

スピン流の高効率制御を可能にする革新的グラフェン / ホイスラー合金ヘテロ構造

李松田¹, Konstantin V. LARIONOV², 雨宮健太³, 圓谷志郎¹, Pavel. V. AVRAMOV⁴, 桜庭裕弥⁵, 檜本洋¹, Pavel B. SOROKIN², 境誠司¹

¹量子科学技術研究開発機構, ²国立科学技術大学 (MISIS), ³高エネルギー加速器研究機構,

⁴国立慶北大学, ⁵物質・材料研究機構

A novel graphene/Heusler alloy heterostructure for advanced spintronics

Songtian LI¹, Konstantin V. LARIONOV², Kenta AMEMIYA³, Shiro ENTANI¹, Pavel. V. AVRAMOV⁴, Yuya SAKURABA⁵, Hiroshi NARAMOTO¹, Pavel B. SOROKIN², and Seiji SAKAI¹

¹National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, ²National University of Science and Technology MISIS

³High Energy Accelerator Research Organization, ⁴Kyungpook National University, ⁵National Institute for Materials Science

Abstract

単層グラフェンとホイスラー合金磁性薄膜からなるヘテロ構造の界面物性を、深さ分解X線磁気円二色性分光により調べた。その結果、グラフェン/ホイスラー合金ヘテロ構造では、界面においてもホイスラー合金の磁気モーメントの大きさが薄膜内部と同程度に保たれていることやグラフェンの π バンドの状態が保たれていることが明らかになった。さらに、第一原理計算の結果、グラフェン/ホイスラー合金ヘテロ構造では、界面近傍でもホイスラー合金の高いスピン偏極率が失われていないことや、グラフェンのスピン伝導を司るディラックコーンが維持されていることが示された。これらの結果から、グラフェン/ホイスラー合金ヘテロ構造がスピン流の効率的制御に適した性質を持つことが明らかになった。

1. 背景

「夢の素材」と呼ばれるグラフェンは、厚さが究極的に薄くしなやかで強く、ユニークな物理、光学、電気的性質を持つため、様々な分野で応用に関する研究開発が進められている。中でも、ディラックコーンと呼ばれる特徴な電子バンド構造に起因してキャリアの移動度が極めて高いことやスピン拡散長が長いことなど、スピン流の輸送に適した性質から、グラフェンは超高記録密度磁気メモリやスピンロジック回路など次世代の省エネ・高集積スピントロニクスデバイスへの応用に特に有望な材料として注目されている [1-3]。しかし、これまでに研究されたグラフェンを用いたスピントロニクスデバイスでは、上記から期待されるような高い特性は実現されておらず、応用の発展に向けた道筋は定かでない。このようにグラフェン本来の優れた性質の発現が妨げられている要因として、従来のグラフェンスピントロニクスデバイスでは、デバイス内でグラフェンと積層して用いられる磁性体の種類が、組成が単純でグラフェンとの積層時に炭化物の形成や炭素の拡散が生じ難い一般的な磁性材料（ニッケルやコバルト等）に限られてきたことがあげられる。これら磁性材料は、グラフェンとのヘテロ構造の作製は容易であるが、伝導電子のスピン偏極率が低いため、グラフェンのスピン流を効率的に制御することができない。これに対して、我々は、グラフェンスピントロニクスデバイスにおけるスピン流の効率

的制御を可能にする新たなアプローチとして、ハーフメタリックなバンド構造を持ち高いスピン偏極率を示すホイスラー合金に着目して研究を行っている。

今回、単層グラフェン (SLG) とホイスラー合金の中でも特に高いスピン偏極率を示す $\text{Co}_2\text{FeGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ (CFGG) 合金 [4] を積層化したヘテロ構造の作製に世界で初めて成功した。この新たに作製された SLG/FGG ヘテロ構造界面に対し、原子層スケールの分解能を持つ深さ分解X線磁気円二色性 (XMCD) 分光と第一原理計算を用いて電子、磁気状態の調査を行った [5]。

