術の開発は重要な課題です。グラフェンへのスピン注入に適した電極や素子を設計するためには、はじめに磁性金属などの電極と接するグラフェンのスピン状態を知る必要があります。これについて、従来の観測手法では、厚さが原子一層にすぎないグラフェンからの計測信号が接する相手（基板）からの強い信号に埋もれてしまい、グラフェンの電子スピンの状態を調べることが困難でした。私たちはスピン偏極³した準安定ヘリウム原子ビーム⁴と固体表面の相互作用を利用して電子スピンを直接的に検出する手法を用いることで、磁性金属（ニッケル）の表面にあるグラフェンのスピン状態を観測することに成功しました。その結果、ニッケルと接するグラフェンの伝導電子には、ニッケルの伝導電子とは逆の向きにスピン偏極が生じることが明らかになりました。

本研究は物質・材料研究機構（山内泰博士、倉橋光紀博士）、中国科学技術大学（孫霞博士）との共同で行われました。本成果は、CARBON誌に掲載されました[1]。

1. 研究の背景・経緯

半導体や金属による従来のエレクトロニクスは、近い将来に微細加工プロセスに頼った発展が限界に至ることが予想されています。これに対するブレークスルーとして、スピントロニクスによるデバイスの高機能化や低消費電力化が大きな関心を集めています。グラフェンは、電子スピンの散乱を受けにくいことなどスピン情報の伝達に適した性質を数多く備えることから、エレクトロニクスのシリコンのように、スピントロニクスの基盤材料としての役割が期待されています。

グラフェンは2004年に粘着テープで黒鉛から引きはがすという思いがけない方法（剥離法）[2]で生成することが示されてから、エレクトロニクスやスピントロニクスなど様々な分野への応用が盛んに研究されるようになりました[3]。グラフェンの発見は、1970年代のニッケル表面への炭素の偏析による生成の報告[4]にまでさかのぼります。1990年代には、触媒金属を用いて超高真空下で化学的に成長する方法（化学蒸着法）が日本で

Abstract

Graphene is a promising material for next-generation spintronics due to its electronic properties suitable for the transportation of electron spin information. In order to realize applications of graphene for spintronic devices, manipulation techniques of electron spins in graphene are indispensable, and in particular, the development of spin injection technique from a magnetic electrode is a key issue. For this purpose, it is firstly necessary to understand the spin state of graphene contacted with magnetic metal. However, it has been difficult for conventional techniques to analyze the electronic spin states of graphene on magnetic metal since the weak signals detected from graphene with a single atomic layer thickness are easily buried in the strong signals from the magnetic metal substrate.

It is the first time for us to selectively detect electron spins of graphene at a junction of graphene and magnetic metal (nickel) by employing a spin-polarized metastable helium ($\text{He}^*(2^3S)$) beam. The present study demonstrates that the conduction electrons of graphene contacted with nickel are spin-polarized in the opposite direction of the conduction electrons of nickel, which suggests a possible mechanism why the spin injection efficiency from the FM electrode is very low in the graphene spin-valves reported so far.

The present study has been carried out in collaboration with National Institute for Materials Science (Dr. Yasushi Yamauchi, and Dr. Mitsunori Kurahashi) and University of Science and Technology of China (Dr. Xia Sun). These results were published in the scientific journal "CARBON" [1].

1. Background

In recent years, graphene has been extensively studied due to its novel electronic structure and electric properties. For example, quantum electronic transport,

導入されました[5]。

今日広く用いられている剥離法は、任意の基板の表面に簡単にグラフェンを作成できることが特徴です。しかし、剥離法で得られるグラフェンは微細な小片に限られ、殆どの小片は数原子層以上の厚さがあります。加えて、作成の過程でグラフェンと基板の界面に不純物が残留することや界面が酸化することを避けることができません。これに対して、化学蒸着法では、清浄な金属基板の表面にグラフェンを成長させることで不純物を含まない界面を得ることができます。そのため、金属表面のグラフェンの電子状態の研究[5]には化学蒸着法が用いられます。

