

第 59 回物性若手夏の学校 集中ゼミ

分子スピントロニクスと界面スピン物性

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

分子スピントロニクス研究グループ

境 誠司

1. 緒言.

近年の情報技術の発達と共に、電子デバイスによる電力消費の増大が大きな社会問題になっている。電子スピンの流れ(スピン流)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も可能にする革新的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た。最近では、特に磁気ランダムアクセスメモリの開発が進んでおり、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る。従来のスピントロニクス素子では、金属など重たい元素からなる材料が用いられてきた。これは、スピントロニクスでは材料の磁性に加えておよそ原子番号に依存するスピン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ン流の間の相互変換を行うためである。しかし、スピン流は電流とは異なり保存量でないため、将来的に演算回路などスピン流に基づく集積型デバイスの発展を拓くためには、スピン軌道相互作用が弱くスピン流の散逸が生じ難い材料を輸送媒体として用いることが鍵になる。そのような観点から、炭素など軽元素を主成分とする有機分子やナノ炭素(以下、分子性材料)はスピン流の輸送媒体として特に有望な材料といえる。例えば、有機分子におけるスピン緩和時間はマイクロ秒~ミリ秒、グラフェンや炭素ナノチューブにおけるスピン拡散長はマイクロメートルのオーダーに達することが報告されており[x]、これらの値は典型的な金属や半導体と比較して数桁以上も大きい。このような背景から、今世紀の初頭前後に磁性金属から分子性材料へのスピン流の注入が報告されると、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”(有機スピントロニクス)として関心を集めるようになった。

分子性材料においてスピン軌道相互作用が小さいことは、スピン流の長時間の保持や長範囲の伝達を可能にする反面、電気・磁気的作用によりスピン流を効率的に制御するためには特別な工夫が必要なことを意味する。加えて、分子性材料はスピン流の源である強い磁性を示さない。これらスピン流の制御に関する不利に対して、有機分子やナノ炭素に共通する構造の低次元性(ゼロ次元-二次元)に着目すると、磁性材料や原子・分子等と接する界面の電子スピン状態や異種物質への近接効果を利用してスピン流を操作することが想起される。このような界面スピン物性に基づくスピン流制御の研究は、最近では”スピインタフェイス”科学(spin + interface の造語)と呼ばれている。

今回のゼミでは、グラフェンやフラーレンに関する話題を中心に、分子スピントロニクス
の基礎となる分子性材料/異種物質界面の電子スピン物性に関する最近の研究成果
や動向を紹介し、分野の発展に向けた課題や展望にも言及したい。

本テキストの前半では、分子スピントロニクス研究の黎明期における有機半導体へ
のスピン注入の報告から、分子スピントロニクスの指導原理ともいえる分子性材料/磁
性金属界面のスピンフィルター性を初めて明らかにしたフラーレン-磁性金属グラニュー
ラー薄膜の巨大磁気抵抗効果に関する私たちの研究成果を紹介する。テキストの後
半では、将来のスピントロニクスを担うスピン輸送材料として期待されているグラフェン
について、スピン注入効率などデバイスの動作効率に直に関与するグラフェン/磁性
金属界面のスピン物性に関する研究成果を紹介する。

分子スピントロニクスは誕生から間もない研究分野である。有機分子へのスピン注入
の報告やグラフェンブームに触発されて素子特性の研究が盛り上がりを見せた黎明期
から、現在は、界面スピン物性など特性の背景にある物理や物質設計など分野発展
に向けた基盤の構築に研究の軸足が移りつつある。スピントロニクスが電子デバイスの
高度化に欠かせない“次世代技術”であるように、分子性材料は微細加工によるスケ
ール限界を打破する究極の“次世代ナノ材料”として期待されている。これらを踏まえ
ると、分子性材料のスピントロニクス応用に関する新分野“分子スピントロニクス”が情
報技術の今後の発展に果たすべき役割は大きいといえる。

2. フラーレン-磁性金属グラニューラー薄膜の巨大トンネル磁気抵抗効果

2-1. はじめに

有機スピンバルブ素子の磁気抵抗効果

分子性材料をスピン流の輸送媒体に用いようとする試みは今世紀の初頭頃に始まっ
た[1, 2]。2004年、Xiongら[1]はp型有機半導体として知られるトリス(8-キノリノラト)アル
ミニウム(Alq_3)の薄膜(厚さ: 100-200 nm)をスペーサー層、CoとLSMOの磁性電極と
するスピンバルブ素子(有機スピンバルブ素子)について、同素子が約10Kの温度で
磁気抵抗率(MR)が数%-数10%の磁気抵抗効果を示すことを報告した。図1に一般
的なスピンバルブ素子の模式図を示す。スピンバルブ素子は、スピンの向きを制御す
るための磁性電極の間にスピン輸送媒体もしくは絶縁体(トンネルバリア)として働く層
(スペーサー層)を挟んだ構造を持つ。磁性電極とスペーサー層の界面で電子のスピン
が一方向に偏った(スピン偏極した)状態が生じる場合には、素子に適切な磁場を
加えて両側の磁性電極が磁化される向きを平行/反平行に切り替えると、スペーサー
層を介して電極間を流れるスピン偏極電子による電流(スピン流)が増減する。このよ
うに磁性電極の磁化の向きに応じて素子の電気抵抗が変わる現象を磁気抵抗効果とい

