

グラフェン/ニッケル薄膜界面の電子スピン物性

松本吉弘¹, 小出明広², 藤川高志², 雨宮健太³, 大伴真名歩¹,
 圓谷志郎¹, パベル V. アブラモフ¹, 檜本洋¹, 境誠司¹

¹ 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター, ² 千葉大学大学院融合科学研究科, ³ 物質構造科学研究所

Spin-dependent electronic states of graphene / nickel thin film interface

Yoshihiro MATSUMOTO¹, Akihiro KOIDE², Takashi FUJIKAWA², Kenta AMEMIYA³, Manabu OHTOMO¹,
 Shiro ENTANI¹, Pavel V. AVRAMOV¹, Hiroshi NARAMOTO¹, Seiji SAKAI¹

¹ Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency,

² Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University,

³ Institute of Materials Structure Science

Abstract

単層グラフェンとニッケル (Ni) 薄膜からなるヘテロ構造について, グラフェン/Ni 界面近傍の電子スピン物性を, 深さ分解 X 線磁気円二色性測定により調べた。その結果, Ni 薄膜は全体として面内磁化を示す一方で, グラフェンとの界面近傍の Ni 原子層では容易磁化方向が変化し, 垂直磁気異方性を示すことを明らかにした。また, Ni 原子との接合形成により, グラフェンにスピン偏極とスピン軌道相互作用の増大が共に生じていることを明らかにした。

1. はじめに

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電子スピン情報の伝達に優れた性質を数多く有することから, 次世代スピントロニクス of 基盤材料として有望視されている。グラフェンをスピン素子に应用するためには, 初めにスピン偏極した電子をグラフェン中に効率良く移動できるスピン注入源を実現する必要がある。スピン注入源の最もベーシックな構造は, 磁性金属をグラフェン表面に直に接合させた電極構造である。このような直接接合型のスピン注入源の特性に関しては, グラフェンへの電子の注入は低抵抗で行えるものの, 注入された電子のスピン偏極率は 1% 以下と極めて低いことが報告されており [1], スピン注入の高効率化が大きな課題となっている。グラフェン/磁性金属のヘテロ接合では, 磁性金属上のグラフェンが磁性金属中の電子をスピン選択的に透過するスピントラップとして働くことが理論的に予測されている [2]。その反面, グラフェン/磁性金属界面で生じる強い相互作用によりグラフェンの電子状態が変化し, スピン注入などの特性に影響を与える可能性も指摘されている。このように, グラフェン/磁性金属界面の電子スピン物性の解明や素子設計への応用は, スピン注入効率の向上などグラフェンスピントロニクスの発展に重要な役割を果たすことが期待される。本研究では, 一原子層の厚さ (サブナノメートル) に相当する深さ分解能を持つ X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定 [3, 4] により, Ni(111) 表面上に単層グラフェン (SLG) をエピタキシャル成長させたヘテロ構造の界面近傍で生じる, 界面からの距離に依存した電子スピン状態や磁気的性質の変化を明らかにした [5]。

2. Ni(111) 表面への単層グラフェン成長

SLG/Ni(111) 試料は, 超高真空化学気相成長 (UHV-CVD) 法を用いて作成した [6]。はじめに, サファイア単結晶 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$) の基板上に膜厚 30 nm の Ni(111) 薄膜を結晶方位を揃えて成長 (エピタキシャル成長) させた。その後, 短時間の熱処理により原子層レベルで平坦な Ni(111) 表面を得た。次に, 約 650°C に保持した Ni(111) 薄膜に超高真空中 ($<10^{-6}$ Pa) でベンゼンガスを 100L (ラングミュア) だけ曝露し, Ni(111) 表面全体を覆うように SLG をエピタキシャル成長させた。SLG/Ni(111) 試料の結晶性と組成を *in-situ* 条件下での反射高速電子線回折 (RHEED) 測定とオージェ電子分光 (AES) 測定により評価した後, UHV 環境を保持したまま, 深さ分解 XMCD 測定装置内に搬送した。