グラフェンをスピントロニクスに用いるためには、伝導電子のスピンの状態を制御して注入、輸送および検出を行う技術が不可欠です。なかでも磁性電極からグラフェンにスピンの向きが揃った伝導電子を注入するスピン注入技術の開発は重要な課題となっています。同技術の開発を進めるためには、はじめに電極となる磁性金属と接するグラフェンのスピン状態を明らかにする必要があります。これまでに、放射光を用いたX線磁気円二色性の実験によって磁性金属（ニッケル）表面のグラフェンの π 電子軌道がニッケルと同じ向きに磁化していることが報告されています[6,7]。しかし、スピントロニクスデバイスで伝導を担うフェルミ準位近傍の電子のスピンの状態は未解明のままです。これはスピン分解紫外光電子分光など従来のスピン状態の観測手法では、厚さが原子一層にすぎないグラフェンからの計測信号が磁性金属からの強い信号に埋もれてしまい、グラフェンのスピン状態を調べることが困難なためです。

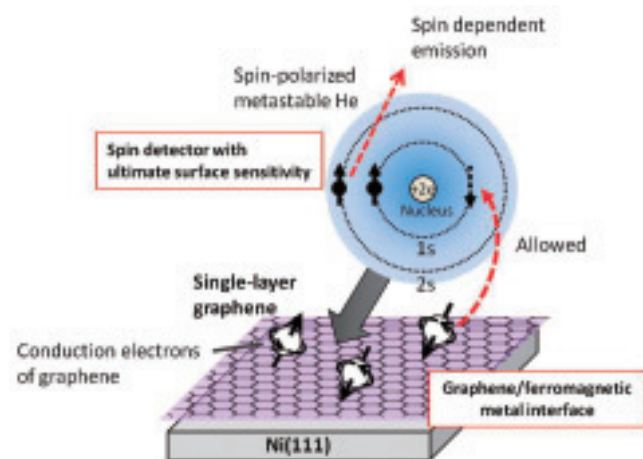


図1 実験手法の概念図

低速のスピン偏極準安定ヘリウムを試料表面に照射するとヘリウムは内部へと侵入することなく表面で跳ね返される。この時ヘリウム中の1s電子軌道の空孔(破線黒矢印)をグラフェンの表面電子が埋めて2s電子軌道に励起している電子が放出され、ヘリウム原子は安定した状態へと戻る。放出される電子のエネルギーは、グラフェンから準安定ヘリウムに移動した電子のグラフェン中でのエネルギーを反映したものとなる(図2の横軸)。1s空孔を埋めることのできる表面電子は、空孔のスピンと同じ向きを有している必要があるため、1s空孔のスピンを揃えたヘリウムを照射した際に放出される電子は表面電子のスピン情報を含む。つまりスピン偏極準安定ヘリウムは、スピンの向きを検出器となる。今回の研究では、グラフェン-磁性金属接合体に同手法を用いることでグラフェンのみの電子スピンの情報を検出することに成功した。

Fig.1 Schematic diagram of the experimental method

When a low velocity spin-polarized metastable helium (He^*) beam is incident on the sample surface, the He atoms rebound above the surface without penetrating into the interior. As a result, it is possible to selectively detect surface information. During the collision, the 1s-hole (black broken line arrow) is filled by a surface electron and He atom returns to its ground state by releasing the 2s electron. Since the surface electron filling the 1s-hole should have the same spin state as that for the hole, the ejected electron carries the spin information of the surface electrons. By aligning the spin direction of 1s-hole, He^* becomes a spin detector. In the present study the spin state of topmost layer of graphene/Ni(111), namely graphene, has been selectively detected with this method.

band-gap tuning, and extremely high carrier mobility have been reported [2]. Graphene is also expected to be one of the most promising materials for the next-generation spintronic devices including molecular spintronic devices. Tombros et al. have demonstrated the electronic spin transport in a single-layer graphene at room temperature [3]. The extremely long spin relaxation length and time can be expected for graphene and related materials due to the small spin-orbit interactions. The distinguished electronic and spin transport properties of graphene would make it possible to realize highly functional spintronic devices based on graphene.