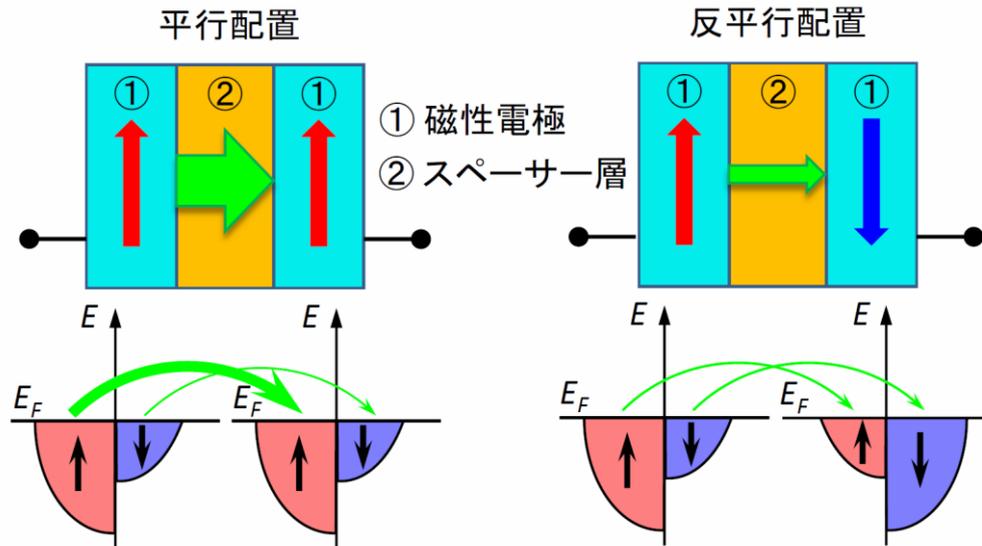


図1 スピンバルブ素子の模式図

上側の図のように磁場により磁性電極の相対的な磁化方向を平行/反平行な配置に変化すると、下側の図のように磁性電極(実際にはスペーサー層/磁性電極界面)のスピンの状態(フェルミレベルでの上向き/下向きスピンの状態密度のアンバランス)に依存して平行/反平行配置でのスピンの流れ易さ(伝導率)が変化、磁気抵抗効果が生じる。

い、電気抵抗の変化率を磁気抵抗率 MR と呼ぶ。Xiong らは、 MR が Alq_3 層の厚さと共に減少する挙動などから、有機スピバルブ素子の磁気抵抗効果は、一方の磁性電極から Alq_3 層にスピンの注入(スピンの注入)され、スペーサー層内の拡散距離に応じてスピンの散乱されつつ伝導し、他方の磁性電極で検出されることにより生じたものと解釈した。このような分子性材料へのスピンの注入の報告は、それまで専ら無機材料を対象としてきたスピントロニクスに新たな候補材料の出現を告げるものとして大きな反響を呼んだ。しかし、これら黎明期に報告された磁気抵抗効果については、その後、構造が類似のスピバルブ素子について Alq_3 層を経由した伝導に疑問を呈する結果[3]が報告されるなど、スピンの注入の可否に疑義が持たれた。一方、ミュオンスピン回転(μSR)というスピンの偏極したミュオンが物質中の磁場を感じて回転(ラーモア歳差運動)する周波数から電子のスピンの偏極を検出する手法では、磁性電極から Alq_3 層へのスピンの注入を支持する結果が報告されている[4]。

有機スピバルブ素子の磁気抵抗効果は、 Alq_3 以外にも n 型有機半導体のフラーレン(C_{60})や π 共役系ポリマーなど種々の有機分子について報告されており、磁性電極から有機分子へのスピンの注入は確からしいと考えられている。しかし、スピバルブ素子の研究で明らかになった物性面での知見は限られており、現在に至るまで、磁性電極から有機分子に注入されるキャリアのスピンの偏極状態や有機分子結晶に固有なスピンの拡散長の解明など基礎物性の理解に顕著な進展は見られていない。有機スピバルブ素子の研究の進展を妨げている要因として、分子性材料と磁性金属の界面でバルクとは著しく異なる微視的スケールの構造が自発的に生じることがあげられる。

例えば、素子を作製する過程で有機分子の薄膜に磁性金属を蒸着すると、磁性金属の原子が薄膜中に即時的に拡散し、界面から数 nm-100 nm の範囲で金属の原子や粒子が混入した状態が自発的に生じてしまう。逆に磁性金属薄膜に有機分子を蒸着する場合には、有機分子の結晶成長が阻害されて分子の周期的配列が乱れた非晶質状の薄膜が得られることが知られている。このように意図しない構造が生じることで、素子内で電子が伝導する実際の経路がスペーサー層のバルク領域なのか、有機分子に金属原子がドーピングされた領域なのか非晶質的な領域なのか金属粒子間の短絡領域やトンネル伝導経路なのかなど、特性の解釈に必要な伝導経路や過程を把握することすら難しくなってしまう。

C₆₀-Co グラニューラー薄膜の巨大トンネル磁気抵抗効果

分子スピントロニクス研究の黎明期、私たちはスピントロニクスへの応用とは別の興味からフラーレンと遷移金属の共存条件下での物質形成の研究に取り組んでいた。フラーレンは、1990年代にフラーレンの大量合成法が確立されて以降、ユニークな分子形状に起因する特有な電子状態を持ち、熱的・化学的にも安定なゼロ次元の物質構成要素(しばしば超原子と称される)としてナノエレクトロニクスやバイオテクノロジーなど様々な分野への応用が研究されてきた。当時、フラーレンと金属を組み合わせた複合系物質の研究は、高温超伝導(転移温度:数 10 K)の発見により脚光を浴びたアルカリ(土類)金属ドーピングフラーレンについて集中的に行われてきた。私たちは、フラーレン-金属複合系の電子的機能の探索範囲を広げることが狙い、凝集エネルギーが大きな遷移金属とフラーレンを原子・分子レベルで複合化する手段として、超高真空中でフラーレン分子と遷移金属原子を同時に蒸着(共蒸着)することを検討した。その結果、組成を制御してフラーレン(C₆₀)と遷移金属(Co, Ni 等)を共蒸着すると、金属のドーピング量に依存して、低濃度では C₆₀ 分子に金属原子が共有結合した C₆₀ 基相の薄膜が、より高濃度では C₆₀ 基相と遷移金属のナノ粒子からなるグラニューラー薄膜(C₆₀-Co グラニューラー薄膜, 図 2)が得られることを見いだした[5-7]。

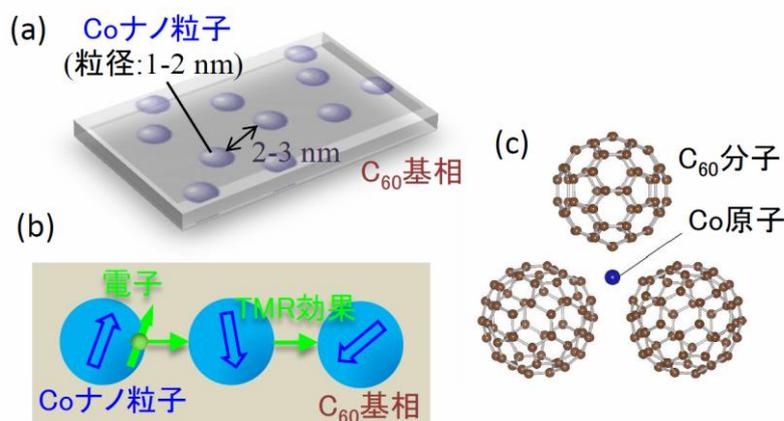


図 2 C₆₀-Co グラニューラー薄膜の模式図

(a) Co 原子を含む C₆₀ 薄膜 (C₆₀ 基相) の内部に Co ナノ粒子が分散した構造を持つ。(b) 同薄膜では Co ナノ粒子が図 1 の磁性電極のように働き C₆₀ 基相を介したナノ粒子間のトンネル伝導により TMR 効果が生じる。(c) X 線吸収分光により解析した C₆₀ 基相の局所原子構造。C₆₀ 間を架橋するように Co 原子が共有結合している。

上記のようにして作製した C_{60} -Co グラニューラー薄膜の磁気伝導特性を調べたところ、電子がトンネル効果により C_{60} 基相に隔てられた Co ナノ粒子間を移動(トンネル伝導)することによる導電性を示すこと、さらに、磁場の印加により電気抵抗が 1 桁近く ($MR = \Delta R/R_{max} = 80-90\%$) も変化する巨大な磁気抵抗効果(トンネル磁気抵抗 (TMR) 効果) を示すことを見いだした(図 3) [8, 9]。さらに、界面スピン偏極率を評価した結果、 C_{60} -Co グラニューラー薄膜中の C_{60} 基相と Co ナノ粒子の界面では Co 粒子(結晶)の内部よりスピン偏極率が著しく増大し、 C_{60}/Co 界面が電子スピンの偏極度を高めるフィルター(スピンフィルター)として働くことを明らかにした[10]。自発的に形成されるナノ構造に着目して界面スピン偏極率を評価した本研究は、磁性金属電極と有機分子層をナノメートルスケールで積層するなど人為的に構造を制御した有機スピンバルブ素子が、意図せず自発的に生じる構造により伝導経路の判断にすら困難を来している状況とは対照的である。以下に、文献 10 の結果の概略を紹介する。

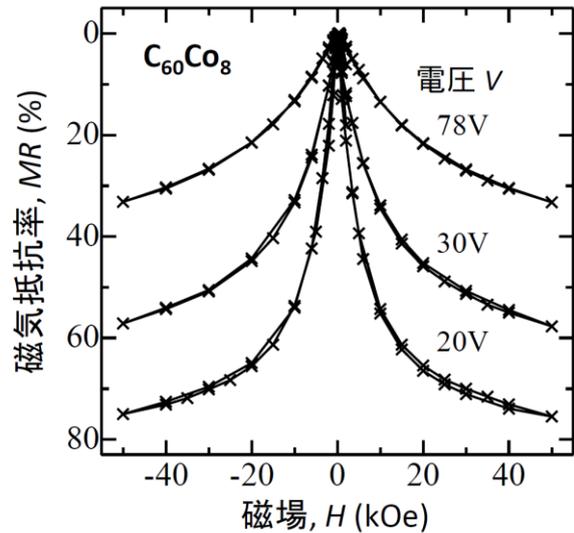


図 3 磁気抵抗率の磁場依存性の測定例
組成が $C_{60}Co_8$ のグラニューラー薄膜について異なる電圧で測定した $MR-H$ 曲線。測定温度: 4.2 K

2-2. 実験

本研究では、 C_{60} -Co グラニューラー薄膜(厚さ: 300 nm)の上下を細線状の Ag 電極(厚さ: 50 nm)で挟んだ積層型素子(図 4)を作製して、TMR 効果など磁気伝導特性を調べた。素子の作製は、超高真空中でシャドウマスクを切り替えながら、酸化物基板 ($MgO(001)$) 上に下部 Ag 電極、 C_{60} -Co グラニューラー薄膜、上部 Ag 電極を順次蒸着することにより行った。作製した積層型素子は、酸化保護のために表面を SiO_2 薄膜(厚さ: 200 nm)で覆った後、大気中に取り出して磁気伝導特性の測定を行った。 C_{60} -Co グラニューラー薄膜は Co 濃度が $x \sim 5$ 以上($C_{60}Co_x$)で生成するため、本研究では、Co 濃度が $C_{60}Co_6$, $C_{60}Co_7$, $C_{60}Co_8$ の試料について測定を行った。

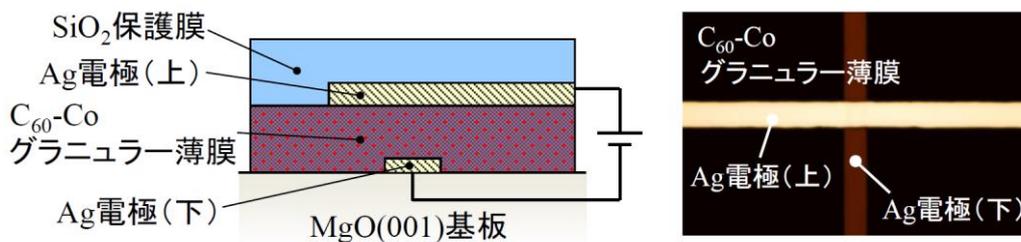


図 4 積層型素子の模式図(断面図)と素子上方からの光顕写真
面内方向に磁場を加えながら、 C_{60} -Co グラニューラー薄膜を挟んで上下の Ag 電極がクロスする領域について、グラニューラー薄膜の垂直方向への伝導を測定。

2-3. 結果と考察

グラニュー層薄膜の場合、TMR効果による磁気抵抗率 MR (飽和値) は次のような単純な式で表すことができる。

$$MR = \Delta R/R_{max} = 1 - (1 + P^2)^{-j}$$

ここで、 P は磁性ナノ粒子とスペーサー層 (バリア層) の界面のスピンの偏極率を j はコトンネル次数を指す。コトンネル次数とはトンネル効果により電子がナノ粒子間を移動する際にどの程度の範囲 (Co ナノ粒子の数) を協調的に移動するかを示す。コトンネル過程はグラニュー層薄膜など複数のナノ粒子からなる系においてクーロン閉塞した状況で生じることが知られている。同式から、コトンネル次数 j と磁気抵抗率 MR により界面スピンの偏極率 P を求められることが分かる。

図5に $C_{60}Co_6$ の試料について測定された電流 I および磁気抵抗率 MR (印加磁場: 70 kOe) の電圧 V に対する依存性を示す。 I - V 依存性について、 V が十分に低い領域 (約 5 mV 以下) では電流が電圧に比例するオーミックな依存性が観測されたのに対して、 V が高い領域ではべき乗則に従う依存性 ($I \propto V^a$) が観測された。このような振る舞いはグラニュー層薄膜についてコトンネル過程による伝導が支配的な場合に期待される依存性と一致する。同依存性における a の値から $j = (a + 1)/2$ の関係によりコトンネル次数 j を求めることができる。同関係から得られた値は、温度が $T = 4 \text{ K} \sim 20 \text{ K}$ の範囲で $j = 4 \sim 1$ であった。 MR - V 依存性について、 MR が電圧と共に指数関数的に減少する振る舞いが観測された。減少の程度は低温ほど著しく、約 20 K 以上の温度では殆ど電圧に依存しなかった。 MR - V 依存性から電圧の効果を除くため $V = 0 \text{ V}$ に外挿した MR の値 (MR_0) を求め j を考慮することで、上式により界面スピンの偏極率 P を求めた。

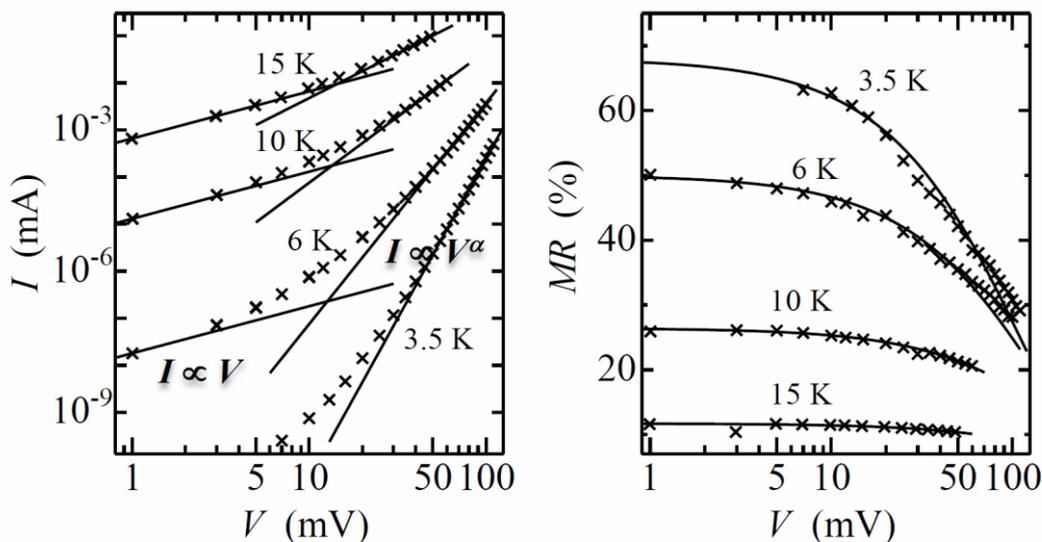


図5 各温度で測定した電流(左図)と磁気抵抗率(右図)の電圧依存性
左図の低電圧側、高電圧側の直線は、 $I \propto V$ 、 $I \propto V^a$ による近似曲線、右図の曲線は指数関数則による近似曲線を表す。試料: $C_{60}Co_6$

図 6 に、 $C_{60}Co_6$, $C_{60}Co_7$, $C_{60}Co_8$ の各試料について MR_0 及び P の温度依存性を示す。 MR_0 , P は共に Co 濃度が低い試料ほど大きくなり、温度と共に指数関数的な減少を示した。本結果の特筆すべき点として、数 K 以下の低温で P の値は約 80% に達することがある。この値は Co 結晶の伝導電子のスピンの偏極率(約 40%)の約 2 倍に相当する。このことは、 C_{60}/Co 界面が低温では伝導電子のスピンの偏極を増大させるスピンフィルターとして働いていることを示している。顕著なトンネル磁気抵抗効果は他の有機分子や非晶質炭素と磁性金属のグラニューラー薄膜についても報告されており[11-13]、スピンフィルター性は分子性材料と磁性金属の界面に広く共通する性質の可能性がある。界面のスピンフィルター性の起源は未解明であるが、 C_{60} に限らず分子性材料と磁性金属の界面における層間の相互作用により分子軌道やバンド構造が変化することが考えられる。典型的には、分子性材料の幅の狭い π 軌道が金属の磁性を担う d バンドと部分的に混成した状態が生成し、同状態が金属 d バンドと磁氣的に結合(交換結合)することで界面に特有なスピン偏極状態が生じることが考えられる。この点について、私たちは C_{60} -Co グラニューラー薄膜や磁性金属薄膜上に C_{60} 薄膜や Co をドーピングした C_{60} 薄膜(C_{60} 基相)を蒸着した二層膜について X 線磁気円二色性(XMCD)分光による電子スピン状態の解析を進めている[14-16]。これまでに、界面において π - d 軌道混成が生じ、界面上の C_{60} には面内から垂直方向に大きな状態密度を持つ状態が生じていることや C_{60} の π 軌道にスピン偏極が誘起されていることの示唆を得ている。

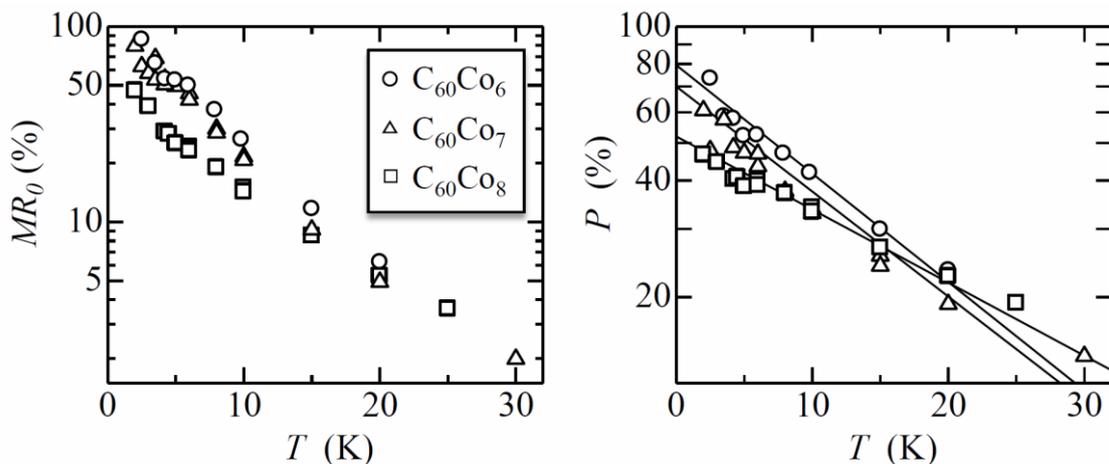


図 6 各試料のゼロ電圧での磁気抵抗率(右図)と界面スピン偏極率の温度依存性
右図の曲線は指数関数則による近似曲線を表す。

2-4. 結論

本研究の結果、有機半導体 C_{60} と磁性金属 Co の界面が伝導電子のスピンの偏極状態に著しい影響を与えることが初めて明らかになった。低温で観測されたスピン偏極率を増大する働きは、分子性材料へのスピン注入効率の増大などスピンドバイスの設計に有用である。今後は、スピンフィルター性の発現メカニズムを解明し温度に伴うス

ピン偏極率の低下を抑制する界面設計を施すことが課題となる。最近、界面における分子性材料-磁性金属間の相互作用を利用したスピン偏極の制御が、分子スピントロニクス of 新たな指導原理、スピインタフェイス科学(spinterface: spin と interface を組み合わせた造語)として理論面から提唱されている[17]。C₆₀/Co 界面におけるスピン偏極率の増大は、スピインタフェイスの効果を初めて実験的に確かめたものといえる。

参考文献

- [1] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. Vardeny, J. Shi, *Nature* **427**, 821 (2004).
- [2] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar, H. Ago, *Nature* **401**, 572 (1999).
- [3] A. Riminucci, M. Prezioso, C. Pernechele, P. Graziosi, I. Berganti, R. Cecchini, M. Calbucci, M. Solzi, V. A. Dediu, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 092407 (2013).
- [4] A. J. Drew, J. Hoppler, L. Schulz, F. L. Pratt, P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis *et al.*, *Nature Mater.* **8**, 109 (2009).
- [5] S. Sakai, H. Naramoto, V. Lavrentiev, K. Narumi, M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Yaita, Y. Baba, *Mater. Trans.* **46**, 765 (2005).
- [6] I. Hojo, A. Koide, Y. Matsumoto, T. Maruyama, S. Nagamatsu, S. Entani, S. Sakai, T. Fujikawa, *J. Electro. Spec. Relat. Phenom.* **185**, 32 (2012).
- [7] S. Sakai, H. Naramoto, P. V. Avramov, T. Yaita, V. Lavrentiev, K. Narumi, Y. Baba, Y. Maeda, *Thin Solid Films* **515**, 7758 (2007).
- [8] S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi, H. Naramoto, P. V. Avramov, K. Narumi, V. Lavrentiev, Y. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 113118 (2006).
- [9] S. Sakai, I. Sugai, S. Mitani, K. Takanashi, Y. Matsumoto, H. Naramoto, P. V. Avramov, S. Okayasu, Y. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 242104 (2007).
- [10] S. Sakai, S. Mitani, I. Sugai, K. Takanashi, Y. Matsumoto, S. Entani, H. Naramoto, P. Avramov, Y. Maeda, *Phys. Rev. B* **83**, 174422 (2011).
- [11] D. Hatanaka, S. Tanabe, H. Kusai, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, Y. Suzuki, H. Wang, K. Takanashi, and M. Shiraishi, *Phys. Rev. B* **79**, 235402 (2009).
- [12] Z. Tang, S. Tanabe, D. Hatanaka, T. Nozaki, T. Shinjo, S. Mizukami, Y. Ando, Y. Suzuki, M. Shiraishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 033002 (2010).
- [13] Z. W. Fan, P. Li, E. Y. Jiang, H. L. Bai, *Carbon* **50**, 4470 (2012).
- [14] Y. Matsumoto, S. Sakai, Y. Takagi, T. Yokoyama, T. Shimada, S. Mitani, H. Naramoto, Y. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **470**, 244 (2009).
- [15] Y. Matsumoto, S. Sakai, S. Entani, Y. Takagi, T. Nakagawa, H. Naramoto, P. Avramov, T. Yokoyama, *Chem. Phys. Lett.* **511**, 68 (2011).
- [16] Y. Matsumoto *et al.*, *unpublished*. (C₆₀/Fe 界面の電子スピン状態について)
- [17] S. Sanvito, *Nat. Phys.* **6**, 562 (2010).