2. グラフェン / ホイスラー合金ヘテロ構造の創製

SLG/CFGG ヘテロ構造は、超高真空マグネトロンスパッタリング法と超高真空化学気相成長 (UHV-CVD) 法を用いて作製した [5]。はじめに、マグネトロンスパッタリング法により $\text{MgO}(001)$ 単結晶基板上に CFGG(001) 薄膜 (厚さ: 40 nm) をエピタキシャル成長した。次に、UHV-CVD 法により 650°C に保持した CFGG 薄膜にメタノールガスを曝露することで CFGG 表面全体を覆うように SLG を成長させた。SLG/CFGG 界面の結晶性等に関する質的評価は、反射高速電子線回折 (RHEED) とラマン分光を用いて行った。RHEED では、SLG/CFGG 界面付近の CFGG と SLG の各結晶格子に由来する鋭いストリーク状の回折パターンが観察された (Fig. 1a)。CFGG については、高い規則度 (L_2

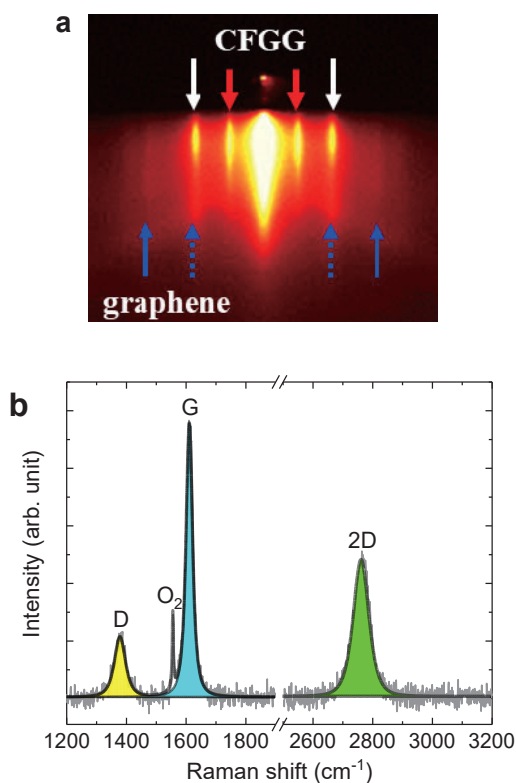


Figure 1 (a) RHEED images of single layer graphene (SLG)/ $\text{Co}_2\text{FeGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ (CFGG) heterostructure on $\text{MgO}(001)$ substrate. The downward and upward arrows denote the reflection pattern from CFGG and SLG, respectively. The downward red-arrows denote the $\frac{1}{2}$ -order superlattice diffraction of CFGG caused by $L2_1$ structure; (b) Raman spectrum of SLG/CFGG heterostructure. The G and 2D peaks are characteristic of the graphene lattice. The D peak originates from defects in graphene. The crystalline quality of graphene can be evaluated from the intensity ratio of the G peak and the D peaks.

構造)を有する場合に特有な超格子反射による回折線も観測された。これらの結果から、CFGGとSLGは原子レベルで急峻な界面を形成していることや、CFGGは界面でも高い結晶性を保っていることが明らかになった。ラマン分光では、グラフェンに特有なラマンピーク (G ピーク、2D ピーク) と欠陥由来のピーク (D ピーク) が観察された (Fig. 1b)。G ピークの鋭さや G ピークに対する D ピークの相対強度の弱さから SLG の高い結晶性が明らかになった。また、G バンドに対する 2D バンドの強度比がノンドープの場合 (2 以上) と比較して著しく小さいことから、CFGG による SLG への電荷ドーピングが生じていることが示唆された。

3. 深さ分解 XMCD 分光による界面物性の解明

高エネルギー加速器研究機構光子ファクトリー BL-7A において、SLG/CFGG ヘテロ構造の深さ分解 XMCD 分光の実験を行った。X 線吸収 (XAS) では、試料表面に対して垂直な方向に放出される電子に比べて、斜め方向に放出される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。つまり、試料表面に対

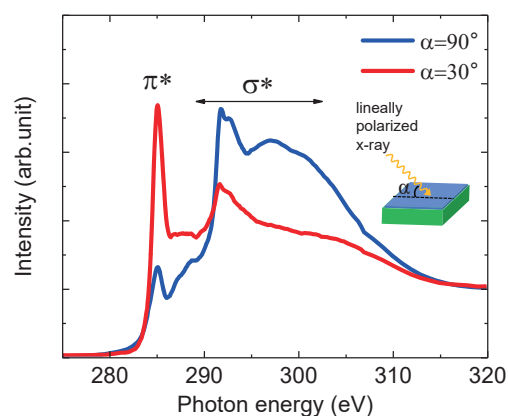


Figure 2 C K -edge XAS spectra measured at incident angles of $\alpha = 30^\circ$ (red solid line) and $\alpha = 90^\circ$ (blue solid line).

して垂直に近い角度で検出される電子は比較的深い領域までの情報を含むのに対して、試料表面に平行に近い角度で検出される電子ほど表面に近い浅い領域の情報が占める割合が増える。深さ分解 XMCD 分光では、この特徴を利用して、異なる検出角度における XAS 信号や XMCD を計測することで、一原子層に匹敵する高い深さ分解能で試料表面からの深さに応じた電子、磁気状態の情報を得ることができる [6]。

はじめに、SLG/CFGG ヘテロ構造における SLG の電子状態を XAS 分光で調べた。Fig. 2 に、X 線の入射角度 α が 30° (斜め入射) と 90° (垂直入射) の条件で、直線偏光を用いて部分電子収量 (PEY) 法により測定した C K 吸収端の XAS スペクトルを示す。グラフェンの π^* 共鳴 ($\text{C}1s\text{-}\pi^*$ 遷移) に起因するピーク (285 eV) と、 σ^* 共鳴 ($\text{C}1s\text{-}\sigma^*$ 遷移) に起因するピーク (290 ~ 300 eV) が観察された [7]。なお、SLG は試料の表面だけに存在するため、検出角度により検出深さを変化してもスペクトルの様相は変化しなかった。斜め入射時の π^* ピーク強度の著しい増加は、SLG の原子層が CFGG 表面と平行であることを示しており、このことは RHEED の結果とも一致する。SLG/CFGG ヘテロ構造の π^* 共鳴は、グラファイトや SLG/Cu ヘテロ構造と類似の鋭い単一ピークであり、SLG/Rh(111), Ru(0001), Ni(111) 等、多くの SLG/金属ヘテロ構造について報告されているようなグラフェン-金属間の結合形成に伴うピークのブロード化や分裂は見られない [8-10]。本結果から、SLG/CFGG ヘテロ構造には、SLG と CFGG の間にグラフェンの π バンドの状態を大きく変化させるような強い結合が存在しないことが明らかになった。

次に、SLG/CFGG 界面の磁気状態を深さ分解 XMCD 分光で調べた。Fig. 3a, b に、全電子収量 (TEY) 法 (平均検出深さ $\lambda_p \sim 5$ nm) と深さ分解 PEY 法 ($\lambda_p \sim 0.2$ nm) で得られた CFGG のバルク領域と SLG/CFGG 界面近傍 ($\lambda_p \sim 4$ Å) の Co, Fe $L_{2,3}$ 吸収端 XAS スペクトルと XMCD スペクトルを示す。SLG/CFGG 界面近傍の XAS スペクトルはバルク領域のスペクトルと特徴が一致することから、界面に炭化物や酸化物などは存在しないことが確か