In the graphene spintronic devices, the controls of the spin injection and detection processes at the interface between graphene and ferromagnetic metal (FM) electrodes are crucial for the device operation, and therefore the elucidation of the spin-resolved electronic structure of the graphene/FM interface, including the spin state of graphene, is essential for designing the device structures. To investigate the interface phenomenon, systematic concerns should be addressed as described in the following.

The first issue is the formation of a well-defined interface between graphene and FM. Several fabrication methods have been used for the deposition of graphene on appropriate substrates, such as micromechanical exfoliation (ME) from bulk graphite [2] and ultrahigh vacuum chemical vapor deposition (UHV-CVD) [5]. ME results in small flakes of graphene with significant inhomogeneity in the thickness (with an atomic layer unit) and electronic state. Moreover, contamination and oxidization of the graphene/substrate interface cannot be avoidable in practice during the fabrication procedure. In contrast, UHV-CVD can be an alternative graphene-growth method to overcome the above problems. The chemical growth of graphene on the clean catalytic metal surface in UHV enables samples to be kept free from contamination. In the present study, the UHV-CVD method was adopted for the deposition of graphene on the FM substrates.

The second issue is to employ an appropriate spectroscopic technique which allows us to investigate

2. 研究の内容

既に述べたように、従来の観測手法では、基板からの強い計測信号により原子一層のグラフェンの電子状態を観測することは容易ではありません。これに対して、わたしたちは、化学蒸着法ではグラフェンが磁性金属の表面を被覆するように成長することに着目し、固体最表面の原子層のみに敏感なスピン偏極準安定脱励起分光法 (spin-polarized metastable-atom deexcitation spectroscopy, SPMDS) を用いてスピン状態を観測することを考えました。同分光法では、電子スピンの向きを揃えた三重項準安定ヘリウム原子 ($\text{He}^*(2^3S)$) の原子線を熱エネルギー程度の低速で固体表面に照射し、固体表面との相互作用を利用して電子スピンを検出します (図1) [8]。三重項準安定ヘリウムがそのスピンと逆向きのスピンをもつ電子に出会うと、それを1s空孔にとりこんで2sの電子を放出します。一方、同じ向きのスピンをもつ電子はパウリの排他律⁵によって1s軌道に入ることができないので、電子の放出はおこりません。さらに、低速のヘリウム原子は固体表面から数オングストローム外側で散乱され固体内部には侵入できません。このためSPMDSでは最表面の原子層の電子のスピン状態を観測することができます。

図2にニッケルの基板を原料ガス (ベンゼン) に曝して表面にグラフェンを成長[9]させながらSPMDSで観測した、基板表面の電子スピンの偏りの大きさを示す信号強度 (スピン非対称率) $(I_p - I_a)/(I_p + I_a)$ の運動エネルギー分布を示します。 I_p 、 I_a はニッケルの多数スピンに対して平行、反平行の向きにスピンを揃えたヘリウム原子線を照射した際に放出された電子の量です。グラフェンがニッケル表面を完全に被覆した条件 (被覆率100%) において、グラフェンのフェルミ準位⁶近傍でスピン非対称率が負になることが分かりました。一方、清浄なニッケル表面 (被覆率0%) の場合、フェルミ準位近傍のスピン非対称率は正となることが明らかになりました。このことから、ニッケルと接するグラフェンの伝導電子は、ニッケルの伝導電子とは逆の向きにスピン偏極していることが結論できます。

本研究の結果から、ニッケルを磁性電極としてグラフェンに伝導電子を注入しようとしても、互いに逆向きのスピン偏極によりスピンの状態が乱されスピンの注入が効率的に行えないことが予測できます。このように、

