

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760033

研究課題名(和文) 界面相互作用に基づくグラフェンへのスピン注入過程制御の研究

研究課題名(英文) Electron spectroscopic studies of magnetic electrode interfaces in graphene spintronics for enhanced spin injection.

研究代表者

大伴 真名歩(OHTOMO, MANABU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・博士研究員

研究者番号：20610299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではグラフェンと均一な界面を作る六方晶窒化ホウ素(h-BN)を、グラフェン・スピントロニクスの特長層とすることを旨として、スピン注入効率に影響するh-BNと磁性金属界面の電子・スピン状態を評価した。

最表面敏感なスピン偏極ヘリウム脱励起分光法を用いることで、単層h-BNとNi(111)やCo(0001)の界面における軌道混成によってh-BNに誘起されたスピン偏極ギャップ内準位(Ni, Coの多数スピンの向きに偏極)を選択的に検出できた。このようなスピン偏極界面準位は、素子の磁気抵抗比の符号や大きさに影響するものであり、高性能素子デザインに貢献する結果であると評価できる。

研究成果の概要(英文)：The hexagonal boron nitride (h-BN) is a promising spin-injection barrier material for graphene spintronics. In this study, the spin-polarized metastable de-excitation spectroscopy (SPMDS) was employed to elucidate the spin-dependent electronic states induced at the h-BN/magnetic metal interfaces which have considerable effects on the spin injection efficiency.

The extreme surface sensitivity of the method enabled us to prove the orbital mixing and in-gap states for formation on h-BN monolayer independently from strong signals from magnetic metals (Ni and Co). It was revealed that the in-gap states are spin-polarized parallel to the majority spins of Ni and Co. This result is essential for understanding the sign and magnitude of magnetoresistance of spintronics devices with h-BN tunnel barriers.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：スピン偏極ヘリウム脱励起分光法 六方晶窒化ホウ素 グラフェン スピントロニクス 磁性 準安定原子線

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) グラフェン・スピントロニクス のトンネル障壁材料としての六方晶窒化 ホウ素の可能性

六方晶窒化ホウ素 (h-BN) はグラフェン・エレクトロニクス、スピントロニクスの絶縁体材料として注目を集めている。単層グラフェン (SLG) と h-BN の界面は高い平坦性と均一性を有しているため、SLG の局所電荷密度がより均一になり<sup>1</sup>、SLG 本来の電荷輸送特性が発現されるという報告がある<sup>2,3</sup>。そのため h-BN を基板として用いたスピントロニクス素子でも、SLG 本来の電荷輸送特性 (拡散長等) を実現できることが期待される。

またスピントロニクス素子のスピン注入障壁として、h-BN を活用することも有望なアイデアである。六方晶窒化ホウ素は均質でよく定義された単原子層であるため、極限的に薄いトンネルバリアを実現でき、素子の低電圧駆動を可能にする可能性がある。

h-BN をトンネルバリアとして活用する際に重要なのは、h-BN と磁性電極界面のスピン依存電子状態である。例えば MgO(100)/Fe(100) のエピタキシャル薄膜においては、界面の特異なスピン依存バンド構造によって、高効率なスピン注入が可能であることが提案され<sup>4</sup>、実際 MgO をトンネル障壁とすることで、トンネル磁気抵抗素子の性能が大幅に向上している。

その一方で単層 h-BN と Ni(111) の界面に関しては、h-BN が物理吸着しているという説<sup>5</sup> と化学吸着して軌道混成しているという説<sup>6</sup> が提示されている。Ni 3d と軌道混成しているということは、何らかのスピン偏極界面準位が存在する可能性があるが、(3) で後述する理由から十分に調べられていなかった。

