

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22740206

 研究課題名（和文） グラフェンへの室温高効率スピン注入実現に向けた有機分子-磁性金属
 界面の分光解析

 研究課題名（英文） Spectroscopy of Organic Molecule/Ferromagnetic Metal Interface for
 Highly Efficient Room Temperature Spin injection into Graphene

研究代表者

松本 吉弘 (MATSUMOTO YOSHIHIRO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・任期付研究員

研究者番号：80455287

研究成果の概要（和文）：

本研究では、原子層レベル(サブナノメートルオーダー)の分解能を有する深さ分解 X 線磁気円二色性(XMCD)分光法を用いて単層グラフェンと Ni(111)薄膜界面のスピン状態について分光解析を行った。Ni L 端励起 XMCD 測定からは、バルク領域の Ni 原子層が面内方向に磁気異方性を示す一方で、グラフェン/Ni 界面近傍の Ni 原子層では面直方向に磁気異方性を変化させていることが明らかとなった。炭素 K 端励起 XMCD 測定からは、界面 Ni の磁化状態に対応する形で、グラフェンの π バンド領域に面直方向のスピン偏極が誘起されると同時に、 π -d 混成軌道形成によりグラフェンのスピン-軌道相互作用が大きく増大していることが明らかとなった。本研究成果はグラフェンをベースとするスピントロニクスにおいて原子層レベルでの界面デザインの重要性を示すものである。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the spin structures across the interface between single-layer graphene and a Ni(111) thin film are explored by employing the depth-resolved x-ray absorption and magnetic circular dichroism spectroscopy with the atomic layer resolution. The depth-resolved Ni L_{2,3}-edge analysis clarifies that the Ni atomic layers adjacent to the interface show a transition of the spin orientation to the perpendicular one in contrast with the in-plane one in the bulk region. The C K-edge analysis reveals the intensifying of the spin-orbital interactions induced by the π -d hybridization at the interface as well as out-of-plane spin polarization at the π band region of graphene. The present study indicates the importance of the interface design at the atomic layer level for graphene-based spintronics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：表面・界面

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは電子スピンの散乱が生じにくいことや電子を高速に移動できること、さらに電界等によりスピン輸送を制御できることなど優れた性質を有することから、次世代スピントロニクス基盤材料として有望視されている。グラフェンをスピントロニクスデバイスに用いるための要素技術として、グラフェンへの高効率スピン注入源の開発が重要な課題の一つであり、磁性金属薄膜や同薄膜上に酸化物のトンネルバリア層を設けた磁性電極構造などが検討されている。前者では電子の注入は容易に行えるもののスピン偏極の大きさが小さいことが、後者では電子の注入そのものが難しくなることが問題となっている。このように、グラフェンにスピン偏極した電子を効率良く注入できる注入源は実現できていない。スピン注入は磁性電極と接合した界面を介して行われるため、スピン注入源の設計には磁性金属とグラフェン界面の電子スピン状態の理解が特に重要である。

2. 研究の目的

室温下におけるグラフェンへのスピン注入の高効率化に対する糸口を見つけるため、磁性金属とグラフェンの接合体を作成し、同構造について界面における電子スピンの状態の解明を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、磁性金属とグラフェンの界面の電子スピン状態を原子層スケールの分解能で検出するため、放射光を用いた深さ分解 X 線磁気円二色性 (XMCD) 分光を採用した。この分光法では、円偏光放射光の吸収に伴って放出される Auger 電子を、イメージング型電子検出器により捕集し、その収量を測定する (図 1)。イメージング型の検出器を用いることで、試料表面から飛び出してくるオージェ電子の検出角度 (θ) を区別できる。深い場所で放出されたオージェ電子は固体中で散乱減衰され試料表面から飛び出すことができない。また、同じ深さから放出された場合でも、試料表面に対して斜め方向に放出された Auger 電子ほど固体中を通過する距離が長くなるため表面から飛び出しにくくなる。従って、検出角度 (θ) が小さな条件で検出されたオージェ電子ほど表面から浅い領域で発生したことになり、検出角度により得られる XMCD スペクトルの検出深さを変えることができる。今回の実験における深さ分解能は原子層の厚さ程度 (サブナノメートル) と見積もられている。