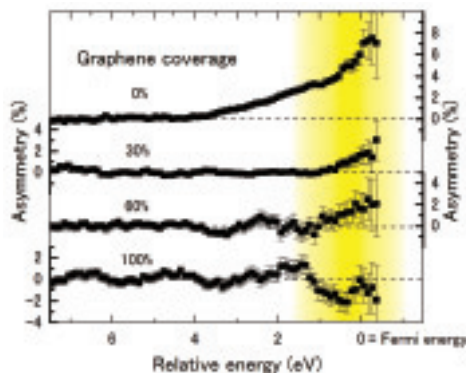


図2 ニッケル基板上に成長したグラフェンのスピン非対称率(スピンの偏り)

横軸はグラフェン中の電子の運動エネルギーを表す。縦軸は上向きのスピン偏極準安定ヘリウムビームを照射した際にグラフェンから放出された電子数(=ヘリウムから放出された電子数)を I_p と表し、下向きスピンのヘリウムビームを照射して放出された電子数を I_a とあらわした場合に、 $(I_p - I_a)/(I_p + I_a) \times 100(\%)$ から求められる値であり、グラフェンの電子スピンの向きの偏りを反映する。スピン偏極していない場合は、 $I_p = I_a$ なので偏りは0%となる。

Fig.2 Spin asymmetries of graphene/Ni(111) obtained from SPMDS spectra measured alternatively with $\text{He}^*(2^3S)$ thermal beams aligned with the total spin parallel and anti-parallel to the majority spin of Ni(111)

the spin-resolved electronic structure of graphene with thickness of one atomic layer. The conventional techniques such as spin-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy are not satisfactory because of the superposition of large background signals from the substrate on small signals from graphene. We have directed our attention toward spin-polarized metastable-atom deexcitation spectroscopy (SPMDS) [8] with the extremely high surface sensitivity, which makes it possible to selectively detect the spin-resolved electronic structure of graphene on the surface of the FM substrate.

2. The details of the present study

The graphene with coverage ranging from 0% to 100% was prepared on the FM (nickel, Ni(111)) surface by UHV-CVD by controlling exposure time to benzene which is a precursor for the graphene growth [9]. The spin-resolved electronic structure of graphene was investigated by SPMDS as follows: The secondary electron emission was detected during irradiation of the spin-aligned triplet metastable helium atom, $\text{He}^*(2^3S)$, beam with a thermal velocity impinging onto and being reflected above the sample surface. The ejected electron intensity (SPMDS spectrum) depends on degree of the spin polarization of the surface electrons since only a surface electron with the same sign of spin as that of the 1s hole of $\text{He}^*(2^3S)$ can be transferred to and fill the 1s hole following the Pauli's exclusion principle (Fig.1) [8].

Figure 2 shows the spin asymmetry $(I_p - I_a)/(I_p + I_a)$ obtained from the SPMDS measurements, where I_p and I_a denote the secondary electron intensities for spin-polarized $\text{He}^*(2^3S)$ beams with electron spins parallel and antiparallel to the majority spin of the Ni substrate. The sign and magnitude of the spin asymmetry are changeable with the coverage of graphene, and, at the coverage of 100%, the asymmetry becomes approximately -2% at Fermi energy. In the present configuration, negative (positive) spin asymmetry means positive (negative) spin polarization of the surface electrons with respect to the majority spin of Ni. Therefore, the negative spin asymmetry observed at 100% coverage indicates that the conduction electrons in graphene contacted with Ni(111) are

グラフェンと磁性金属の接合など素子内で電子スピンの制御に関わる構造のスピ状態を解明しながら要素技術の開発を進めることで、グラフェンのスピントロニクスへの応用の実現を図ることができそうです。

3. 成果の意義と波及効果

本研究により、磁性金属との接合がグラフェンの伝導電子のスピ状態に与える影響が明らかになり、スピ偏極準安定ヘリウム原子線により原子一層のグラフェンのスピを高感度に検出できることが確かめられました。本成果は、グラフェンをはじめこれまで困難であった種々の二次元物質のスピ状態の観測を可能にし、スピ物性研究や素子応用の発展が拓かれることが期待できます。

