

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870465

研究課題名(和文) 八ニカム層状物質単原子膜をバリア層とするTMR素子構造の微視的理解と機能性最適化

研究課題名(英文) Microscopic elucidation and functionality optimization of TMR device structures containing a barrier layer of monolayer honeycomb structures.

研究代表者

沢田 正博 (Sawada, Masahiro)

広島大学・放射光科学研究センター・准教授

研究者番号：00335697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：超高真空下における高精度製膜と放射光磁気分光のその場測定により、スピントロニクス材料として応用が期待されるグラフェンと磁性単原子層からなる積層界面について、磁性・電子状態および原子構造の解析を行った。Ni単結晶上のグラフェンにFe原子層をインターカレーションさせて得た積層界面では、約2原子層厚までのFe層内で磁気モーメントがバルク結晶の場合より大きく、面内強磁性が発現していることが明らかになった。一方、Feが約3原子層を超えるとFeサイトの磁気モーメントが消失する現象が見いだされ、グラフェン層へのスピン注入の前提となる強磁性界面の成立にはFe層の原子層厚制御が重要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In-situ experiments of high-precision films fabrication under ultra high vacuum and magnetic spectroscopy with synchrotron radiation were carried out in order to investigate atomic structures, magnetic and electronic states at the interfaces of layered structures composed of a graphene and a magnetic monolayer, whose layered structure is expected to be a candidate for spintronic materials. At the interface of Graphene/Fe/Ni(111) obtained by intercalation of Fe, ferromagnetic state with in-plane magnetization was observed in the Fe layers thinner than 2 monolayer, where local magnetic moments at Fe atomic site are larger than the case of Fe bulk crystal. Above 3 monolayers of Fe, however, magnetically dead sites were found in the layered structures, which indicate the thickness control of Fe in the thinnest region is crucial for existence of ferromagnetic interface that is a prerequisite of spin-injection to the graphene layer.

研究分野：物性

キーワード：超薄膜 磁気円二色性 グラフェン

1. 研究開始当初の背景

グラファイトの単原子層であるグラフェンは、化学的に安定で、金属または半導体の単結晶基板上に均一相が得られる上に、伝導特性がよく、グラフェン面内にスピン注入が可能であるため、スピンエレクトロニクスの有望材料として脚光をあびている。また、最近、グラフェン平面に対して垂直方向に電流を流したときに、グラフェンが強磁性トンネル接合 (MTJ) 構造における優れたトンネルバリアの働きをすることが明らかにされ、単原子厚バリアのトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果が生じていることもあわせて確認されている。TMR 素子のバリア層を極薄にすると、面積抵抗 (RA 値) が低下して、低消費電力で高速スイッチングが可能な素子になることが期待されている。しかしながら、一般的な酸化物バリア層を有する MTJ 構造では、バリア層を単原子スケールまで極薄にすることは至難であり、超薄膜化により界面平坦性の低下によるパフォーマンス逶減や膜厚の不均一性による電流リークスポットが生成されるという問題があった。グラフェンバリア層による MTJ 構造は、このような問題のブレークスルーになり得る。

グラフェン膜は、超真空中にプロピレン等の炭化水素ガスを導入して単結晶基板表面で熱分解反応をさせることで、均一な表面構造として単原子層を作製することが可能である。また、金属原子をグラフェン膜上に蒸着して、適切な条件下でアニールを施すとインターカレーションが起こり、均一なグラフェン層の直下に蒸着金属のアンダーレイヤーが形成されることがわかっている。金属原子として鉄 (Fe) 等の磁性金属を適用して、グラフェン直下に強磁性アンダーレイヤーを形成させれば、グラフェン層にスピン偏極電子を導入するのに理想的なスピン注入界面構造が得られると期待できる。さらに、上部電極としての強磁性層を製膜することにより、理想的な単原子バリア TMR 素子構造が得られると期待できる。また、グラファイトと同様のハニカム格子をもつ六方晶硼化窒素 (h-BN) の単原子層も、化学的に安定で、金属または半導体の単結晶基板上に均一相が得られるため、理想的な単原子バリア MTJ 構造が作成可能であると考えられる。

グラフェン層をバリア層とする MTJ 構造の TMR 効果は、巨視的な電気伝導特性実験により発見されたばかりであり、現象の電子論的な微視的理解はなされていない。グラファイトの面直方向電気伝導性は、面内方向に比べて伝導性が劣るものの、電子の弱い重なりによる狭い半金属バンド形成により十分に伝導的である。単層グラフェンになった場合は、運動量空間の特定の対称点 (K 点) だけでディラックフェルミオンバンドがフェルミ準位をよぎる特殊な状況が作られる。