3. グラフェン/磁性金属界面における電子スピンの再配列現象

3-1. 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スピン流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の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応用するためには、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%以下と低いことが報告されており[1]、スピン注入の効率化が課題となっている。グラフェン/磁性金属の接合では、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フィルター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)薄膜の表面上に単原子層のグラフェンをエピタキシャル成長させた接合体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氣的性質の変化を明らかにした[5]。

3-2. 実験

グラフェン/Ni(111)薄膜の試料は、超高真空化学気相蒸着法により作成した[6]。はじめに、超高真空中でサファイア単結晶(α -Al₂O₃(0001))の基板の上に Ni を蒸着して Ni(111)薄膜(厚さ:30 nm)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、短時間のアニール処理により原子層レベルで平坦な Ni(111)表面を得た。次に、高温に保持した Ni(111)薄膜にベンゼンガスを曝露し、Ni(111)表面全体を覆うようにグラフェンをエピタキシャル成長させた。得られたグラフェン/Ni(111)接合体は、超高真空中に保持したまま測定チャンバーに搬送し、深さ分解 XMCD 分光の実験を行った。

図 1 に本研究に用いた深さ分解 XMCD 測定装置の模式図を示す。本装置は、X 線吸収に伴い放出される電子(オージェ電子)の収量を、マルチチャンネルプレート(MCP)、蛍光スクリーン、CCD カメラ、低速電子成分を追い返すための阻止グリッドからなるイメージングプレートにより検出する。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。その結果、試料表面に垂直に近い角度で検出

される電子は表面から深い場所までの情報を含むのに対し、表面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多くなる。このことを利用して、異なる検出角度(θ)におけるX線吸収(XAS)とXMCDの信号強度を計測することで、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]。

実験は、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの軟X線ビームライン(BL-7A)において、室温で行った。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)に於ける電子収量を測定することで行った。XMCD測定は、X線の入射方向と平行にパルス磁場($H = \pm 1600$ Oe)を加えてNi薄膜を磁化した後、印加磁場を除去し残留磁化のみが存在する条件で行った。

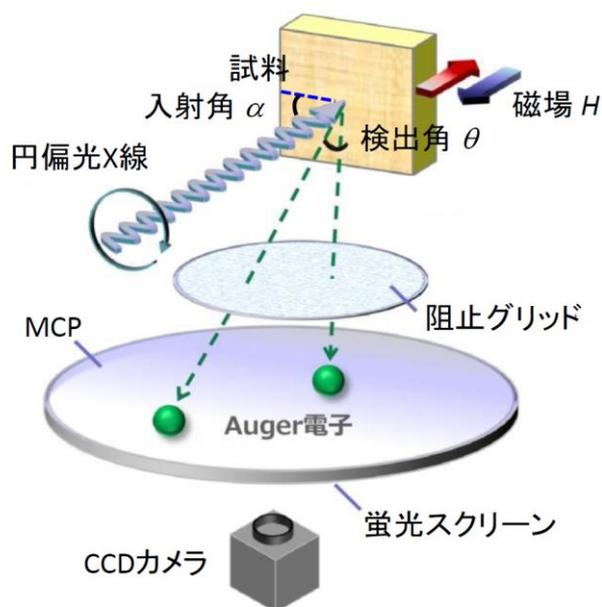


図1 深さ分解XMCD分光測定の概略図

3-3. 結果と考察

Ni L 端 XMCD の解析

円偏光X線(円偏光度: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(XAS)スペクトルとXMCDスペクトルを図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)は主にグラフェンとの界面に近いNi原子層からの、検出角度が大きな条件($\theta = 30^\circ$)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薄膜からのスペクトルに対応する。図の上段にあるXASスペクトルは、検出角度 θ によらず各スペクトルの形状は互いに一致し、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薄膜の内部と同様な高い結晶性が保たれていることを意味する。一方で、図の下段のXMCDスペクトルでは、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)は試料の面内方向の磁気モーメントの大きさを、面直入射に近い条件($\alpha = 60^\circ$)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強く反映することを踏まえると、 α と θ による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。これらの変化の具体的な描像を得るため、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

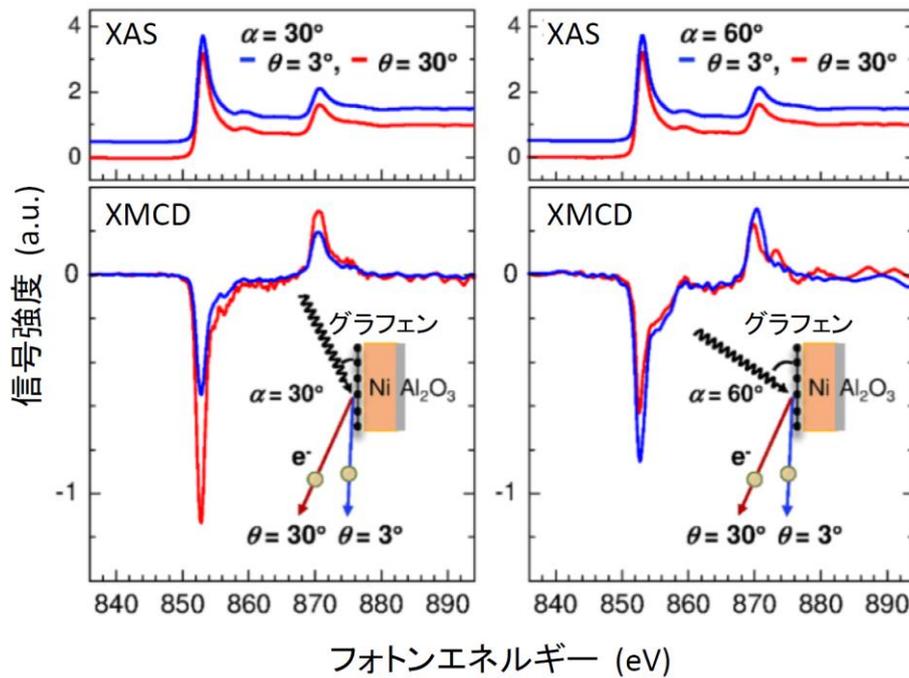


図2 異なる入射角度 α 、検出角度 θ で測定されたNi L端 XAS, XMCD スペクトル

磁気モーメント $M_{spin}^{eff}(\alpha)$ と軌道磁気モーメント $M_{orb}(\alpha)$ の界面からの距離 (平均検出深さ λ_p) による変化を計算した (図3)。図において、 $\lambda_p > 1 \text{ nm}$ 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 ($\alpha = 30^\circ$) の方が磁気モーメントが大きくなっている。

一方、 $\lambda_p < 1 \text{ nm}$ の領域では、 $\alpha = 60^\circ$ では λ_p の減少と共に磁気モーメントが増加する傾向を示す一方、 $\alpha = 30^\circ$ では減少傾向を示し、界面に近い領域では強度の大小関係が逆転している。ここで、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と面内からの角度を M_{total} 、 γ とすると以下の式が成り立つ。

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

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

これらの式と図3の各磁気モーメントの大きさから M_{total} と γ を求めた結果、界面の直上 ($\lambda_p = 0.4 \text{ nm}$) では、 $M_{total} = 0.55 \mu_B$ 、 $\gamma = 87^\circ$ 、界面から離

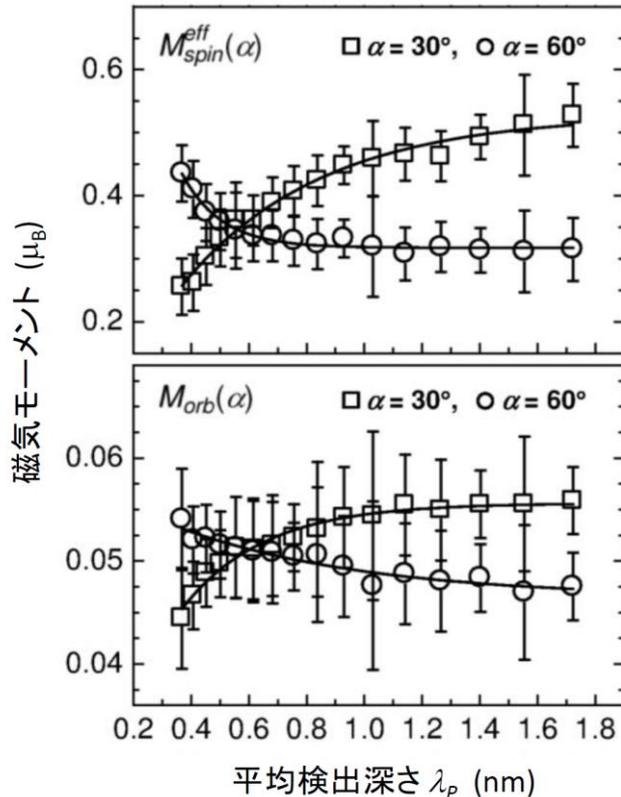


図3 スピン、軌道磁気モーメントの検出深さ依存性 $\lambda_p < 1 \text{ nm}$ で α によるモーメントの大小が変化

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。 $\lambda_p = 1.8 \text{ nm}$ における M_{total} は Ni 結晶の値($0.68\mu_B$) [7]と良く一致した。以上の結果から、グラフェン/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、グラフェンとの界面近傍($\lambda_p < 1 \text{ nm}$)にある Ni 原子層は、界面の近傍で安定な磁化方向が面内から面直方向に変化し(垂直磁気異方性の発現)、磁気モーメントは薄膜内部と比べて 20%程度減少することが明らかになった。

C K 端 XMCD の解析

図 4 に入射角度が $\alpha = 30^\circ$ と 60° の場合について測定した C K 吸収端における XAS スペクトルと XMCD スペクトルを示す。上下の図とも、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 信号が観測された。 A_1 , A_2 ピークは共にグラフェンの荷電子帯にあたる π バンドを形成する $C p_z$ 軌道と Ni 3d バンド間の混成状態に帰属される[8]。ここで、K 吸収端の XMCD 強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、観測された強い XMCD 信号の原因として、グラフェンの π バンドに存在するスピン偏極(スピン磁気モーメント)がスピン軌道相互作用を介して軌道磁気モーメントに反映されている可能性が考えられる。しかし、グラフェンの π バンドのスピン軌道相互作用は極めて弱いため、そのままでは 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得ない。これらの事実を踏まえると、本研究で現実に 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。