4. 今後の予定

次世代のエレクトロニクスやスピントロニクスのデバイス開発には、新たな基盤材料の実用化が不可欠となっています。本成果を踏まえてグラフェン素子の研究・開発を行うことで、スピ注入の高効率化などスピントロニクスの応用に向けた基礎研究に取り組みます。

参考文献 References

- [1] S. Entani, *et al.*, Carbon **61**, 134 (2013).
- [2] K. S. Novoselov, *et al.*, Science **306**, 666 (2004).
- [3] Y. B. Zhang, *et al.*, Nature **438**, 201 (2005).
- [4] N. Tombros, *et al.*, Nature **448**, 56 (2007).
- [5] C. Oshima and A. Nagashima, J. Phys: Condens. Matter **9**, 1 (1997).
- [6] Y. Yamauchi, *et al.*, Appl. Surf. Sci. **169-170**, 236 (2001).
- [7] M. Kurahashi, *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 024407 (2003).
- [8] S. Entani, *et al.*, J. Appl. Phys. **111**, 064324 (2012).
- [9] M. Onellion, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **52**, 280 (1984).

用語の説明

1. グラフェン

黒鉛(グラファイト)を形成する原子1層の部分(炭素原子層)から成る二次元物質。炭素原子層の蜂の巣状のネットワーク構造に起因して、高速かつ少ない抵抗で電子を輸送でき、長い距離に渡って電子スピンの状態が保持されることなどから、スピントロニクス材料として卓越した性質を示すことが期待されている。

2. スピントロニクス

電子の持つ電荷に加えて電子の磁気的性質であるスピを利用して情報の伝達や処理を行う新しい電子技術。従来のエレクトロニクスデバイスと比較して、高速動作や低消費電力化、高い機能集積度の実現が可能とされている。

3. スピン偏極

電子が有する自転に相当する性質のことをスピといい、磁気の起源でもある。スピンの状態には上向きと下向きという2つの状態があり、一定の集団における向きの偏りをスピ偏極という。

positively spin-polarized relative to the majority spin of Ni. On the other hand, the spin asymmetry of the Ni(111) clean surface at the coverage of 0% is approximately +7% at Fermi energy, indicating the negative spin polarization of the conduction electrons at the Ni(111) surface. The above results lead to the conclusion that the conduction electrons of the Ni(111) surface and the graphene thereon have opposite signs of spin polarization with each other.

It is expected that the opposite spin polarization as clarified in this study possibly results in the degradation of the spin polarization of the charge current passing through the interface between graphene and FM in the spin valve devices. We believe that the present study provides an important basis for the elucidation of the spin states of the graphene/FM interface necessary for manufacturing highly-functional graphene-based spintronic devices.

3. Significance of obtained results and their impact

The present study firstly provides the direct information on how the conduction electrons of graphene are affected by the contact with FMs by employing a to-layer sensitive spectroscopic technique, SPMDS. Our research achievement is also expected to greatly contribute to the understanding and designing spin-related properties of various two-dimensional materials attractive for future spintronic applications.

4. Perspectives

We will challenge further innovative of the graphene-based spintronic devices as well as exploratory studies of new two-dimensional materials, based on the unique spectroscopic techniques on the spin-resolved electronic structures and sophisticated growth techniques of graphene-based materials and nanostructures.

4. スピン偏極準安定ヘリウムビーム

原子内の電子が通常の安定した状態から高いエネルギーに励起された状態は、多くの場合短時間で元の安定な状態に戻るが、寿命の長い励起状態にある原子を準安定原子という。スピ偏極準安定ヘリウムビームとは、図1に示してある(1s)(2s)の電子状態にある準安定ヘリウム原子において、電子のスピが上向きまたは下向きに揃ったものを集めたビームである。

5. パウリの排他律

1つの電子状態には1個しか電子が入れないという原理。従って、図1では下向きのスピを持つ表面電子のみが準安定ヘリウムの1s空孔に遷移することが可能である。

6. フェルミ準位

金属などの導体では、絶対零度の電子の持つエネルギーのうち最も高いエネルギーに相当する準位に対する呼称。フェルミ準位付近のエネルギーを持つ電子が電気伝導に寄与できる。