

分子スピントロニクス研究グループの主な成果

Highlights of Research Group for Molecular Spintronics

境 誠司
Seiji Sakai

グループリーダー
Group Leader



概要

私たちのグループでは、グラフェンを分子スピントロニクスのベース材料に想定し、スピンドバイスの基礎的な構造であるグラフェン/磁性金属界面のスピノ物性の解明に取り組んできました。原子層レベルのグラフェン成長制御法や世界的にもユニークな界面分光手法を駆逐することで、伝導電子のスピノ偏極の反転や磁気異方性の変化など界面に特有な物性の発現を明らかにしました。これらの知見はグラフェン内部のスピノ流の効率的な制御やスピノ・磁気記録デバイスの高密度化などスピントロニクスの発展に広く貢献することが期待できます。

1. 研究の背景・経緯

近年、情報技術の発達と共に電子デバイスによる電力消費が大きな社会問題になりつつあります。電子スピノの流れ（以下、スピノ流）を情報処理に用いるスピントロニクスは、電子デバイスの高機能化に加えて著しい省電力化を可能にする革新技術として期待され、1980年代から研究開発が進められてきました。最近では磁気ランダムアクセスメモリが実用化され、将来的には電子デバイスのより広範囲な機能を担うことが期待されています。

スピントロニクスの研究は、これまで長い間、磁性金属など無機材料を対象に行われてきました。スピントロニクスでは材料の磁性やスピノ軌道相互作用を利用して磁化や電流など種々の信号とスピノ流の間の相互変換を行います。しかし、スピノ流は電流とは異なり保存量でないため、今後、集積型演算回路などへの応用を図るためにはスピノ軌道相互作用が弱くスピノ流の散逸が生じ難い材料を輸送媒体に用いることが“鍵”になります。炭素など軽元素からなる有機分子やナノ炭素（以下、分子性材料）はスピノ軌道相互作用が小さいことからスピノ流の輸送媒体として高いポテンシャルを有しています。例えば、有機分子のスピノ緩和時間はマイクロ～ミリ秒、グラフェンや炭素ナノチューブのスピノ拡散長はマイクロメートル以上に達します。これらは金属などと比較して数桁以上も大きな値です。このような背景から、今世紀に入り磁性金属から分子性材料へのスピノ流の注目が報告されるようになると、分子性材料のスピントロニクスへの応用が“分子スピントロニクス”として関心を集めるようになりました。

分子性材料が強い磁性を示さないことやスピノ軌道相互作用が小さいことはスピノ流の長時間の保持や長範囲

Abstract

Our group aimed at elucidating the interface spin-related electronic and magnetic properties of the graphene-magnetic metal heterostructures as the most fundamental components of the graphene-based spintronic devices. The developed growth technique of microstructure-controlled graphene and the unique interface spectroscopy techniques at atomic-layer level lead to the findings of unusual interface properties such as antiparallel spin polarization between graphene and Ni and perpendicular magnetic anisotropy in the Ni atomic layers close to the interface. The achieved results are expected to contribute to the development of spintronic devices centered on graphene.

1. Background

Spintronics is an emerging technology taking advantage of the dual property of electrons; the charge and spin degrees of freedom. Over the past decades, spintronics has been developed based on inorganic metals and semiconductors. Recent studies have started to shed light on the spintronics applications of molecular materials including organic molecules and nanocarbons. We call this new field “Molecular Spintronics”. In molecular spintronics, the establishment of efficient control of the spin direction in molecular materials is essential in order to realize device applications making use of the potentials of these materials for transfer and storage of spin information.

Our group has focused on graphene as the promising base-material for molecular spintronic devices. After the discovery of the conventional fabrication method by the mechanical exfoliation from graphite (A. Geim and K. S. Novoselov, 2010 Nobel Prize in Physics), graphene has attracted world-wide attention as an innovative nanoelectronic material. In the spintronics

の伝達を可能にする反面、スピン流を情報処理に用いるためにはスピン流を人為的に操作するための“特別な工夫”が必要なことを意味します。

これについて、私たちは、分子性材料に共通する構造の低次元性に着目し、分子性材料と磁性薄膜のヘテロ構造において界面での相互作用により生じる電子・磁気的状態をスピン流の操作に利用することを考えました。そこで、無機材料を越える電気伝導度やキャリア移動度、長いスピン拡散長などスピン輸送媒体として卓越した性質を示すグラフェンを分子スピントロニクスベース材料に想定し、スピン流の操作のための基礎研究として、分光的側面からのグラフェン/磁性金属ヘテロ構造の界面スピン物性の探索と同構造を介したスピン流生成の研究に取り組みました。