### (2) 水素化 h-BN のスピン磁気モーメント

六方晶窒化ホウ素のナノ材料に期待されているもう一つの可能性は、水素吸蔵材料としての可能性である。BN や炭素のナノ材料は原子量の小さい担体であるため、重量比の観点から利点が多い。BN の多孔質のナノベルトやナノチューブを用いて、高い水素吸蔵能が報告されているが<sup>7,8</sup>、水素の吸着サイトに関してはよく分かっていなかった。水素の吸着サイトに関しては多くの第 1 原理計算の結果が報告されてきたが、水素が窒素サイト、もしくはホウ素サイトに選択的に吸着するという説と、両サイトに吸着するという相矛盾する説が乱立し<sup>9</sup>、実験的に吸着サイトを決定することが重要であった。

また水素化グラフェンについては、不対電子が生成し、強磁性が発現するという理論的な予測がなされていた<sup>10</sup>。水素化 h-BN に関

しても同様な予測があるものの<sup>11</sup>、実験的に強磁性の発現や、その前段階である不対電子生成を議論した例はなかった。

### (3) スピン分解光電子分光法の限界

スピン分解電子構造を調べる手法として最も強力かつ広く用いられているのは、スピン分解光電子分光法である。光電子分光器にモット検出器をつけ、光電子のスピン向きを判別するもので、分解能が高く、角度分解測定も可能であることなどから、多くの系で用いられている。

しかしその一方で、光電子分光法の検出深度は最小でも 4 Å であるため、グラフェンや h-BN などの単原子層物質を測定する際には下地の影響が避けられない。実際 Ni(111) 上に成長した単層グラフェン (SLG) のスピン分解光電子分光スペクトルでは、基板の Ni 3d 軌道の大きなピークとスピン非対称率が支配的になってしまう<sup>12</sup>。この時に例えば Ni 3d ピークのスピン非対称率に変化が見出されたとしても、界面の電荷移動によるものか、もしくは SLG に誘起された反平行のスピン偏極によるものかは判然とせず、明確な結論を与えることはできなかった。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、究極的に表面敏感なスピン分解分光法であるスピン偏極ヘリウム脱励起分光法 (SPMDS) を用いて、単原子層物質に誘起されたスピン偏極を選択的に検出することを目的とした。h-BN/Ni(111) 界面や、水素化 h-BN のスピン依存バンド構造を明らかにし、h-BN を用いた高効率スピントロニクス素子の実現に、基礎的観点から寄与することを目指す。

## 3. 研究の方法

スピン偏極ヘリウム脱励起分光法 (SPMDS) では、三重項状態にある準安定なヘリウム原子 ( $\text{He}^*$ ) のビームを表面に照射する。そして  $\text{He}^*$  が試料表面に染み出した電子状態と電子のやり取りをして脱励起する際の、オーグ電子を検出する手法である。この手法の特徴として、特筆すべき点は以下の 3 点である。

準安定ヘリウム原子の運動エネルギーは 100 meV に満たないため、試料内部にプローブが侵入することはない。

準安定原子の励起エネルギーは約 19.8 eV であるため、スペクトルから得られる情報は価電子帯の電子状態である。

円偏光で光ポンピングすることで、3 重項状態の準安定原子ビームをスピン偏極させることが出来る。この準安定原子線のスピン向きは、地磁気程度の磁場

( $\sim 0.1$  gauss) で向きを変えることが出来る。その結果試料の磁化と平行・反平行のそれぞれでスペクトルを取り、スピン非対称率を算出できる。

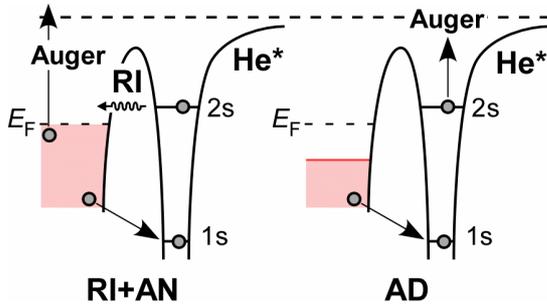


図1 SPMDSにおける準安定 He\* の2つの脱励起過程の模式図。

具体的な電子のやり取りの機構を図1に示す。試料表面の電子状態が金属的か、半導体的かによってそれぞれ RI+AN (resonance ionization + Auger neutralization) と、AD (Auger de-excitation) と呼ばれる脱励起過程を経る。金属的な試料でフェルミ面付近に十分な空準位が存在する場合には、He\* の 2s の電子がトンネル効果により共鳴イオン化し (resonance ionization) He 原子がイオン化される。この He<sup>+</sup> イオンは直ちに試料から別の電子をもらうことで中性化され、余剰エネルギーを与えられた別の電子がオージェ電子として放出される。

その一方で半導体的な試料表面の場合は RI プロセスが抑制され、He\* 原子は試料表面にさらに近づき、試料から電子をもらって 1s 軌道を埋める。余剰エネルギーは He\* 2s に存在した電子に与えられ、オージェ電子として放出される。これを AD 過程という。

以上の2つの脱励起過程の判別は、表面で脱励起しなかった He\* のカウントを測定することで可能である。RI プロセスは速いため、RI+AN プロセスの場合は、脱励起しない He\* のカウントが小さくなる。

試料作製は超高真空中の化学気相成長法 (UHV-CVD) で行っており、試料は大気に晒すことなく測定している。

#### 4. 研究成果

##### (1) 単層六方晶窒化ホウ素/Ni(111)接合の誘起スピン偏極

h-BN と Ni(111) 界面の電子・スピン状態について、本研究では以下のような知見が得られた。

単層 h-BN/Ni(111) 上では、He\* が RI+AN 過程で脱励起した。このことは h-BN が金属的な電子状態を持っていることを示唆している。

h-BN/Ni(111) の h-BN のバンドギャップ内に、新たな準位が生成していることが確認された。図2の上部パネルに、SPMDS の一次微分スペクトル (RI+AN のスペクトルは状態密度の自己重畳を与えるため、1次微分することで状態密度と比較可能になる) を示す。(i) は Ni(111) のスペクトルであり、A で示したピークは Ni 3d ピークに相当する。その一方で(ii) は h-BN/Ni(111) の一時微分スペクトルである。C と D のピークは、h-BN の  $\pi$  軌道と帰属されるが、それに加えて本来バンドギャップ内に相当するところに、B で示される新たなピークが確認された。

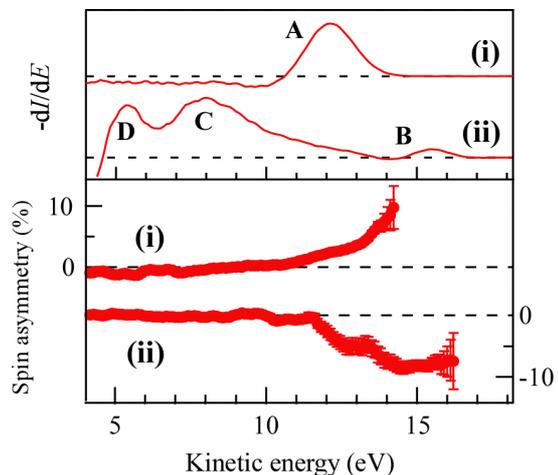


図2 (i) Ni(111) と (ii) h-BN/Ni(111) 試料の SPMDS の一時微分スペクトル (上部パネル) とスピン非対称率 (下部パネル)

で述べたギャップ内準位は、Ni の多数スピンの向きに偏極していることが、SPMDS のスピン非対称率から確認された。図2の下部パネルに、(i) Ni(111) と (ii) h-BN/Ni(111) の SPMDS スペクトルから算出したスピン非対称率を示す。Ni(111) の Ni 3d は、フェルミ面付近で Ni の少数スピンの向きに偏極している。そのため、SPMDS の定義では正のスピン非対称率として現れる。これが h-BN/Ni(111) になると、B のピークが出るあたりを中心として、負のスピン非対称率が観測された。これは B のギャップ内準位が、Ni の多数スピンの向きに偏極していることを意味する。

密度汎関数法の計算結果と比較した結果、このスピン偏極ギャップ内準位は、h-BN/Ni(111) 界面の弱い軌道混成によるものであることが明らかになった。h-BN の窒素原子が Ni 原子上に配位しており、h-BN の  $\pi$  軌道と Ni 3d 軌道の間で