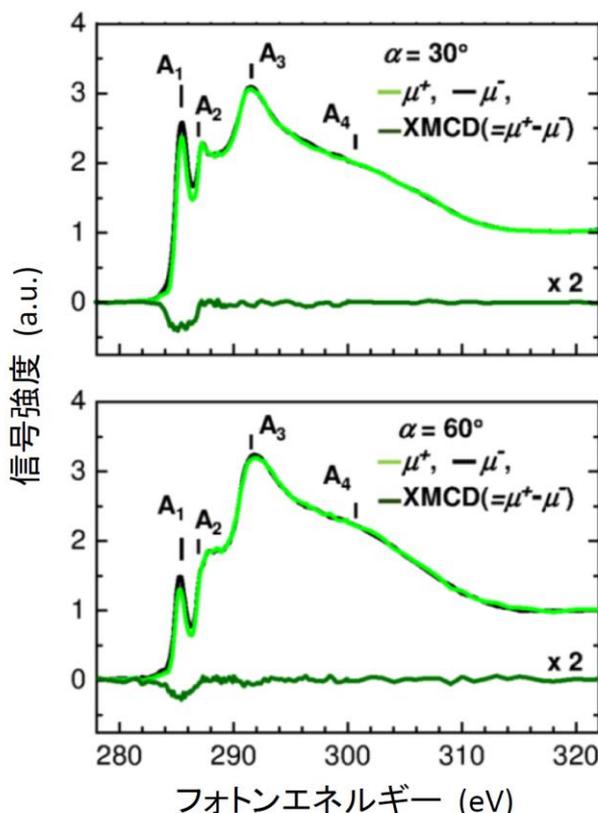


図 4 異なる入射角度 α で測定された C K 端 XAS, XMCD スペクトル

円偏光の向きと Ni 薄膜の磁化方向の相対的な向きを平行, 反平行にした時の XAS スペクトル(μ^+ , μ^-)、及び、 μ^+ と μ^- の差で与えられる XMCD スペクトルを示す。XAS スペクトルについて、グラフェンの π 軌道にあたるエネルギー領域(290 eV 以下)のダブルピーク(A_1 , A_2)は、 π 軌道が Ni の d 軌道と混成した状態に起因する。入射角度 α が小さい場合に A_1 , A_2 ピークの強度が増えることは、同状態が面直方向に大きな状態密度を持つ π 軌道的な性格を持つことを示している。XMCD 信号は、 A_1 ピークの領域を中心に観測され、グラフェンの σ 軌道にあたる A_3 , A_4 ピークの領域には観測されない。

1. Ni との接合により π バンドにスピン偏極とスピン軌道相互作用の増大が生じていること
2. X 線吸収過程で界面のスピン偏極した Ni 原子により生じる多重散乱の影響

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 と接するグラフェンではスピン偏極の誘起とスピン軌道相互作用の増大が生じていることが結論される。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交換相互作用[10] に起因できる。スピン軌道相互作用の増大はラシュバ効果[9]の影響も考えられる。加えて、 $\alpha = 30^\circ$ と 60° の場合で XMCD 強度を比較すると、XAS スペクトルの A_1 ピークの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、このことは、グラフェンは界面近傍の 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。

3-4. 結論

グラフェンと Ni(111) 薄膜の接合体について、深さ分解 XMCD 分光法を用いて界面近傍の電子スピン状態や磁気構造を調べた。グラフェン/Ni(111) 界面から約 1 nm 以内の Ni 原子層では、薄膜内部とは磁気的な異方性が変化し、垂直磁気異方性が生じることを明らかにした。また、グラフェンの π バンドは、界面で生じる 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スピン軌道相互作用の増大が生じることも分かった(図 5)。一般に、磁性金属の薄膜は、形状磁気異方性という性質により磁化し易い方向が面内を向くことから、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制御して注入される電子のスピンを制御するように設計されてきた。しかし、本研究の結果、磁性金属とグラフェンの界面で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、面内に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電子のスピン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スピン物性の特徴を踏まえてスピン素子の研究を進めることで、スピン注入の効率化など特性制御の実現に繋がることを期待できる。

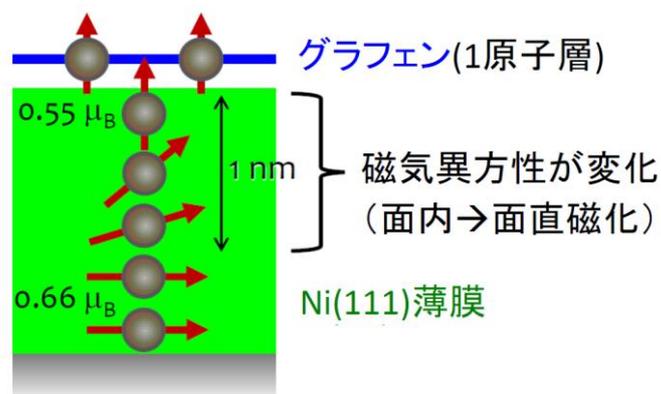


図 5 グラフェン/Ni 界面の電子スピン状態、磁气的構造の模式図

参考文献

- [1] M. Ohishi, M. Shiraishi, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, 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, P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176602 (2007).
- [3] K. Amemiya, S. Kitagawa, D. Matsumura, H. Abe, T. Ohta, 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, S. Sakai, *J. Mater. Chem. C* **1**, 5533 (2013).
- [6] S. Entani, Y. Matsumoto, M. Ohtomo, P. V. Avramov, H. Naramoto, S. Sakai, *J. Appl. Phys.* **111**, 064324 (2012).
- [7] G. Y. Guo, W. M. Temmerman, H. Ebert, *Physica B* **172**, 61 (1991).
- [8] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin, *Phys. Rev. B* **71**, 075402 (2004).
- [9] Z. Y. Li, Z. Q. Yang, S. Qiao, J. Hu, 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, N. S. Eleseeva, *J. Appl. Phys.* **112**, 114303 (2012).

4. 結言

本テキストでは、分子スピントロニクスデバイスに含まれる分子性材料/磁性金属界面の電子スピン物性に関する研究結果を紹介した。緒言に記したように、分子性材料では構造の低次元性から界面の物性が素子の特性や動作に支配的な寄与を及ぼすようになる。例えば、グラフェンをデバイスに用いようとする、全ての炭素原子が電極や基板、雰囲気と中の分子など異種物質との間で界面を形成することになる。一部は本テキストで紹介したように、異種物質との界面は、グラフェンなど分子性材料の電子状態やスピン偏極状態、磁気異方性、スピン軌道相互作用の大きさや電子スピンの秩序性などの電子的・磁氣的性質を多様に変化させる。これらの変化を新たな機能の根源と捉え、界面スピン物性に基づくスピン流制御などユニークな技術基盤を確立することで、分子性材料を核にした情報技術の発展を拓くことができるだろう。