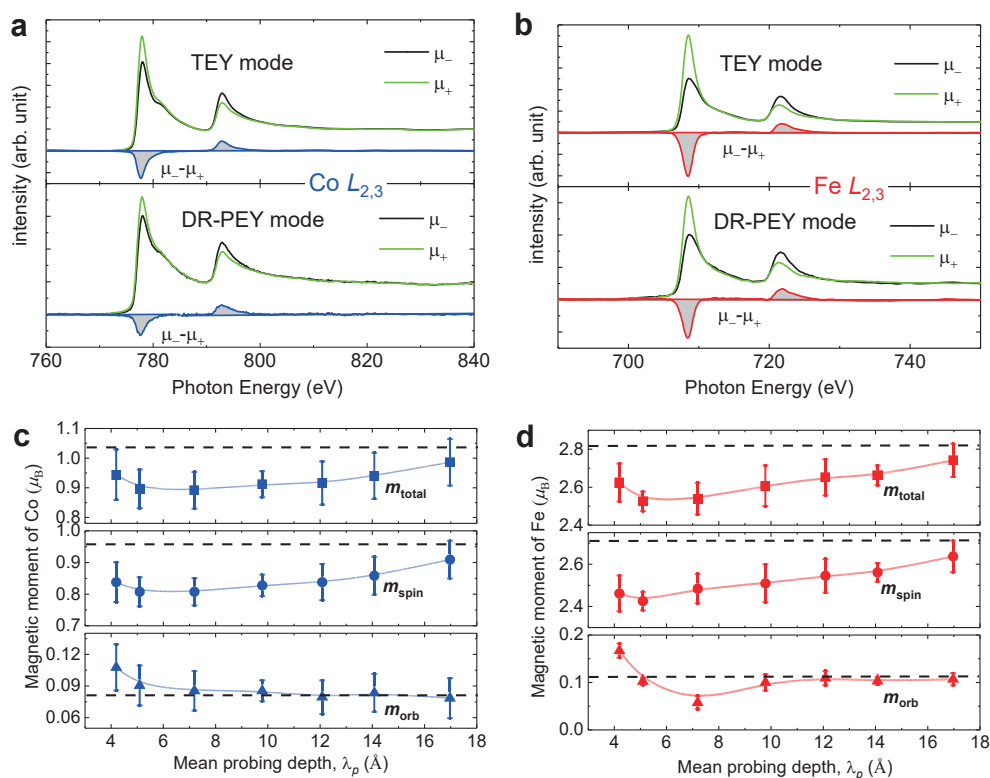


Figure 3 (a, b) Comparison of XAS and XMCD spectra of SLG/CFGG heterostructure at Co and Fe $L_{2,3}$ -edges obtained in total electron yield (TEY) and depth-resolved partial electron yield (DR-PEY) modes. (c, d) Plots for the orbital magnetic moment (m_{orb}), spin magnetic moment (m_{spin}), and total magnetic moment ($m_{total} = m_{orb} + m_{spin}$) of Co, and Fe vs. mean probing depth (λ_p). The DR-PEY spectra in (a) and (b) are at $\lambda_p = 4$ Å. The dashed lines in (c) and (d) indicate the magnetic moments in the bulk region evaluated from the TEY XMCD spectra.

められた。さらに、異なる検出角度で計測した一連の深さ分解 XMCD スペクトルを解析して、スピン磁気モーメント (m_{spin})、軌道磁気モーメント (m_{orb})、および、総磁気モーメント (m_{total}) の検出深さ依存性を調べた (Fig. 3c, d)。Co および Fe の総磁気モーメントは、 λ_p が減少して検出領域が SLG/CFGG 界面に近づくにつれて僅かに低下するが、界面近傍 ($\lambda_p \sim 4$ Å) でもバルク領域 (破線) の 90% 程度の高い磁気モーメントが維持されていることが明らかになった。このような SLG/CFGG 界面の磁気的なロバストネスは、SLG/Fe, SLG/Ni ヘテロ構造 [11, 12] など他のグラフェン/磁性金属ヘテロ構造で報告されている界面における磁気モーメントの大幅な減少とは様相が大きく異なっている。