配位結合的な電荷のやり取りを行っていた。Ni 3dからはh-BNの $\pi$ に電荷供与がなされており、これがスピン偏極ギャップ内準位の由来であると結論付けられる。

このようなスピン偏極界面準位は、h-BNをバリアとしたトンネル磁気抵抗素子の、磁気抵抗比とその符号に影響するものである。

またさらにh-BN/Co系のSPMDS測定も併せて行い、h-BN/Co系でも界面軌道相互作用による誘起スピン偏極準位が存在することを確認した。実デバイスではCoを磁性電極として採用するケースも多く、デバイス設計の指針となると言える。

上記の結果は、Appl. Phys. Lett.誌に受理・掲載された(発表論文)。

## (2) 水素化六方晶窒化ホウ素単層膜の電子・スピン状態変化

続いて単層h-BN/Ni(111)に超高真空中で原子状水素を曝露し、水素が吸着した際の変化を調べた。

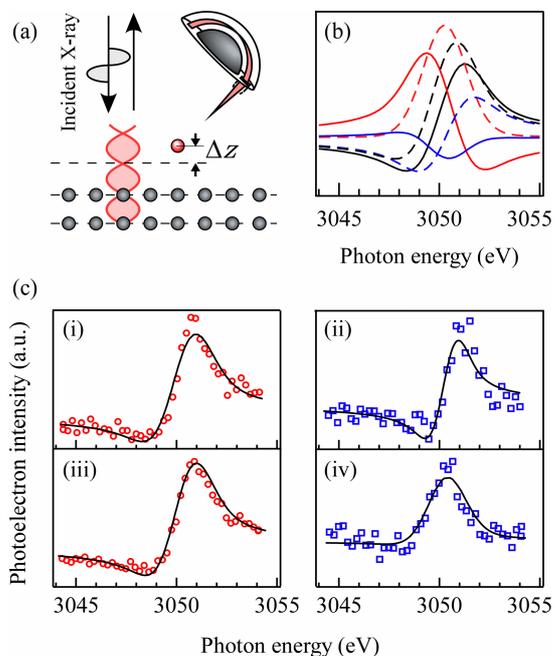


図 2 (a) X線定在波法(XSW)の模式図。(b) 対象原子のNi(111)面からのずれに依存した予想されるXSWプロファイルの変化。黒実線 黒破線 赤破線 赤実線 青実線 青破線の順に、 $\Delta z = 0, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 1.8 \text{ \AA}$  (c) (i,ii) h-BN/Ni(111)の(i) N 1s, (ii) B 1s 共鳴線のXSWプロファイルと、水素化h-BN/Ni(111)の(iii) N 1s, (iv) B 1s XSWプロファイル

試料面直方向の原子位置の変化を精度よく決定するために、本研究ではX線定在波法

(XSW)を用いた。この手法では試料にブラッグエネルギーの前後のシンクロトロン放射光を照射する。ブラッグ条件を満たすエネルギーの時に、入射光と散乱光が干渉して表面に定在波を立てる。しかしその一方で入射光が原子に前方散乱され、位相がずれた成分もあるため、ブラッグエネルギー以上でも定在波が立ち、その腹と節の位置は入射光エネルギーに依存して試料面直方向に変化する。この時の対象原子内殻からの光電子放出強度のプロファイルは、各原子の面直方向の原子位置に依存する。

図3(c)に原子状水素曝露の前後における、XSWプロファイルの変化を示す。その結果として、以下の2点が明らかになった。

h-BN/Ni(111)の試料面直方向の原子位置は、先行研究の低速電子線回折(LEED)とX線光電子回折(XPD)の結果<sup>13</sup>、およびLDAの密度汎関数法計算(DFT)の結果<sup>14</sup>と、誤差範囲内で合致した。

原子状水素が曝露された際に、窒素原子は変位しなかった一方で、ホウ素原子は $\sim 0.4 \text{ \AA}$ 真空側にせり出した。このことは水素原子がホウ素原子上に吸着したことを示唆する。