2. 研究の内容

グラフェン/磁性金属界面の物性を明らかにするためには、原子層レベルで微視的構造を制御したグラフェンと磁性金属のヘテロ構造について研究を行う必要がありました。これまでグラフェンの代表的な作製手法として機械的剥離法が知られていました。機械的剥離法では、粘着テープを黒鉛の塊に貼り付け、その後基板上に押しつけ転写することでグラフェンを基板上に作製します。同手法は作製プロセスの簡便性からスピントロニクスを含む様々な分野の研究に用いられています。しかし、機械的剥離法で得られるグラフェンはマイクロメートルオーダーの小片に限られ、原子層数にも広い分布があります。加えて、試料を作製する過程で生じるグラフェンへの欠陥の導入や不純物による試料の汚染を避けることができません。

以上の問題から、私たちは剥離法に変わる物性研究に適したグラフェンの作製手法として化学気相蒸着(CVD)法に着目しました。私たちが開発した超高真空CVD装置[1]では、超高真空中で作製した単結晶状の磁性金属薄膜に原料分子(ベンゼン)を吹き付け、磁性金

field, graphene is expected to be an ideal spin-transport material due to the extremely long spin diffusion length reflecting the weak spin-orbit coupling and high carrier mobility.

On the other hand, the weak spin-orbit coupling and nonmagnetism of graphene make it difficult to control the spin direction in graphene. This indicates a necessity of the spin manipulation technique employing graphene-based heterostructures and the interfaces therein. In particular, the heterostructures between graphene and ferromagnetic metals are considered to be the most fundamental components of spintronic devices being associated with the spin-injection.

We investigated the spin-related electronic and magnetic properties of the graphene-magnetic metal heterostructures by focusing on the single-layer graphene(SLG)/Ni(111) structure as a model system with the small lattice mismatch at the interface.

2. Contents of the study

We started our study from the development of the new growth method of single-crystalline graphene with an uniform carbon layer number on a Ni(111) thin film [1], and then proceeded to the elucidations of the spin polarization states of graphene and interfacial magnetic properties in the SLG/Ni(111) heterostructures by employing unique spectroscopy techniques [2, 3]. In the followings, we summarize our main results.

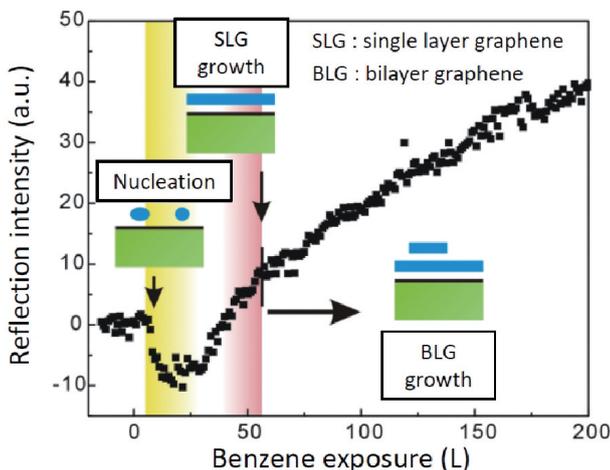
The mechanical exfoliation of graphitic atomic layers from bulk graphite is the most conventional fabrication method of graphene. However, the small size and non-uniformity in the layer number and in the electronic states of exfoliated graphene prevent us from elucidating the electronic properties of the graphene-based heterostructures. Ultrahigh vacuum chemical vapor deposition (UHV-CVD) can be an alternative fabrication method, because single-layer graphene is known to be grown over a large-area on catalytic metal crystals.

In our study [1], we developed a new UHV-CVD

図1 試料表面からの電子線反射強度のベンゼン曝露量による変化
曝露中、Ni(111)薄膜はグラフェンの成長を促すために高温(873K)に保持しています。曝露量が0-60Lの範囲にみられる反射強度の減少と増大は、グラフェンの核生成と単層グラフェン(SLG)の成長を反映しています。60LでSLGがNi(111)表面を完全に覆い、SLGの成長が完了すると、次に二層グラフェン(BLG)の成長が始まります。

Fig.1 Change in the reflection intensity of electron beam from the sample surface as a function of the benzene exposure

The Ni(111) thin film was kept at 873 K for the CVD growth of graphene.



属の触媒性を利用して薄膜表面にグラフェンを成長させます。その際に表面に入射した電子線の反射強度をモニタリングすることで、表面にグラフェンが成長する過程を追跡する技術を確認しました。それにより原子層数を精密に制御したグラフェンと磁性金属の積層体を作製し、実験に用いることができるようになりました。

次に、私たちはグラフェン-磁性金属系の中でも界面における格子不整合が最も小さく欠陥の少ない界面の生成が期待できる系として、単層グラフェン (SLG) / ニッケル (Ni (111)) 薄膜の積層体の界面スピン物性の研究を行いました。SLGは厚さが原子一層に過ぎないため、スピン分解紫外光電子分光など従来の観測手法では、グラフェンからの計測信号が磁性金属など下地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。これに対して、私たちは、スピン偏極した準安定ヘリウム原子線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 (スピン偏極準安定ヘリウム脱励起分光法, SPMDS) 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のみを選択的に観測することに成功しました[2]。

図2に示すように、SPMDSでは電子スピンの向きを揃えたスピン偏極準安定ヘリウム (He*) 原子を熱エネルギー程度の低速で固体表面に照射し、固体表面の電子との相互作用を利用して電子スピンを検出します。低速の準安定He*原子ビーム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の内部には侵入できない

technique which enables us to fabricate microstructure-controlled graphene on metal thin films with an *in-situ* monitoring system by reflection high energy electron diffraction. Figure 1 shows the change in the mirror reflection intensity of the electron beam from the sample surface during the exposure to benzene molecules (precursor).

It was shown that the reflection intensity of the electron beam shows a significant change with the quantities of benzene-exposure. The first decreasing and the second increasing of the intensity observed in the range of 0-60 L are attributed to the nucleation and the growth of SLG, respectively. The SLG growth is completed at 60 L by the complete coverage on the Ni(111) surface, and followed by the bilayer graphene (BLG) growth at the smaller growth rate by several orders of magnitude. The relevance of the graphene growth process in a layer-by-layer fashion enabled us to precisely control the layer number and homogeneity of graphene as a function of the exposure amount of precursors. In addition, it was also found that the uniformity of the electronic states of the UHV-CVD graphene can be remarkably high compared to exfoliated graphene by adjusting the exposure condition to complete the growth of the respective atomic layers.

The direct observation of the spin-dependent electronic properties of graphene at the interface with

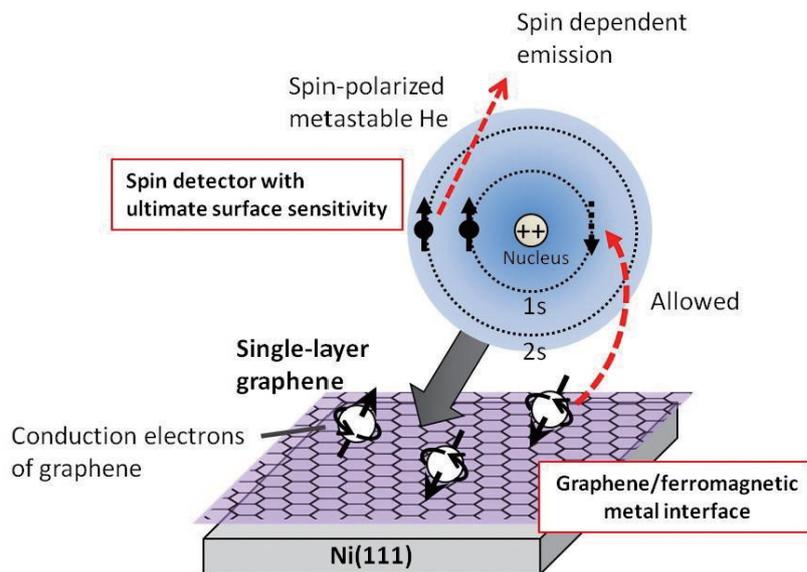


図2 SLG/Ni(111)試料のSPMDSの模式図

低速のスピン偏極準安定He原子ビームが試料表面に入射するとHe*原子は試料内部には入らず表面上で散乱されます。そのため、試料表面にある単層グラフェン(SLG)の状態のみを検出できます。励起状態のHe*原子が試料表面に近づくとき表面にある電子がHe*原子に移動して1s軌道の空孔(破線矢印)を占有し、He*原子は2s電子を放出して基底状態に戻ります。1s空孔を占めることができる電子は空孔と同じ向きのスピンを持つ電子に限られるため、2s電子の放出はSLGのスピン状態を反映します。

Fig.2 Schematic drawing of SPMDS for the SLG/Ni(111) structure

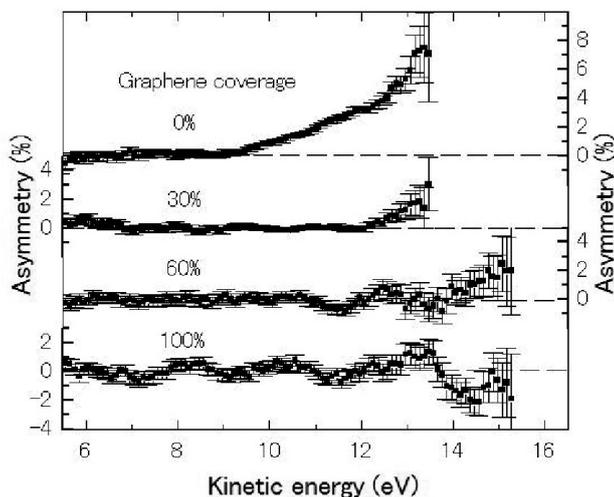
When a low velocity spin-polarized metastable He* beam is incident on the sample surface, the He* atoms are scattered above the surface without penetrating into the interior. As a result, it is possible to selectively detect the information of SLG. On the surface, the 1s-hole (black broken arrow) is 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 of the hole, the ejected electron carries the spin information of SLG.

め、試料の最表面の状態のみを検出できます。

図3にNi(111)表面にグラフェンを成長しながら観測した、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)の運動エネルギー分布を示します。なお、本測定ではNi結晶の少数スピンと同じ向きのスピンに対して正のスピン非対称率が観測されるように測定を行っています。グラフェンのないNi(111)表面(被覆率0%)では、フェルミ準位近傍で正のスピン非対称率が観測されました。このことは、Ni(111)表面の伝導電子はNi結晶の少数スピンと同じ向きにスピン偏極していることを示しています。一方、Ni(111)表面がSLGにより完全に被覆された状態(被覆率100%)では、SLGのフェルミ準位近傍に相当するエネルギー領域(14-15 eV)のスピン非対称率が負になりました。このことは、SLGの伝導電子はNi(111)表面とは逆向き(Ni結晶の多数スピンと同じ向き)にスピン偏極していることを示しています。

以上の結果から、Ni(111)との界面にあるグラフェンの伝導電子は、Ni薄膜内部(Ni結晶)の伝導電子とは逆向きにスピン偏極していることが明らかになりました。グラフェンをスピン輸送媒体とするスピン素子の研究では、磁性金属の電極をグラフェンに直に接触させてもスピン流の注入が殆ど行えないことが指摘されています。本研究の結果から、ニッケルを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、界面で生じる互いに逆向きのスピン偏極により電子スピンの状態が乱されスピン注入が効率的に行えないことが予想されます。グラフェンへのスピン注入を効率的に行うためには、グラフェン/磁性金属界面に特有な電子スピンの状態を考慮してデバイスを設計する必要があるといえます。

上記の研究で、私たちは磁性金属との間の界面の形成がグラフェンの伝導電子に特有なスピン偏極状態を誘起することを明らかにしました。それでは、界面は磁性金属の性質には影響を及ぼさないのでしょうか。この疑問に対して、私たちは、原子層レベルの分解能で薄膜内の電子・磁気的状態の深さ方向への変化を検出できる深さ分解X線磁気円二色性(XMCD)分光の手法を用いてSLG/Ni(111)薄膜の界面近傍を原子層レベルの深さの



magnetic metals has been challenging because in conventional spin-resolved spectroscopies like spin-polarized photoelectron spectroscopy the weak signals from graphene with only a single atomic layer thickness are buried in the strong signals from the underlying magnetic metal substrate. In the present study, we successfully elucidated the electronic structure and spin polarization of SLG located at the top-surface of the SLG/Ni(111) structure by employing spin-polarized metastable-atom deexcitation spectroscopy (SPMDS). The probe of SPMDS is a spin-polarized metastable He* atom with thermal kinetic energy. The scattering of the beam, which selectively occurs above the topmost surface, allows the extremely sensitive detection of the spin-dependent surface electronic structures.

Figure 2 illustrates the principle of spin detection in SPMDS. When a spin-polarized metastable He atom (He*) approaches the sample surface, an electron on the outer surface migrates to the He* atom and fills the spin-polarized 1s hole, and, simultaneously, the 2s electron is ejected from the He* atom according to the Auger process. The above process is spin-dependent, since only a surface electron with parallel spin is allowed to fill the spin-polarized 1s hole. So, we can directly investigate the polarization states of electron spins in graphene by measuring the change (the spin-dependent asymmetry) of the secondary electron emission intensities depending on the relative orientation of the spins in the He* atom and graphene.

Figure 3 shows the spin-dependent asymmetry obtained by the irradiation of the spin-polarized He* beam parallel and antiparallel to the majority spin of the Ni(111) substrate. The positive spin asymmetry around 13 eV, which corresponds to the Fermi level of Ni(111), decreases with increasing the graphene coverage, and after the completion of the SLG growth a negative peak of 2% is observed at around 14 and 15 eV corresponding to the Fermi level of SLG. The 14 and 15 eV peaks are assigned to the graphene π^* and π orbitals mixed with the Ni d states, respectively.

The present SPMDS study successfully revealed the electronic properties of graphene at the SLG/Ni(111) interfaces. The antiparallel spin-polarization of conduction electrons between SLG and Ni on the interface possibly causes degradation of the spin injection efficiency into graphene as reported for the

図3 SLG/Ni(111)試料について測定されたスピン非対称率のグラフェン被覆率による変化

スピン偏極準安定He原子は、スピンの向きがNi薄膜の多数スピンと平行・反平行になるように揃えて照射しました。

Fig.3 Spin asymmetries of SLG/Ni(111) measured with the spin-polarized He* beams with the total spin parallel and anti-parallel to the majority spin of Ni(111)

関数として観測しました[3]。

図4に深さ分解XMCD分光による測定の様式図を示します。本測定では、試料表面に対して一定の入射角度(α)で円偏光したX線ビームを入射します。X線が試料により吸収されると、その過程でオージェ電子が放出されます。オージェ電子の収量を検出角度(θ)の関数として測定することで、 α 方向への磁気モーメントの大きさを反映するXMCDスペクトル(磁場印加によるX線吸収強度の変化)の θ による変化を観測することができます。試料表面に対して浅い角度に放出されたオージェ電子は、深い角度に放出された電子と比べて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ます。従って、 θ が小さな(大きな)条件で観測されるスペクトルほど試料の表面から近い(遠い)領域の情報を多く含むこととなります。深さ分解XMCD分光では、このことを利用して磁気的状態の深さによる変化を観測します。

図5に、SLG/Ni(111)薄膜のXMCDスペクトルから計算した $\alpha = 30^\circ, 60^\circ$ の方向のスピンの検出深さに対する依存性を示します。試料表面から遠い領域($\lambda > 1$ nm)で各磁気モーメントは深さによらずほぼ一定の値を示しました。一方、表面に近い領域($\lambda < 1$ nm)では、深さの減少に伴い面内方向に近い $\alpha = 30^\circ$ の方向の磁気モーメントが減少し、面直方向に近い $\alpha = 60^\circ$ の方向の磁気モーメントが増大しました。これらの振る舞いを解析した結果、SLG/Ni(111)界面から数原子層の領域では、Niのスピンの安定な方向(磁化方向)が面内方向から面直方向に変化していることが分かりました。

本研究の結果、SLG/Ni(111)界面はNiのスピンを

spin-valve devices with magnetic metal electrodes.

For designing spintronic device functions, the elucidation of the magnetic properties is of equal importance as the electronic properties. We therefore investigated the magnetic properties of the graphene/Ni(111) interface by using depth-resolved X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy with the atomic-layer-scale depth resolution [2].

The measurements of the depth-resolved Ni *L*-edge and C *K*-edge X-ray absorption (XAS) and XMCD spectra were carried out for the SLG/Ni(111) thin film sample at BL-7A (Photon Factory, KEK, Japan). As shown in Figure 4, the XAS and XMCD spectra, which reflect the electronic and magnetic states, were measured by irradiating the circularly-polarized X-ray beam at the incidence angle α and by measuring the Auger electron intensity as a function of the detection angle θ using the imaging type electron detector. All measurements were carried out at ambient temperature and under the remanence condition. In the XMCD measurements, pulsed magnetic fields were applied in parallel and antiparallel to the propagation direction of the circularly-polarized X-ray beam. In the present measurements, it is essential to measure XMCD for two X-ray incidence angles ($\alpha = 30^\circ$ and 60°). We can examine depth-dependent changes of the magnetic anisotropy from the detection angle θ dependences of the XMCD spectra obtained at different incidence angles.

Figure 5 shows the depth-dependent changes of the

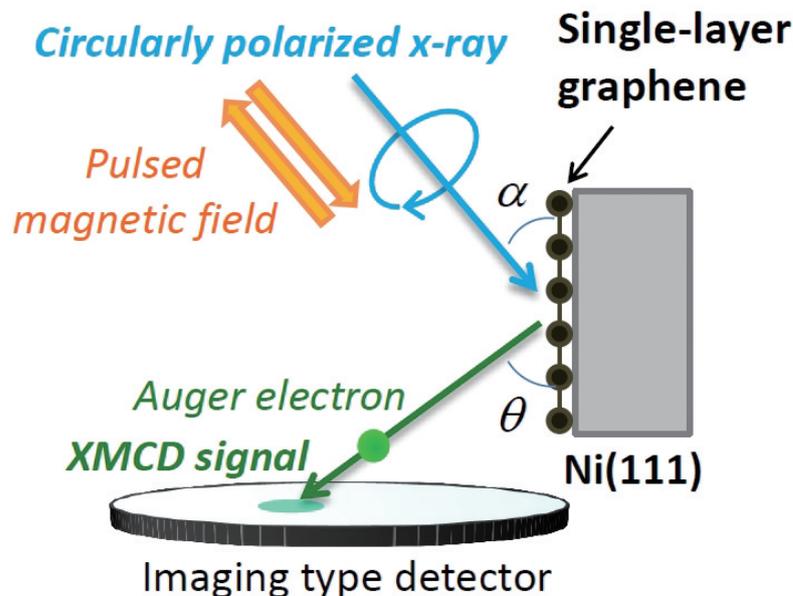


図4 深さ分解XMCD測定の様式図

円偏光X線ビームの入射角度 α で測定したXMCDスペクトルから α と平行な方向へのスピン及び軌道磁気モーメントが求められます。さらにオージェ電子の検出角度 θ に依存したXMCDスペクトルの変化から、これら磁気的状態の深さによる変化を知ることができます。

Fig.4 Schematics of the depth-resolved XMCD measurements

The spin and orbital magnetic moments along the direction parallel to the incidence angle α can be calculated from the XMCD spectra measured at α . The depth-dependent changes of these magnetic states can be obtained from the spectral changes depending on the detection angle θ .