磁性金属とグラフェンの接合体については、原子レベルで平坦なサファイアの C 面

(α - Al_2O_3 (0001)) 上にエピタキシャル成長した触媒金属の単結晶薄膜 (Ni(111)) を超高真空中で高温に保持し、炭化水素の原料分子 (ベンゼン) を供給することで、触媒金属表面での化学反応により単層のグラフェン (SLG) をエピタキシャル成長させた。

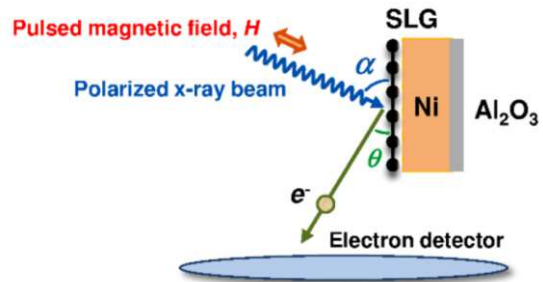


図 1 深さ分解 X 線磁気円二色性 (XMCD) 分光法の概念図

4. 研究成果

単層グラフェン (SLG) と Ni 薄膜の接合体について観測された、Ni L 端励起 XMCD スペクトルを図 2 に示す。図には、円偏光入射角 (α) が面内方向に近い場合 ($\alpha=30^\circ$) と面直方向に近い場合 ($\alpha=60^\circ$) について、検出角度 (θ) が小さい条件 ($\theta=3^\circ$; 赤線) と大きい条件 ($\theta=30^\circ$; 青線) でのスペクトルが示されている。本測定の場合、検出深さは検出角度 (θ) が大きくなるにつれて試料表面から深い方向に移動する。図から、入射角度が面内方向と面直方向に近い場合で、検出角度により XMCD スペクトルの大きさの強弱関係が逆転していることがわかる。これは、表面からの深さと共に面内、面直方向への磁気モーメントの大きさが変化していることに対応する。

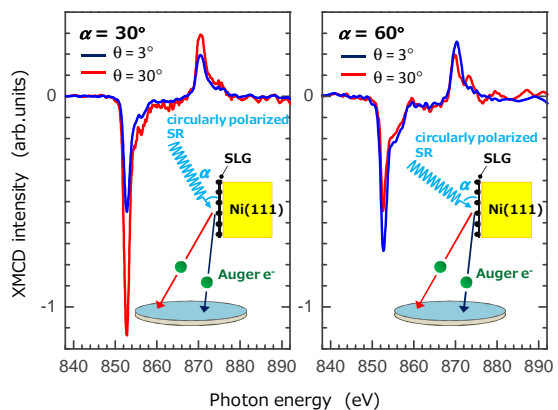


図 2 単層グラフェン (SLG) / Ni 接合体の深さ分解 XMCD スペクトル。青線は界面敏感な電子検出角度 ($\theta=3^\circ$) で、赤線は界面鈍感な電子検出角度 ($\theta=30^\circ$) で測定された XMCD スペクトルにそれぞれ対応する。

このような入射角度、検出角度に依存した XMCD スペクトルの強度変化を磁気総和則を用いて定量的に解析した結果、界面から数原子層の範囲で Ni のスピンの再配列していることが明らかとなった。同様な測定を接合体のグラフェンについても行った結果、グラフェン中の炭素原子にも面直方向にスピン偏極が誘起されていることが明らかとなった。このような現象は、Ni 薄膜単体では観測されず、グラフェンとニッケルの界面で生じる強い相互作用 (π -d 軌道混成) により引き起こされるものと推察される。

本研究で明らかになったグラフェンと磁性金属界面で生じる面直方向へのスピン再配列は、Ni などの面内容易磁化軸を有する磁性薄膜を注入源としてグラフェンにスピン注入を行う場合、注入される電子のスピン偏極率を下げるように働くことが予想される。今後、本研究で明らかになったグラフェンと磁性金属の界面における電子スピンの再配列など、界面に特有なスピン物性を考慮してスピン注入源などのデバイス構造を設計することで、スピン注入の効率化などグラフェンを用いたスピンドバイスの特性向上や新たなスピン機能の実現に繋がることが期待される。

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 14 件)