このため、フェルミ準位近傍で電子状態密度が小さく伝導性が小さくなると考えられるものの、価電子帯と伝導帯にギャップをもつ絶縁体ではあり得ず、グラフェンが TMR 効果のバリア絶縁層として機能する理由は必ずしも自明のことではない。h-BN 単原子層の場合は、バンドギャップをもち電氣的性質は絶縁的であるため、TMR 素子の単原子バリア層として応用可能であるという考えは自然である。しかしながら、単層膜による TMR 効果の報告はなく、目下、h-BN 単原子層をバリア層とした MTJ 構造の研究は手つかずの様相である。

スピン注入界面や MTJ 構造としての機能性発現の前提として、磁性層とグラフェンまたは h-BN 層の界面における電子状態および磁気状態が重要である。これらの界面で、スピン偏極度が十分な界面状態が成立していない限り、スピントロニクス材料としての機能性を発現することはできないため、界面の微視的な構造と界面磁性に着目した研究が急務である。しかしながら、研究開始当初の時点において、単原子厚精度で作製されたハニカム層と磁性原子層との界面状態を系統的に調べた研究はほとんど行われていない状況であった。

2. 研究の目的

本研究は、グラフェン単層膜をバリア層に用いた MTJ 構造で TMR 効果が観測された最新の報告に触発されたものであり、今まで進めてきた超高真空 MBE 法による単原子精度での人工積層構造の作製とその界面磁性の研究に立脚して、グラフェンおよび h-BN 単原子層の超薄膜 MTJ 構造の微視的な状態 (原子構造・磁性・電子状態) を実験的にプローブして、スピントロニクス材料としての機能性を引き出すことができる微視的な状態を具体的に明らかにすることが目的である。スピン依存電子伝導に関わるバンド構造を明らかにして微視的な機構を理解することが大局的な方向性になるが、それ以前に、超薄膜構造の原子構造・強磁性層界面における磁気状態を明らかにして、微視的な状態を総合的に把握することが必要であるため、これを第一の目的とした研究を行う。試料作製、STM および電子線回折による構造評価、放射光磁気分光測定による磁気状態の評価を一貫して超高真空下の in-situ 環境で実施して、超薄膜 TMR 構造の原子構造と磁気状態を明らかにした上で、光電子分光による価電子バンド観測を試みる。

3. 研究の方法

本研究では、超高真 MBE により超薄膜の単結晶積層試料を作製してその構造評価を行うための「超薄膜構造作製評価システム」、軟 X 吸収分光スペクトル (XAS) およびその磁気円二色性 (XMCD) の測定から界面評価およ

び磁気特性・磁性電子状態を調べるための「XAS/XMCD装置」を活用して、機能性積層構造の作製・構造評価・界面評価・磁性・電子状態の評価を in-situ 実験として一貫して超高真空中で実施した。

(1) Graphene/Ni(111)および h-BN/Ni(111)の作製とFeのインターカレーション

研磨した Ni(111)単結晶基板に対して、アルゴンイオンスパッタとアニールを繰り返して基板清浄化を行った。グラフェン層を基板表面に生成させるために、装置真空槽にプロピレンガスを 10^{-4} Pa 程度の分圧で導入し、ガス雰囲気下で基板を加熱して単層グラフェンを得た。グラフェン層の上に室温で Fe を蒸着してから、ポストアニールを行い、低速電子線回折(LEED)およびオージェ電子分光(AES)による評価から、適切なインターカレーション条件を探索した。同様に、Ni(111)基板の上に h-BN 膜を生成させるために、ボラジンガスを導入して、基板加熱を行った。また、h-BN 膜上に Fe を蒸着後、ポストアニールを行い、Fe をインターカレーションさせる条件を探索した。

(2) Graphene/Fe/Ni(111)の構造と磁性

インターカレーションさせる Fe の膜厚を変化させた試料を作製して、積層構造試料の構造および磁気状態・磁性電子状態の Fe 膜厚依存性を調べる実験を行った。界面構造の調査のためには、低速電子線回折(LEED)の散乱スポット強度の定量測定(I-V 測定)を実施した。磁気状態・磁性電子状態の調査のためには、軟 X 線放射光を用いた磁気円二色性(XMCD)測定を活用して、吸収強度の磁場依存測定から元素選択ヒステリシス測定を行い、また、吸収スペクトルの定量解析から局在磁気モーメントの完全解析を行った。