3. 深さ分解 XMCD 測定

Fig. 1 に本研究で使用した深さ分解 XMCD 測定装置の模式図を示す。本測定装置は, X 線吸収に伴い放出される電子 (オージェ電子) の収量を, マイクロチャンネルプレート (MCP), 蛍光スクリーン, CCD カメラ, 低エネルギーの電子を追い返すための阻止グリッドからなる一連のシステムにより検出する。この時, 試料表面に対して垂直な方向に放出された電子に比べて, 斜め方向に放出された電子は試料内部を通過する距離が長くなるため散乱の影響を強く受ける。つまり, 試料表面に対して垂直に近い角度で検出される電子は比較的深い場所までの情報を含むのに対し, 試料面内に平行に近い角度で検出される電子ほど表面近くの情報の占める割合が増えてくる。この特徴を利用して, 異なる検出角度 (θ) における X 線吸収分光 (XAS)

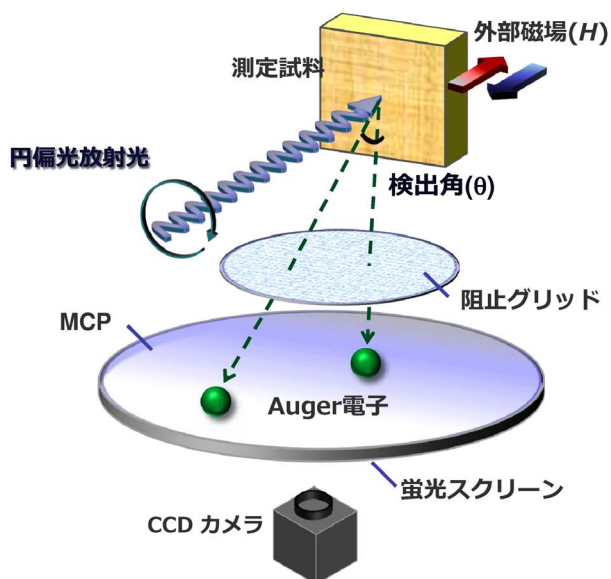


Figure 1 The schematic representation of the set-up of the depth-resolved XMCD measurement.

及び XMCD 信号を計測することで、深さに依存した電子スピン状態の情報を得ることができる [3, 4]。

本実験は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー内のビームライン BL-7A において、室温下で行った。XAS の測定は、薄膜表面に対して一定の入射角度 (α) で X 線を入射し、各検出角度 (θ) での電子収量を測定することにより行った。XMCD 測定は、X 線の入射方向と平行にパルス磁場 ($H = \pm 1600\text{Oe}$, $\Delta t < 1\text{s}$) を加えて Ni 薄膜を磁化した後、印加磁場を除去して残留磁化のみが存在する条件下で行った。