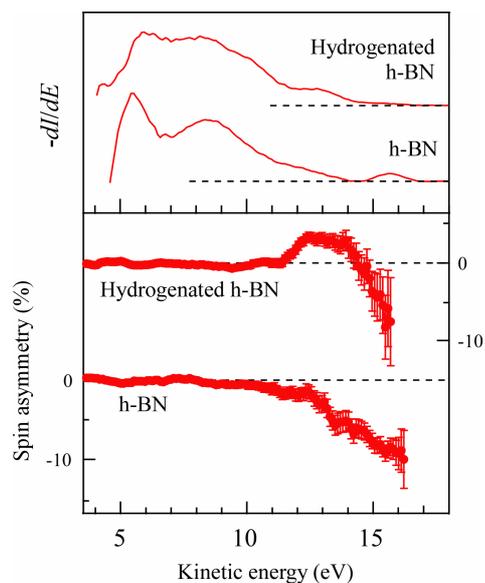


図 1 h-BN/Ni(111)と水素化h-BN/Ni(111)のSPMDSの一時微分スペクトル(上部パネル)とスピン非対称率(下部パネル)

また面内の構造変化を、低速電子線回折法(LEED)を用いて調べたところ、h-BNとNi(111)の格子不整合に起因する歪みが、水素化によって解消されていることが確認された。このことはXSWにおいて、BN骨格のcorrugationが大きくなっている結果が示されていることと合致する。

水素化h-BN/Ni(111)のSPMDSスペクトルとスピン非対称率を図4に示す。水素化によって(1)で議論したスピン偏極界面準位の状態密度が大きく減少し、Niの少数スピンの向きに偏極した新たな準位が出現することが明らかになった。ホウ素が水素化することは、h-BN  $\pi$ 軌道の状態密度が大きく減少し、ギャップ内準位の状態密度も減少することを意味する。この際に窒素上に $p_z$ 軌道が局在化し、不対電子スピンとなっていることが分かった。

この結果は水素化 h-BN の不対電子生成に関する最初の実験的結果であるとともに、h-BN の水素吸着サイトを初めて実験的に決定した結果としても意義がある。この結果は査読付き論文誌への投稿を準備中である。

#### <参考文献>

- [1] R. Decker, *et al.*, Nano Letters **11** (6), 2291-2295 (2011).
- [2] J. M. Xue, *et al.*, Nature Materials **10** (4), 282-285 (2011).
- [3] C. R. Dean, *et al.*, Nat. Nano. **5** (10), 722-726 (2010).
- [4] W. H. Butler, *et al.*, Phys. Rev. B **63** (5), 054416 (2001).
- [5] G. Grad, *et al.*, Phys. Rev. B **68** (8), 085404 (2003).
- [6] A. Preobrajenski, *et al.*, Phys. Rev. B **70** (16), 165404 (2004).
- [7] C. Tang, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **124** (49), 14550-14551 (2002).
- [8] Q. Weng, *et al.*, ACS Nano **7** (2), 1558-1565 (2013).
- [9] K. R. Koswattage, *et al.*, The Journal of Chemical Physics **135** (1), 014706 (2011).
- [10] J. Zhou, *et al.*, Nano Letters **9** (11), 3867-3870 (2009).
- [11] J. Zhou, *et al.*, Phys. Rev. B **81** (8), 085442 (2010).
- [12] Y. S. Dedkov, *et al.*, New Journal of Physics **12** (2010).
- [13] W. Auwarter, *et al.*, Surf. Sci. **429** (1-3), 229-236 (1999).
- [14] P. V. Avramov, *et al.*, J. Appl. Phys. **112**

(11), 114303-114310 (2012).