(3) Co/Au(111)の超薄膜クラスター構造とその磁性

グラフェンと磁性層が形成する(111)界面の磁性と比較して考察するため、Co/Au(111)の磁性を軟 X 線磁気円二色性(XMCD)測定から明らかにする実験を行った。Co/Au(111)は十分に大きな面で一様膜を形成しないので、走査トンネル顕微鏡(STM)により Au(111)表面上に局所的に形成される超薄膜クラスターを観察してから、XMCD 実験を行った。

4. 研究成果

本研究により、超高真空中において、原子スケールの平坦性とストイキメトリーを保った理想的な接合界面を持つ機能性積層構造を単結晶表面上の超薄膜構造として作製して、その構造および界面状態を評価したうえで、放射光を用いた分光測定により、その磁性電子状態を明らかにすることができた。

(1) Graphene/Ni(111)および h-BN/Ni(111)の作製とFeのインターカレーション

単結晶 Ni(111)の上に単層グラフェンを形成させて、さらに、グラフェンと基板との間に磁性原子として Fe を選び、インターカレーション層を形成させるための試料作製条件を探索した。グラフェン層は、プロピレンガス導入雰囲気下で、500 の基板加熱を 5 分行うことで、適切に生成できることがわかった。AES の特性ピーク強度比を追うことにより、加熱時間を変化させたときのグラフェン層の生成被覆率を調べて、この条件でグラフェンの被覆が飽和して単層グラフェンが形成されることがわかった。また、この条件で作製した試料の LEED は、Ni(111)単結晶と同程度の鋭い回折スポットを示しており、結晶性の高い高品質なグラフェン層が得られたことがわかった。Graphene/Ni(111)層への Fe のインターカレーションは、330 のポストアニールが最適条件であることが明らかになり、これ以上の温度では Ni 基板への Fe の拡散が生じることが確かめられた。

Ni(111)基板の上に h-BN 膜を生成させる場合は、ボラジンガス導入雰囲気下で、800 の基板加熱を 5 分行うことで、適切に生成できることがわかった。BN 膜の XAS に h-BN の結合に特有なスペクトル構造を確認することができた。また、Fe 原子のインターカレーションには、430 のポストアニールが最適であることを明らかにした。

(2) Graphene/Fe/Ni(111)の構造と磁性

Graphene/Ni(111)にインターカレーションさせる Fe の膜厚を制御して、約 1 原子層から約 6 原子層(ML)に相当する Fe 層をグラフェン直下に積層させた構造をそれぞれ作製した。スピントロニクス材料として期待されるこの積層構造について、界面構造と磁性の Fe 膜厚依存性を明らかにする研究を行った。

LEED の I-V 測定の膜厚依存性の実験から、過去の報告と同様、約 2ML 以下の超薄膜領域では、Fe 層が基板の Ni(111)に対して fcc 積層した状態でインターカレーションが起こり、結晶性の高い界面構造が実現していることがわかった。さらに、約 2ML から約 4ML の範囲でも、界面近傍で結晶性のよい積層構造が観察されたが、この膜厚を超えると、LEED 散乱スポットの拡散が観測されるようになり、Fe 層の結晶構造の乱れが大きくなっていくことがわかった。これは、界面層の fcc(111)構造が bcc(110)構造に緩和されて、バルク Fe の bcc 結晶に近づいていくプロセスにより、欠陥が混入して積層面のラフネスが増大していくことに対応していると考えられる。

XMCD 実験により、Fe 層の磁気特性(元素選択ヒステリシス曲線)の計測と、局在磁気モーメントの解析を行った。ヒステリシス曲線の測定から、Fe 層の膜厚にかかわらず、室温

で面内方向に磁化が飽和する強磁性状態が確認された。Fe のヒステリシス曲線は、保持力や飽和磁化に対する残留磁化比の一致等、Ni 基板のそれと相似的であり、Fe の局在スピンの Ni のそれが強く結合して外部磁場に対して一体的に振る舞うことが明らかになった。

試料面直方向に 1.1T の磁場をかけて磁化飽和させた場合と、面内方向に 0.3T の磁場をかけて磁化飽和させた場合について、それぞれ、直入射配置と斜入射配置で XMCD スペクトルを計測することにより、Fe 原子サイトの局在磁気モーメントの完全解析を行った。これにより、スピン磁気モーメント、軌道磁気モーメントの各方位成分、磁気双極子モーメントの各方位成分の Fe 膜厚依存性を明らかにすることができた。Fe 膜厚にかかわらず、スピン磁気モーメントに対する軌道磁気モーメントの比はバルク Fe 結晶の場合に比べて増大していることが明らかになったが、軌道磁気モーメントの顕著な異方性は観測されなかった。Fe 層の面内磁気異方性は Ni サイトのスピンのカップリングにより、Ni 基板の形状磁気異方性に支配されていると考えることができる。