4. 結果と考察

4-1. Ni L 端起深さ分解 XMCD 解析

円偏光 X 線 (円偏光度 $P_c = 0.80$) の入射角度 (α) が異

なる条件で測定した Ni L 吸収端における深さ分解 X 線吸収スペクトル (XAS) と XMCD スペクトルを Fig. 2 に示す。検出角度が小さな条件 ($\theta = 3^\circ$) で得られたスペクトル (青線) は主に SLG との界面に近い Ni 原子層からの、検出角度が大きくなる条件 ($\theta = 30^\circ$) で得られたスペクトル (赤線) は界面から離れた領域を含む Ni 薄膜全体からのスペクトルに対応する。まず図の上段にある各 XAS スペクトルは、検出角度 (θ) によらずスペクトルの形状は良く一致し、更に X 線の入射角度 (α) に対する依存性も観測されない。このことは界面近傍の Ni 原子層においても Ni 薄膜内部と同様な結晶性が保たれていることを表している。一方で、図の下段の XMCD スペクトルでは、X 線の入射角度 (α) に依存して、検出角度 (θ) による XMCD 信号の強度の強弱に違いが生じていることが分かる。斜入射に近い条件 ($\alpha = 30^\circ$) で観測された XMCD スペクトル (左図) は面内方向の磁気モーメントの大きさを、直入射に近い条件 ($\alpha = 60^\circ$) で観測された XMCD スペクトル (右図) は面直方向の磁気モーメントの大きさをより強く反映することを踏まえると、入射角度 (α) と検出角度 (θ) に依存する XMCD 信号強度の変化から、Ni(111) 薄膜の電子スピンの状態が界面からの距離に応じて変化していることが示唆される。こうした変化の具体的な描像を得るため、X 線の入射角度が $\alpha = 30^\circ$ と $\alpha = 60^\circ$ の場合について、異なる検出角度 (θ) で得られた XMCD 信号の積分強度を求め、有効スピン磁気モーメント ($M_{\text{spin}}^{\text{eff}}(\alpha)$) と軌道磁気モーメント ($M_{\text{orb}}(\alpha)$) の界面からの距離 (平均検出深さ, λ_p) に対する依存性を計算した (Fig. 3)。Fig. 3 において、 $\lambda_p > 1\text{nm}$ の領域では、直入射に近い条件 ($\alpha = 60^\circ$) に比べて斜入射に近い条件 ($\alpha = 30^\circ$) で得られた磁気モーメントの値が大きくなっている。これに対して、 $\lambda_p < 1\text{nm}$ の領域では、 $\alpha = 60^\circ$ では検出深さの減少に対して増加傾向を示す一方、 $\alpha = 30^\circ$ では減少傾向を示し、界面に近い領域では相対強度が逆転している。ここで、XMCD 測定から

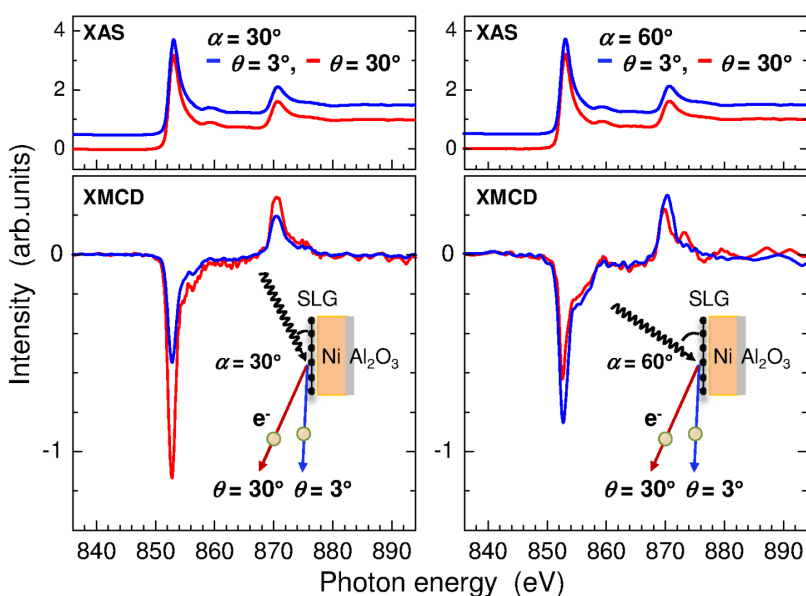


Figure 2

The depth-resolved Ni $L_{2,3}$ -edge XAS and XMCD spectra at the incidence angles of $\alpha = 30^\circ$ (left panels) and $\alpha = 60^\circ$ (right panels). The spectra were measured in remanence with the circularly-polarized beam. The blue and red lines in the spectra represent the data at the detection angles of $\theta = 3^\circ$ and $\theta = 30^\circ$, respectively. The XAS spectra in the top panels are offset vertically for clarity.

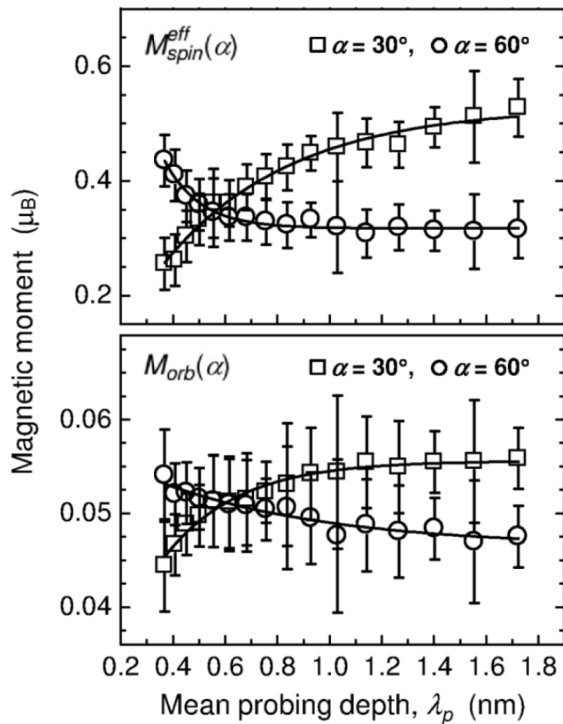


Figure 3 The mean probing depth λ_p dependences of the effective spin moment (upper panel) and the orbital magnetic moment (lower panel) parallel to the directions of $\alpha = 30^\circ$ (squares) and $\alpha = 60^\circ$ (circles). The solid curves are guides for eye.

得られた有効スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの和を M'_{total} , 全磁気モーメントの大きさを M_{total} , 面内からの角度を γ と定義すると以下の式が成り立つ。

$$M'_{total}(\alpha) = M_{total} \cos(\alpha - \gamma)$$

$$M'_{total}(\alpha) = M_{spin}^{eff}(\alpha) + M_{orb}(\alpha)$$

これらの式と Fig. 3 で得られた各磁気モーメントの大きさから, SLG との界面の近傍 ($\lambda_p = 0.4 \text{ nm}$) では $M_{total} = 0.55 \mu_B$, $\gamma = 87^\circ$, 界面から十分に離れた領域 ($\lambda_p = 1.8 \text{ nm}$) では $M_{total} = 0.66 \mu_B$, $\gamma = 2.9^\circ$ と見積もられた。 $\lambda_p = 1.8 \text{ nm}$ での M_{total} の値は fcc-Ni の値 ($M_{total} = 0.68 \mu_B$) [7] と良く一致している。以上の結果から, SLG/Ni(111) 接合体の Ni(111) 薄膜は, 全体としては面内磁化を示すが, SLG との界面近傍にある Ni 原子層では, 安定な磁化方向が面内から面直方向に変化し (垂直磁気異方性 (PMA) の発現), 全磁気モーメントは薄膜内部と比べて 20% 程度減少していることが明らかになった。

4-2. 炭素 K 端励起深さ分解 XMCD 解析

次に入射角度が $\alpha = 30^\circ$ と 60° の場合に測定した C K 吸収端における XAS, 及び, XMCD スペクトルを Fig. 4 に示す。各図で XAS スペクトルの A_1 ピークに対応するエネルギー領域を中心に強い XMCD 信号が検出されていることが分かる。 A_1, A_2 ピークは共にグラフェンの π バンドを形成する $C p_2$ 軌道と Ni $3d$ バンド間の混成状態への $C 1s$ 軌道からの遷移に帰属される [8]。 K 吸収端の XMCD の強

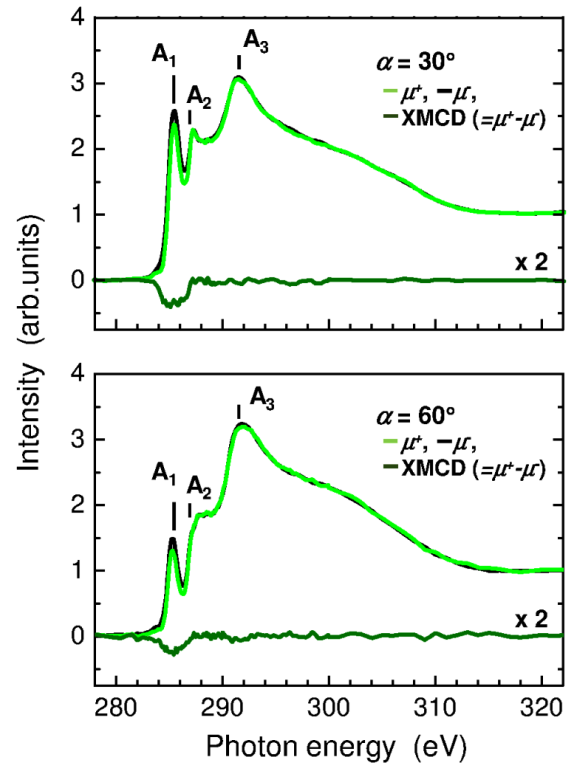


Figure 4 The PEY C K-edge XAS spectra (μ^+ and μ^-) and XMCD spectra ($\Delta\mu = \mu^+ - \mu^-$) indicated by the black, light green and dark green lines at the incidence angles $\alpha = 30^\circ$ (top panel) and $\alpha = 60^\circ$ (bottom panel), respectively. The spectra were measured in remanence with the circularly-polarized beam.

度は原理的に軌道磁気モーメントの大きさのみを反映することから, 観測された XMCD 信号の原因として, グラフェンの π バンドにおけるスピン偏極 (スピン磁気モーメント) の存在がスピン軌道相互作用 (SOI) の結果として軌道磁気モーメントを生じている可能性が考えられる。しかし, 本来であればグラフェンの π バンドの SOI は非常に弱いため XMCD 信号として検出可能な大きさの軌道磁気モーメントを生じえない。これらの事実を踏まえると, 実際に XMCD が観測された理由として下記の二つの可能性が考えられる。

1. Ni との接合により SLG の π バンドにスピン偏極と SOI の増大が共に生じていること
2. X線吸収過程での SLG の周辺にあるスピン偏極した原子 (主に Ni) による多重散乱の寄与

このうち後者の可能性を理論的に検討した結果, 界面の Ni 原子層による多重散乱では観測された XMCD 信号の強度を説明出来ないことが分かった。以上から, Ni との界面にあるグラフェンにはスピン偏極の誘起と SOI の増大が生じていると結論付けられる。これらの原因について, π バンドのスピン偏極は Ni $3d$ バンドとの軌道混成やスピントランスファー [10] に帰結できる。SOI の増大は軌道混成に加えてラシュバ効果 [9] の関与も考えられる。さらに, $\alpha = 30^\circ$ と 60° での XMCD 信号強度を比較すると, XAS スペクトルの A_1 ピークの積分強度で規格化した信号強度は

$\alpha = 60^\circ$ の場合の方が大きくなっており、このことは SLG は界面近傍の Ni 原子層と交換結合して面直方向に磁化されていることを示している。

5. おわりに

単層グラフェン (SLG) と Ni(111) 薄膜の界面について、深さ分解 XAS/XMCD 分光法による電子スピン状態の解析を行った。SLG/Ni (111) 界面近傍の Ni 原子層では、薄膜内部とは磁気的な異方性が変化し、垂直磁気異方性 (PMA) が生じることが明らかとなった。またグラフェンの π バンドは、界面での π - d 軌道混成により電子状態が変化し、スピン偏極の誘起と SOI の増大が生じることも明らかになった。一般に、磁性金属薄膜は形状磁気異方性により磁化の方向が面内を向くことから、これまで、グラフェンにスピン注入するための磁性電極は薄膜面内で磁化方向をスイッチして伝導電子のスピン向きを制御するように設計されてきた。しかし、本研究の結果、磁性金属薄膜とグラフェンの界面は磁化が面直方向に向きやすいことが分かった。この性質は、面内磁化された磁性電極からグラフェンにスピン注入する際に界面近傍で伝導電子のスピン向きを乱すように働くことが予想される。今後、本研究の結果など界面の電子スピン物性の特徴を踏まえてグラフェン素子の研究・開発を行うことにより、スピン注入の高効率化など素子特性の著しい向上に繋がることが期待される。

6. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 22740206, 24360266 の助成を受けて行いました。

引用文献

- [1] M. Ohishi, M. Shiraishi, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, and Y. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L605 (2007).
- [2] V. M. Karpan, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, M. Talanana, A. A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176602 (2007).
- [3] K. Amemiya, S. Kitagawa, D. Matsumura, H. Abe, T. Ohta, and T. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 936 (2004).
- [4] K. Amemiya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10477 (2012).
- [5] Y. Matsumoto, S. Entani, A. Koide, M. Ohtomo, P. V. Avramov, H. Naramoto, K. Amemiya, T. Fujikawa, and S. Sakai, *J. Mater. Chem. C* **1**, 5533 (2013).
- [6] S. Entani, Y. Matsumoto, M. Ohtomo, P. V. Avramov, H. Naramoto, and S. Sakai, *J. Appl. Phys.* **111**, 064324 (2012).
- [7] G. Y. Guo, W. M. Temmerman, and H. Ebert, *Physica B* **172**, 61 (1991).
- [8] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, and V. Serin, *Phys. Rev. B* **71**, 075402 (2004).
- [9] Z. Y. Li, Z. Q. Yang, S. Qiao, J. Hu, and R. Q. Wu, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 225502 (2011).
- [10] P. V. Avramov, A. A. Kuzubov, S. Sakai, M. Ohtomo, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto, and N. S. Eleseeva, *J. Appl. Phys.* **112**, 114303 (2012).

(原稿受付日: 2014 年 3 月 25 日)

著者紹介

松本吉弘 Yoshihiro MATSUMOTO

原子力機構 先端基礎研究センター 任期付研究員

〒 319-1185 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

TEL: 029-284-3802 FAX: 029-284-3802

e-mail: matsumoto.yoshihiro@jaea.go.jp

略歴: 2007 年広島大学大学院理学研究科 博士課程修了, 2007 年原子力機構先端基礎研究センター 博士研究員, 2010 年原子力機構先端基礎研究センター 任期付研究員。理学博士。

最近の研究: ナノ炭素と磁性金属界面の電子スピン状態に関する分光解析。

小出明広 Akihiro KOIDE

千葉大学大学院融合科学研究科 博士課程

最近の研究: 軽元素 / 強磁性体界面や希薄磁性半導体における X 線吸収分光の理論解析。

e-mail: koide-a@chiba-u.jp

藤川高志 Takashi FUJIKAWA

千葉大学大学院融合科学研究科 名誉教授

e-mail: tfujikawa@faculty.chiba-u.jp

雨宮健太 Kenta AMEMIYA

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 教授

e-mail: kenta.amemiya@kek.jp

大伴真名歩 Manabu OHTOMO

原子力機構 先端基礎研究センター 博士研究員

e-mail: ohtomo.manabu@jaea.go.jp

圓谷志郎 Shiro ENTANI

原子力機構 先端基礎研究センター 任期付研究員

e-mail: entani.shiro@jaea.go.jp

パベル V. アブラモフ Pavel V. AVRAMOV

原子力機構 先端基礎研究センター リサーチフェロー

e-mail: avramov.pavel@jaea.go.jp

橋本洋 Hiroshi NARAMOTO

原子力機構 先端基礎研究センター 研究嘱託

e-mail: naramoto.hiroshi@jaea.go.jp

境誠司 Seiji SAKAI

原子力機構 先端基礎研究センター グループリーダー

e-mail: sakai.seiji@jaea.go.jp