4. 第一原理計算による理論的考察

深さ分解 XMCD 分光等の実験結果を踏まえて、SLG/CFGG 界面の電子、磁気状態やそれら微視的機構について第一原理計算による考察を行った [5]。SLG/CFGG 界面で SLG と接する CFGG(001) 表面には、Co 原子および Fe, Ge, Ga 原子に終端された組成が異なる 2 種類の終端面 (Co 終端, FeGeGa 終端) の存在が考えられる。これら異なる終端面を持つ SLG/CFGG ヘテロ構造について計算を行った結果、Co 終端, FeGeGa 終端の両場合とも SLG と CFGG の間に化学的な結合は存在せず、SLG と CFGG は主にファンデルワールス相互作用により弱く結合している

ことが示された。

SLG/CFGG 界面の電子状態について、Fig. 4a, b に Co 終端および FeGeGa 終端された SLG/CFGG ヘテロ構造における SLG の電子状態密度 (DOS) の計算結果を示す。SLG/CFGG 界面の相互作用の弱さを反映して、フェルミ準位の付近に位置する π バンドはグラフェンに固有な線形のディラックコーンの形状を良く保っている。また、SLG/CFGG 界面の電荷密度分布 (Fig. 4a, b の挿入図) から、グラフェンと金属原子 (Co, Fe) の間での電気分極 ($\sim 10^{-4}$ 電子/Å³) とそれに伴う弱い静電相互作用の存在が示唆された。これらの計算結果は、C K 吸収端 XAS におけるグラファイト類似の π^* ピーク形状やラマン分光における電荷ドーピングの示唆など SLG の電子状態に関する実験結果と符合する。このように、SLG/CFGG ヘテロ構造では、他のグラフェン/磁性金属ヘテロ構造のようなディラックコーンの破壊が生じないことから、グラフェンの特徴である高いキャリア移動度や長いスピン拡散長など優れたスピン輸送性が維持されていることが期待できる。

SLG/CFGG 界面の磁気状態について、CFGG を構成する Co と Fe の全磁気モーメントの大きさは、SLG-CFGG 間の弱い界面相互作用を反映して、終端面によらず界面近傍までバルク領域と同程度に保たれることや、CFGG 表面における局所的な電子状態の変化に起因して、SLG と接する界面の金属原子 (Co 終端の場合には Co 原子, FeGeGa 終端の場合には Fe 原子) のスピン磁気モーメントと軌道磁

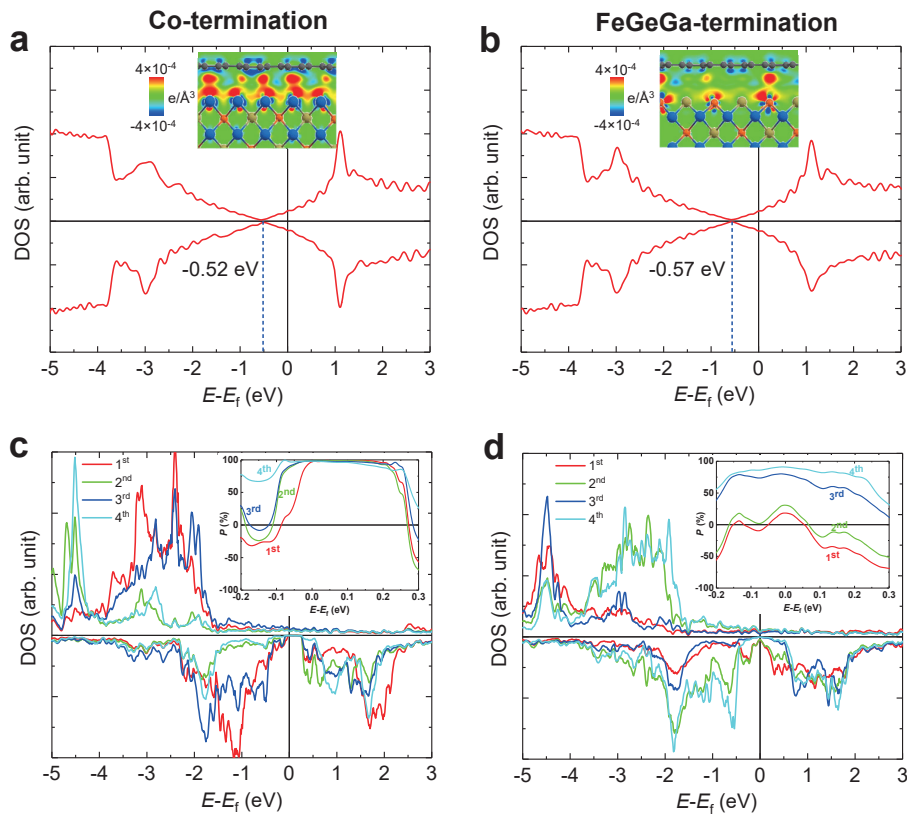


Figure 4 (a, b) DOS of SLG and (c, d) layer-resolved DOS of CFGG in SLG/CFGG heterostructures with (a, c) Co- and (b, d) FeGeGa-termination of CFGG(001) surface. The insets in (a) and (b) show the slices of the differential charge density between the SLG/CFGG heterostructures and the freestanding SLG and CFGG. The insets in (c) and (d) show the spin polarization of CFGG in the SLG/CFGG heterostructures near the Fermi level.

気モーメントが共に増加することなど、深さ分解 XMCD 分光の実験結果 (Fig. 3c, d) を裏付ける結果が得られた [5]。また、理論計算の結果を踏まえると、深さ分解 XMCD 分光で界面近傍 ($\lambda_p \sim 4 \text{ \AA}$) における磁気モーメントの増大 (Fig. 3c, d) が Co と Fe の両方で生じる理由として、本研究で作製した SLG/CFGG ヘテロ構造には Co 終端された界面と FeGeGa 終端された界面が混在する可能性が考えられる。

SLG/CFGG ヘテロ構造における CFGG のスピン偏極状態について、Fig. 4c, d に CFGG の DOS とそのスピン偏極率の界面からの深さ (原子層数) による変化を示す。Co 終端された SLG/CFGG 界面の場合、CFGG のハーフメタル性の根源である少数スピンバンドのエネルギーギャップは、SLG と直に接する原子層 (第 1 層) からより深い原子層 (第 2~4 層) まで全体にわたり維持されている。一方、FeGeGa 終端された界面の場合、少数スピンバンドのギャップは第 1 層、第 2 層では消失しており、第 3 層目から回復する。Co 終端された界面における CFGG のハーフメタリックなバンド構造の維持は、グラフェンへの高スピン偏極電子の注入などスピン流の制御に理想的といえる。FeGeGa 終端された界面の場合でも、ハーフメタリックなバンド構造はスピン拡散長 ($\sim 2 \text{ nm}$) よりも十分に短い距離 ($\sim 3 \text{ \AA}$) で回復することから、本研究の SLG/CFGG ヘテロ構造のように界面の終端構造を制御しない状態であ

っても、グラフェンの優れたスピン輸送性と CFGG の高スピン偏極率に基づくスピン流の効率の制御の実現が期待できる。

5. まとめと今後の展望

単層グラフェン (SLG) と高スピン偏極ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{FeGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ (CFGG) からなる新規ヘテロ構造について、深さ分解 XMCD 分光と第一原理計算による研究を行った。SLG/CFGG ヘテロ構造は、グラフェンと磁性金属が化学的に結合している他のグラフェン/磁性金属ヘテロ構造とは異なり、グラフェンと CFGG はファンデルワールス相互作用により弱く結合していること、それにより SLG/CFGG 界面近傍の CFGG はバルク領域に近い磁性を有し、SLG はディラックコーンなどグラフェンに固有な π バンドの状態が保たれていることを明らかにした。さらに、CFGG はそのハーフメタリックなバンド構造や高スピン偏極率が界面付近まで保たれていることが示された。今回、SLG/CFGG ヘテロ構造の電子、磁気状態に関する研究結果からホイスラー合金のグラフェンスピントロニクスデバイス用の磁性材料としての有用性が初めて明らかになったことで、今後はデバイス応用に関する研究開発が進むことが期待できる。我々の研究プロジェクトでも、現在、グラフェン/ホイスラー合金積層材料を用いた磁気抵抗素子の開発を進めている。

6. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 17H07376, 18K13985 の助成および QST 未来ラボ、萌芽的研究の助成を受けて行った。深さ分解 XMCD 分光は、課題番号 2017G030, 2018P016 により実施した。

引用文献

- [1] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
- [2] H. Dery, P. Dalal, L. Cywiński, and L. J. Sham, Nature **447**, 573 (2007).
- [3] W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, and J. Fabian, Nat. Nanotechnol. **9** 794 (2014).
- [4] S. Li, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **103**, 042405 (2013).
- [5] S. Li, K. V. Larionov, Z. I. Popov, T. Watanabe, K. Amemiya, S. Entani, P. V. Avramov, Y. Sakuraba, H. Naramoto, P. B. Sorokin, and S. Sakai, Adv. Mater. **32**, 1905734 (2020).
- [6] K. Amemiya, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 10477 (2012).
- [7] W. Hua, B. Gao, S. Li, H. Ågren, and Y. Luo, Phys. Rev. B **82**, 155433 (2010).
- [8] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov, and N. Mårtensson, Phys. Rev. B **78**, 073401 (2008).
- [9] A. Dahal and M. Batzill, Nanoscale **6**, 2548 (2014).
- [10] Y. Matsumoto, S. Entani, A. Koide, M. Ohtomo, P. V. Avramov, H. Naramoto, K. Amemiya, T. Fujikawa, and S. Sakai, J. Mater. Chem. C **1** 5533 (2013).
- [11] W. Q. Liu, W. Y. Wang, J. J. Wang, F. Q. Wang, C. Lu, F. Jin, A. Zhang, Q. M. Zhang, G. van der Laan, Y. B. Xu, Q. X. Li, and R. Zhang, Sci. Rep. **5**, 11911 (2015).
- [12] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin, Phys. Rev. B **71**, 075402 (2005).

(原稿受付日：2021 年 3 月 19 日)

著者紹介

李松田 Songtian LI



量子科学技術研究開発機構 主任研究員
〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

e-mail: li.songtian@qst.go.jp

略歴：2012 年信州大学大学院総合工学研究科博士課程修了，博士（学術）取得，2012 年物質・材料研究機構博士研究員，

2017 年量子科学技術研究開発機構博士研究員，2019 年量子科学技術研究開発機構主任研究員。

最近の研究：二次元物質の物性とスピントロニクス素子への応用に関する研究

趣味：スノーボード

境誠司 Seiji SAKAI



量子科学技術研究開発機構

プロジェクトリーダー

〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

e-mail: sakai.seiji@qst.go.jp

略歴：2001 年筑波大学大学院工学研究科博士課程修了，博士（工学）取得，2002

年日本原子力研究所（現、日本原子力研究開発機構）入所，2016 年量子科学技術研究開発機構入所。

最近の研究：二次元物質のスピントロニクス，スピンフォトニクスへの応用に関する研究，量子ビームを用いた物性計測技術の開発

趣味：コーヒーと音楽