一方、スピン磁気モーメントの膜厚依存の結果は、約 2ML までの Fe 膜厚までは、バルクの場合より大きなスピン磁気モーメントが観測されたが、約 3ML 以上の膜厚で、膜厚増加とともにスピン磁気モーメントが減弱する現象を示すものであった。このスピン磁気モーメントの減弱は、磁気不活性層の存在を示唆するものであり、Fe の結晶構造が bcc-Fe に緩和していくプロセスと関係していると考えられる。スピンドバイスへの活用の前提として、強磁性界面の成立が必要であるが、この系の強磁性界面の成立のためには、インターカレートさせる Fe 層の膜厚制御が極めて重要であることがわかる。

(3) Co/Au(111) の超薄膜クラスター構造とその磁性

Graphene/Fe/Ni (111) における磁性層は、面内磁気異方性を示すため、グラフェンと磁性原子層の界面と同じ fcc(111) 界面を生成して垂直磁気異方性を示す Co/Au(111) について、Co 超薄膜構造の磁性を調べる実験を行った。

超高真空中において、表面再構成した Au(111) 清浄表面に Co を蒸着すると、有効径が数 nm 程度の 2 原子層厚の島状クラスターが規則的に配列した構造が得られる。微量の Co の蒸着により有効径が小さいクラスターとして成長が始まり、蒸着量を増やしていくと有効径が増大していく。有効径の増大とともに隣り合うクラスターが接続しはじめ、このとき垂直磁気異方性を伴った強磁性が発現する。実験では、蒸着量を制御して、隣接クラスターが接続し始めるクラスターサイズで試料を作製した。STM 観察より Co クラス

ターの有効径が 7.1nm であることを確認した後、同一の試料について、超高真空下のその場測定環境で XMCD 実験を実施した。Co クラスターのキュリー温度は室温より低いが、1.1T の磁場下において、170K 以下で磁化の飽和が起こることが確認された。面直飽和磁化において、XMCD スペクトルの測定と解析を行い、この Co クラスターのスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントが、それぞれ、 $1.64 \mu_B$ 、 $0.31 \mu_B$ であることを明らかにした。バルク結晶の fcc-Co と比べると、軌道磁気モーメントについては増大が見られるものの、スピン磁気モーメントはバルク結晶の場合と大きな差が見られなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

1. Y. Kishimizu, T. Ueno, M. Sawada, H. Furuta, A. Kimura, H. Namatame, M. Taniguchi, "In-situ Studies of Structure and Magnetic Properties of Co Clusters on Au(111)", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読あり, 12 巻, 2014 年, 129-132 頁

[学会発表](計 7 件)

1. 多田野 渉, 松岡 祥吾, 沢田 正博, 生天目 博文, 谷口 雅樹, Graphene/Fe/Ni(111) 超薄膜の構造評価, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21-24 日, 東京都新宿区

2. 多田野 渉, 沢田 正博, 生天目 博文, 谷口 雅樹, 軟 X 線磁気円二色性による Graphene/Fe/Ni(111) の磁性の研究, 日本放射光学会第 28 回年会, 2015 年 1 月 10-12 日, 滋賀県草津市

3. 松岡 祥吾, 多田野 渉, 沢田 正博, 生天目 博文, 谷口 雅樹, Graphene/Fe/Ni(111) 超薄膜の構造評価, 日本放射光学会第 28 回年会, 2015 年 1 月 10-12 日, 滋賀県草津市

4. W. Tadano, M. Sawada, H. Namatame, M. Taniguchi, "Magnetic Properties of Iron Films Intercalated in graphene/Ni(111)", The 7th International Symposium on Surface Science, 2-6 November 2014, Matsue

5. 多田野 渉, 沢田 正博, 古田 尚史, 岸水 悠介, 生天目 博文, 谷口 雅樹, 軟 X 線磁気円二色性分光による Graphene/Fe/Ni(111) の磁性の研究, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27-30 日, 神奈川県平塚市

6. Y. Kishimizu, T. Ueno, M. Sawada, H. Furuta, A. Kimura, H. Namatame, M. Taniguchi, "In-situ Studies of Structure

and Magnetic Properties of Co Clusters on Au(111) ”, The 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructure, 4-8 November 2013, Tsukuba

7. 岸水悠介, 上野哲朗, 沢田正博, 古田尚史, 木村昭夫, 生天目博文, 谷口雅樹, Au(111)上に形成したCoナノクラスターの構造と磁性, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 3 月 27-30 日, 徳島県徳島市

6 . 研究組織

(1)研究代表者

沢田 正博 (SAWADA MASAHIRO)

広島大学・

放射光科学研究センター・准教授

研究者番号 : 00335697