#### 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 7件)

M. Ohtomo, Y. Yamauchi, A. A. Kuzubov, N. S. Eliseeva, P. V. Avramov, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto and S. Sakai,  
"Contact-induced spin polarization of monolayer hexagonal boron nitride on ni(111)", Appl. Phys. Lett. **104** (5), 051604 (2014). 査読有  
DOI: 10.1063/1.4863324

X. Sun, A. Pratt, Z. Y. Li, M. Ohtomo, S. Sakai and Y. Yamauchi,  
"The adsorption of h-bn monolayer on the ni(111) surface studied by density functional theory calculations with a semiempirical long-range dispersion correction", J. Appl. Phys. **115** (17), 17C117 (2014). 査読有  
DOI: 10.1063/1.4866237

[学会発表](計 8件)

Physics and Chemistry of Surface and Interfaces (PCSI-41) 口頭発表  
" Spin Polarization of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Ni(111) Studied by Spin-polarized Metastable De-excitation Spectroscopy "  
M. Ohtomo, P.V. Avramov, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto, Y. Yamauchi, and S. Sakai  
2014年1月, Santa Fe, New Mexico (USA)

5th international conference on recent progress in graphene research (RPGR2013) ポスター  
" Spin polarization of monolayer hexagonal boron nitride on Ni(111) studied by spin-polarized metastable de-excitation spectroscopy. "  
Manabu Ohtomo, Pavel V. Avramov, Shiro Entani, Yoshihiro Matsumoto, Hiroshi Naramoto, Yasushi Yamauchi, Seiji Sakai  
2013年9月, Tokyo (Japan)

4th International Meeting on Spins in Organic Semiconductor (SpinOS 2012) ポスター  
" X-ray magnetic circular dichroism studies of monolayer hexagonal boron

nitride / magnetic metal interface.”  
Manabu Ohtomo, Yoshihiro Matsumoto,  
Shiro Entani, Pavel V. Avramov,  
Hiroshi Naramoto, Kenta Amemiya and  
Seiji Sakai  
2012 年 9 月, London (United Kingdom)

XAFS theory workshop: XAFS theory and  
nanoparticles ポスター  
“X-ray Magnetic Circular Dichroism  
Studies of Hexagonal Boron Nitride /  
Ni(111) Hetero Interfaces.”  
Manabu Ohtomo, Yoshihiro Matsumoto,  
Noyuri Yamamura, Shiro Entani, Pavel  
V. Avramov, Hiroshi Naramoto, Kenta  
Amemiya, Takashi Fujikawa, and Seiji  
Sakai  
2012年 6 月, Chiba (Japan)

第 6 1 回応用物理学会春季学術講演会、  
口頭発表  
「六方晶窒化ホウ素単層膜の水素化と  
電子・スピン状態評価」  
大伴真名歩, 山内泰, 圓谷志郎, 松本吉  
弘, 榎本洋, 境誠司  
2014 年 3 月、青山学院大学相模原キャン  
パス

第 7 4 回応用物理学会学術講演会、口頭  
発表  
「最表面敏感なスピン偏極準安定ヘリ  
ウム脱励起分光による単層六方晶窒化  
ホウ素/ニッケル接合のスピン偏極測  
定」  
大伴真名歩, パヴェル アブラモフ, 圓  
谷志郎, 松本吉弘, 榎本洋, 山内泰, 境  
誠司  
2013 年 9 月、同志社大学

日本物理学会第 68 回年次大会、口頭発  
表  
「六方晶窒化ホウ素 磁性金属界面の  
スピン偏極状態」  
大伴真名歩, 山内泰, 山村野百合, Pavel  
V. Avramov, 松本吉弘, 圓谷志郎, 小出  
明広, 榎本洋, 雨宮健太, 藤川高志, 境  
誠司  
2013 年 3 月、広島大学

第 44 回フラーレン・ナノチューブ・グ  
ラフェン総合シンポジウム、ポスター  
“Spin polarization of hexagonal  
boron nitride/Ni(111) interface  
studied by spin-polarized meta  
-stable de-excitation spectroscopy”  
大伴 真名歩, 山内 泰,, 圓谷 志郎,  
松本 吉弘, 榎本 洋, 境 誠司  
2013 年 3 月、東京大学

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

大伴 真名歩 (OHTOMO MANABU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原  
子力科学研究部門 先端基礎研究センタ  
ー・博士研究員

研究者番号 : 20610299