- ① “High spin polarization at the Fe/C₆₀ interface in the Fe-doped C₆₀ film”.
S. Sakai, Y. Matsumoto, M. Ohtomo, S. Entani, P. V. Avramov, P. B. Sorokin, H. Naramoto
Synth. Met. 173 (2013) 22. 査読有
DOI: 10.1016/j.synthmet.2012.10.027
- ② “Contact-induced spin polarization in graphene/h-BN/Ni Nanocomposites.”
P.V. Avramov, A.A. Kuzubov, S. Sakai, H. Naramoto, M. Ohtomo, S. Entani, Y. Matsumoto, P.B. Sorokin
J. Appl. Phys. 112 (2012) 114303. 査読有
DOI:10.1063/1.4767134
- ③ “High hydrogen-adsorption-rate material based on graphene decorated with alkali metals.”
L.Y. Antipina, P.V. Avramov, S. Sakai, H. Naramoto, M. Ohtomo, S. Entani, Y. Matsumoto, P.B. Sorokin
Phys. Rev. B 86 (2012) 085435. 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.86.085435
- ④ “Intrinsic edge asymmetry in narrow zigzag hexagonal heteroatomic nanoribbons causes their

subtle uniform curvature.”

P.V. Avramov, D.G. Fedorov, P.B. Sorokin, S. Sakai, H. Naramoto, M. Ohtomo, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto
J. Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 2003. 査読有
DOI:10.1021/jz300625t

⑤ “Bias voltage dependence of tunneling magnetoresistance in granular C₆₀-Co films with current-perpendicular-to-plane geometry.”

S. Sakai, S. Mitani, Y. Matsumoto, S. Entani, P.V. Avramov, M. Ohtomo, H. Naramoto, K. Takanashi
J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 1970. 査読有
DOI:10.1016/j.jmmm.2012.01.033

⑥ “Quasi-monochromatic pencil beam of laser-driven protons generated using a conical cavity target holder.”

M. Nishiuchi, A.S. Pirozhkov, H. Sakai, K. Ogura, T.Zh. Esirkepov, T. Tanimoto, M. Kanasaki, A. Yogo, T. Hori, A. Sagisaka, Y. Fukuda, Y. Matsumoto, S. Entani, S. Sakai, C.M. Brenner, D. Neely, T. Yamauchi, S.V. Bulanov, K. Kondo
Phys. Plasmas 19 (2012) 030706. 査読有
DOI: 10.1063/1.3697843

⑦ “Precise control of single- and bi-layer graphene growths on epitaxial Ni(111) thin film.”

S. Entani, Y. Matsumoto, M. Ohtomo, P.V. Avramov, H. Naramoto, S. Sakai
J. Appl. Phys. 111 (2012) 064324. 査読有
DOI:10.1063/1.3694662

⑧ “Local structures and magnetic properties of Fullerene-Co systems studied by XAFS and XMCD analyses.”

I. Hojo, A. Koide, Y. Matsumoto, T. Maruyama, S. Nagamatsu, S. Entani, S. Sakai, T. Fujikawa
J. Elect. Spect. Relat. Phenom. 185 (2012) 32. 査読有 DOI: j.elspec.2011.11.001

⑨ “Ferromagnetic interlayer coupling in C₆₀-Co compound / Ni bilayer structure.”

Y. Matsumoto, S. Sakai, S. Entani, Y. Takagi, T. Nakagawa, H. Naramoto, P. Avramov, T. Yokoyama
Chem. Phys. Lett. 511 (2011) 68. 査読有
DOI: 10.1016/j.cplett.2011.05.038

⑩ “Ab initio LC-DFT study of graphene, multilayer graphene and graphite.”

P.V. Avramov, S. Sakai, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto
Chem. Phys. Lett. 508 (2011) 86. 査読有
DOI: 10.1016/j.cplett.2011.04.016

⑪ “Interface Properties of Ag and Au/Graphene Heterostructures Studied by Micro-Raman Spectroscopy.”

S. Entani, S. Sakai, Y. Matsumoto, T. Hao, H. Naramoto, Y. Maeda
Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 04DN03 査読有
DOI: 10.1143/JJAP.5.04DN03

⑫ “Interface Properties of Metal/graphene Hetero- structures Studied by Micro-Raman Spectroscopy”

S. Entani, S. Sakai, Y. Matsumoto, T. Hao, H. Naramoto, Y. Maeda
J. Phys. Chem. C 114 (2010) 20042 査読有
DOI:10.1021/jp106188w

⑬ “Observation of intermolecular N-I interaction during the growth of a 4-cyano-4'-iodobiphenyl molecular crystal on GeS(001).”