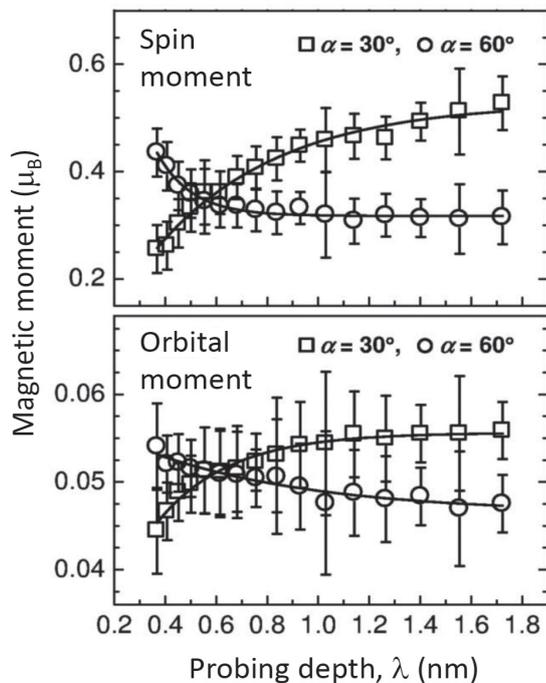


図5 SLG/Ni (111) 薄膜について深さ分解 XMCD 分光により観測された $\alpha = 30^\circ$ (□) 及び $\alpha = 60^\circ$ (○) の方向のスピンの及び軌道磁気モーメントの検出深さ依存性

Fig.5 Mean probing depth λ dependences of the spin magnetic moment (upper panel) and the orbital magnetic moment (lower panel) parallel to the directions of $\alpha = 30^\circ$ (□) and $\alpha = 60^\circ$ (○), respectively

膜面に垂直な方向に配列させる性質を示すことが明らかになりました。このようなグラフェン/磁性金属界面の垂直磁気異方性は高密度磁気記録デバイス等への応用が期待されます。

3. 成果の意義と波及効果

私たちは、原子層レベルでの構造制御が可能な試料作製技術と原子層レベルでの物性探索に強力な先端的分光技術を駆使することで、グラフェンのスピンを操作するための基礎的な構造であるグラフェン/磁性金属ヘテロ構造の界面スピンの物性を明らかにしました。SLG/Ni (111) 界面におけるスピン偏極の向きや垂直磁気異方性の発現などの成果は、今後、グラフェンのスピントロニクス応用を進める上での原子層レベルの界面設計の重要性を示唆するものといえます。

4. 今後の予定

現在、得られた成果をもとにグラフェンへのスピン注入を効率的に行うことができる新たな電極構造や界面の性質を利用した磁気記録デバイスの研究を進めています。今後は、グラフェン基ヘテロ構造をベースに他の原子層物質や有機分子を組み合わせた新規材料やスピントロニクス研究に取り組み[4-7]、分子スピントロニクスの発展を拓きたいと考えています。

参考文献 References

- [1] S. Entani *et al.*, J. Appl. Phys. **111**, 064324 (2012).
- [2] S. Entani *et al.*, Carbon **61**, 134 (2013).
- [3] Y. Matsumoto *et al.*, J. Mater. Chem C **1**, 5533 (2013).
- [4] P. V. Avramov, J. Appl. Phys. **112**, 114303 (2012).
- [5] M. Ohtomo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 051604 (2014).
- [6] A. A. Kuzubov *et al.*, J. Appl. Phys. **116**, 084309 (2014).
- [7] S. Entani *et al.*, Nano Research, in press.

spin and orbital magnetic moments analyzed from the Ni *L*-edge XMCD spectra. It was demonstrated that within the Ni(111) thin film the stable magnetization direction changes from in-plane to out-of-plane in the region of a few Ni atomic layers from the SLG/Ni(111) interface. This perpendicular magnetic anisotropy in the interfacial Ni atomic layers was shown to be accompanied with a considerable decrease of the magnetic moment as large as 20% in comparison with that in Ni crystal. In addition, the C *K*-edge XMCD analysis revealed that the π band of SLG is not only out-of-plane magnetized by the exchange coupling with the interfacial Ni atomic layers but also having a much larger spin-orbit coupling than in pristine graphene possibly associated with the π -d interactions at the interface.

3. Importance of the results and their impacts

From the fundamental viewpoint, the success in large area growth of the graphene sheet with a well-defined microstructure will contribute to widely ranged applications of graphene as a commonly-used electronic substance like silicon. The elucidations of the spin polarization states and the interfacial magnetic anisotropy characteristic to the graphene/magnetic metal heterostructures will serve as a guide for realizing highly-efficient spin injection in the graphene-based spintronic devices and will exploit new opportunities for the developments of the spin and magnetic memory devices.

4. Perspectives

Molecular spintronics centered on graphene can be reasonably believed to contribute to the advancement of information technologies by leading to the development of highly functional spintronic devices beyond the present limits. We are going to proceed to the study of the molecular spintronic devices by making use of the graphene and graphene related material based heterostructures [1-7] as the base element.