R. Sumii, M. Sakamaki, Y. Matsumoto, K. Amemiya, K. Kanai, K. Seki
Surf. Sci. 604 (2010) 1100 査読有
DOI:10.1016/j.susc.2010.03.020

⑭ “Composition dependence of magnetic and magnetotransport properties in C₆₀-Co granular thin films.”

I. Sugai, S. Sakai, Y. Matsumoto, H. Naramoto, S. Miani, K. Takanashi, Y. Maeda
J. Appl. Phys. 108 (2010) 063920. 査読有
DOI: 10.1063/1.3471800

[学会発表] (計 17 件)

① 松本吉弘, “単層グラフェン/Ni(111)薄膜における界面スピン再配列”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 27 日, 神奈川工科大学

② Y. Matsumoto, “Electronic and magnetic states of single- and bi-layer graphene / Ni interface”, 2nd International Conference of Asia Union of Magnetic Societies, 2012 年 10 月 4 日, 奈良県新公会堂

③ Y. Matsumoto, “Depth-resolved x-ray magnetic circular dichroism spectroscopy on single layer graphene / Ni structure”, 4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors, 2012 年 9 月 13 日、クイーンズ大学, 英国

④ Y. Matsumoto, “Depth-resolved XMCD spectroscopy on single-layer graphen / Ni(111) structure”, 19th International Conference on Magnetism, 2012 年 7 月 9 日、BEXCO, 韓国

⑤ Y. Matsumoto, “Depth-resolved XMCD study on single- and bi-layer graphene / Ni structures”, XAFS theory workshop: XAFS theory and nanoparticles, 2012 年 7 月 19 日、千葉大学

⑥ 松本吉弘, “Spin-polarized states of the CVD-grown graphene on the Ni(111)”, International Symposium on Surface Science-6, 2012 年 3 月 16 日、早稲田大学, 東京

⑦ Y. Matsumoto, “Spin-polarized states of the CVD-grown graphene on the Ni(111)”, 2nd ASRC International Workshop on Magnetic Materials and Nanostructures, 2011 年 1 月 10-13 日、原子力機構先端基礎研究センター, 茨城

⑧ Y. Matsumoto, “Spin-polarized states of the CVD-grown graphene on the Ni(111)”, International Symposium on Surface Science-6, 2011 年 12 月 14 日、タワーホール船堀, 東京

⑨ 松本吉弘, “単層・二層グラフェン/磁性金属のスピン偏極状態”, 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 2011 年 9 月 27 日, 新潟コンベンションセンター, 新潟

⑩ 松本吉弘, “磁性金属上の単層・二層グラフェンの電子・スピン状態”, 第 72 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 9 月 1 日、山形大学, 山形

⑪ Y. Matsumoto, “Magnetic structure of the C₆₀-Co compound layer at the interface with magnetic metal”, 5th International Workshop on Spin Currents, 2011 年 7 月 27 日、仙台国際センター, 宮城

⑫ 松本吉弘, “C₆₀-Co 化合物/Ni 積層薄膜界面における磁気交換結合”, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 26 日、神奈川工科大学, 神奈川

⑬ Y. Matsumoto, “Magnetic exchange interaction in the C₆₀-Co compound / Ni layer structure”, 3rd Topical Meeting on Spins in Organic Semiconductors, 2010 年 9 月 31 日、アムステルダム, オランダ

⑭ 松本吉弘, “円偏光放射光による分子スピントロニクス材料の元素選択的電子・磁気状態分光”, 2010 年秋期日本金属学会, 2010 年 9 月 25 日、北海道大学工学部, 北海道

⑮ 松本吉弘, “磁気円二色性による C₆₀-Co 化合物 / Ni 積層薄膜の界面磁気状態分光”, 2 第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月 14 日、長崎大学, 長崎

⑩ 松本吉弘, “C₆₀-Co 化合物/Ni 積層薄膜における磁気交換結合”, 第 34 回日本磁気学会学術講演会, 2010 年 9 月 7 日、つくば国際会議場, 茨城

⑪ Y. Matsumoto, “XMCD study of localized d spins in the C₆₀-Co compound affecting giant TMR effect in C₆₀-Co Films”, ISSP-MDF Joint International Workshop, 2010 年 6 月 3 日、東大物性研, 千葉

[その他]

ホームページ等

<http://asrc.jaea.go.jp/soshiki/gr/sakai-gr/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本吉弘 (MATSUMOTO YOSHIHIRO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構

先端基礎研究センター・任期付研究員

研究者番号 : 80455287

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし