

## グラフェン/コバルト接合の電子状態と磁気抵抗効果

圓谷 志郎, 檜本 洋, 境 誠司

(日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター)

Electronic structure and magnetotransport properties of graphene/cobalt junctions

Shiro Entani, Hiroshi Naramoto, Seiji Sakai

(Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency)

近年, グラフェンなどのナノ炭素や有機分子を用いた分子スピントロニクスが注目されている。これらの材料ではスピン-軌道相互作用が小さいこと等により長いスピン拡散長など優れたスピン輸送特性の発現が期待されている。我々はスピン注入過程などに関与する分子やナノ炭素質と磁性金属との界面に注目し, 物性・分光的アプローチにより分子スピントロニクス素子の動作機構を探索している<sup>1)</sup>。グラフェンと磁性金属の界面では, グラフェン/Ni(111)やグラフェン/Co(0001) 界面においてスピンフィルター効果が発現することが理論的に指摘されているが<sup>2)</sup>, グラフェン/磁性金属ヘテロ接合を用いた垂直通電 (CPP) スピンバルブ素子では大きな磁気抵抗効果は実験的には観測されていない<sup>3)</sup>。

本研究では, Co/グラフェン/Co 接合を用いた CPP スピンバルブ素子においてグラフェンの層数による磁気伝導特性の変化を調べた。層数制御したグラフェンは化学気相蒸着法で作製<sup>4)</sup>し, Co 電極間に挿入することで素子を作製した。グラフェン層数の異なる一連の素子において, オーミック接触が形成されるとともに, 室温において正の磁気抵抗が観測された。磁気抵抗比は単層と3層グラフェンを用いた素子でそれぞれ 0.1 - 0.2% および 0.7 - 0.8% であることが分かった。

グラフェン層数によるグラフェン/Co 界面の電子状態の変化を顕微ラマン分光で調べたところ (図), 単層と2層以上のグラフェンでは, 界面における Co との相互作用の様相が異なることが分かった。2層以上のピークシフトは Co からの電荷 (電子) のドーピングにより説明することができる。一方, 単層グラフェンで観察された低波数側への大きなシフトは電荷移動のみでは説明できない強い界面相互作用に由来する<sup>5)</sup>。このことから, 単層グラフェンを用いた素子では, Co 界面における強い相互作用によりグラフェンの電子状態が変調しスピン注入効率が低下したことが考えられる。

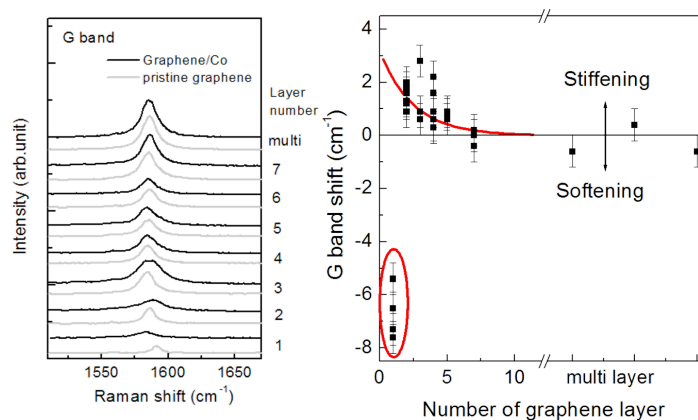


Figure: A pair of G band Raman spectra obtained from the graphene/Co heterostructure and pristine graphene with different graphene layers number (left). Graphene layers number dependences of the Raman G band shifts by Co depositions (right).

### 参考文献

- 1) S. Sakai et al., Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 242104. Y. Matsumoto et al., Chem. Phys. Lett. 470 (2009) 244.
- 2) Karpan et al., Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 176602.
- 3) T. M. G. Mohiuddin et al., IEEE Trans. Magn. 33 (2008) 2624. M. Z. Iqbal et al., Nano Res. 6 (2013) 373.
- 4) S. Entani et al., J. Appl. Phys. 111 (2012) 064324.
- 5) S. Entani et al., J. Phys. Chem. C 114 (2010) 20042.

# グラフェンナノリボンにおけるエッジ状態を介した伝導の水素付加による影響

犬塚恒平, 本多周太, 佐野伸行  
(筑波大・電物)

Effect of Hydrogenation on Spin Transports via the Edge States in Graphene Nano-Ribbon

Kouhei Inuzuka, Syuta Honda, and Nobuyuki Sano  
(Univ. Tsukuba)

## はじめに

グラフェンは数 $\mu\text{m}$ 以上の非常に長いスピン緩和長を持つことが実験的に確認されており、スピン伝導素子への利用が提案されている。また、グラフェンのエッジにはスピン分極したエッジ状態に起因する磁性が現れるという結果が計算により報告されている<sup>1)</sup>。伝導方向にジグザグエッジを持つ幅の狭いグラフェンナノリボン(GNR)ではスピン分極した $\sigma$ 軌道の少数スピンのエッジ状態( $\text{ES}\sigma$ )がフェルミエネルギー近傍に形成される。片方のエッジのみ水素化された GNR においては、 $\text{ES}\sigma$ を介した伝導を利用することで大きくスピン偏極した伝導を得られた。しかし、ジグザグエッジが水素化されることにより  $\text{ES}\sigma$ は消滅する。部分的に水素化された場合、 $\text{ES}\sigma$ が存在する領域と消滅した領域が混在する。ただし一部でも水素が付加されていない領域があれば、 $\text{ES}\sigma$ を介した電気伝導は起こりうる。そこで、本研究では、微視的理論を用いた伝導計算により、水素付加が  $\text{ES}\sigma$ を介した伝導にどのように影響を与えるかを調べる。

## 計算方法

グラフェンと正方格子の金属リード接合を用いる。グラフェンの幅は 8 chains, 伝導方向の長さ( $L$ )は 50.5 chains であり、金属リードは半無限平面である。グラフェンは伝導方向にジグザグエッジを持っており、アームチェアエッジで金属リードと接合する。また、向かい合ったジグザグエッジのうち片側を完全に水素化し、もう片方をランダムに水素化した場合、部分的に水素化した場合(Fig1)を考慮する。電子状態、電気伝導の計算にはタイトバインディングモデル、線形応答理論に基づく久保公式を用いる<sup>2)</sup>。

## 計算結果

ランダムに水素化した構造においては、 $\text{ES}\sigma$ のコンダクタンス  $\Gamma\sigma$ のサンプル平均は水素付加の量に対し指数関数的に減衰した。また、水素が Fig.1(a)のように中心から連続で  $N_H$ 個付加された場合(I)は、水素付加に対して  $\Gamma\sigma$ は急峻に減衰した(Fig.2 実線)。Fig.2(b)のように  $N_H$ 個の水素付加と一つ空きが連続的になっている構造(II)における  $\Gamma\sigma$ は  $\Gamma\sigma$ と近い値となった(Fig.2 破線)。つまり、水素が多く付加した場合においても  $\sigma$ 軌道のエッジ状態を介した伝導が起こることが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) N. Ota: J. Mag. Soc. Jpn., **37**, 3 (2013).
- 2) Yamamura, et., al.: J. Mag. Soc. Jpn., **34**, 34 (2010).

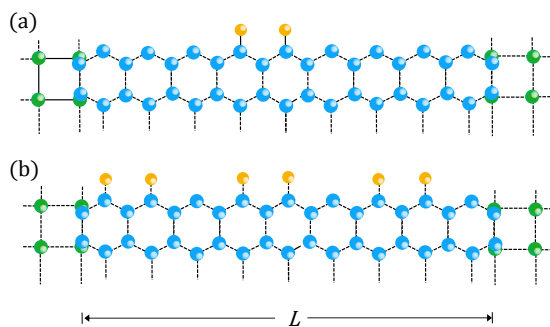


Fig. 1 Structure of one-edge-side of the metal/GNR/metal junction for (a) hydrogenated type I and (b) type II with  $N_H=2$  and  $L=9.5$  chains.

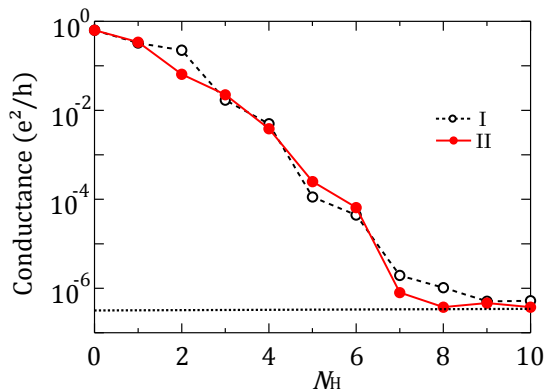


Fig. 2 conductance via  $\text{Es}\sigma$  of the junction with  $L=50.5$  chain. Dotted line is the conductance of the junction with all-hydrogenated GNR.

# MBEによる ZnTe/ZnMnTe エピタキシャル膜の発光条件の検討

今村正明、藤村優貴  
(福岡工大)

Luminescence conditions for ZnTe/ZnMnTe films grown on sapphire substrates by MBE  
Masaaki Imamura, Yuuki Fujimura  
(Fukuoka Institute of Technology)

## はじめに

直接遷移型の II-VI 化合物半導体は発光を示すことが知られている。図 1 に II-VI 化合物半導体 CdTe、ZnTe、ZnSe、ZnS の室温での禁制帯エネルギーの II 族置換磁性元素 Mn 濃度依存性を示す。ZnTe のバンドエネルギーは 2.28eV ( $\lambda = 544 \text{ nm}$ ) であり、緑色 LD の発光波長 532 nm (2.33 eV) に非常に近い。われわれは ZnTe/ZnMnTe をサファイア基板 C 面で MBE により作成した単結晶膜の発光を調べることにした。最終的な目標はその超格子膜の発光と磁性半導体膜の発光が磁界 (Zeeman 効果) と関係するかを実験的に調べることであるが、まず ZnTe および ZnMnTe 単層膜の発光条件を把握する必要があり、基礎的実験を積み上げていくことにした。

## 実験方法

ZnTe/ZnMnTe 膜は MBE 装置により基板温度 300°C、ZnTe セル温度 470°C、MnTe セル温度 670-690°C で、8 時間蒸発させて約 2  $\mu\text{m}$  の膜を作成した。蒸着速度は約 1  $\text{\AA}/\text{s}$  である。発光スペクトル測定装置は Vortran の 405nm、100mW LD 光源、波長駆動可能な Jobin Yvon H-20 モノクロメータと浜松ホトニクス の PMT により構成した。モノクロメータ入射側に 450nm のロングパス・フィルタを使って 405nm LD 光を遮光している。

## 実験結果

図 2(a) に参照試料 ZnTe バルク単結晶板の XRD による回折スペクトルを示す。試料厚は 0.3mm である。2  $\theta = 25.2$  度に強い (111) 回折スペクトルを観測した。図 (b) はサファイア基板 C 面に成長させた ZnTe 膜であるが同じように (111) 面の強いスペクトルを観測した。発光は図 3(a) と (b) に示すように、バルクでは室温でも強い発光が観測できるが、薄膜試料では明確なスペクトルは観測できていない。膜の RHEED パターンは図 4 に示すようにハローに近いものであったことから、XRD パターンと併せて、膜は柱状結晶の多結晶と推察される。今後、サファイア面の仕上げ研磨をさらに行い、熱リン酸による基板表面研磨ひずみ除去を行うなど、表面処理を充分に行って、バルク単結晶試料と同程度の結晶性を有する ZnTe/ZnMnTe 膜を得たい。

発光スペクトル測定について及び ZnTe 単結晶板の提供を頂いた石川高専の瀬戸悟教授に感謝します。

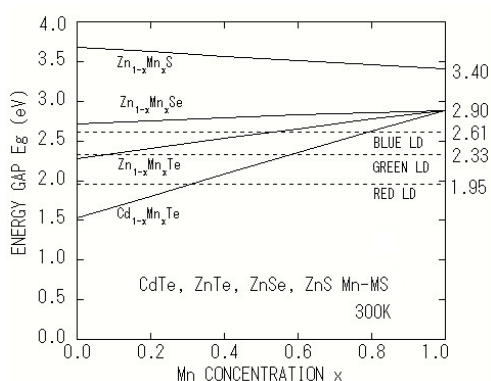


Fig. 1. Mn concentration dependence of  $E_g$

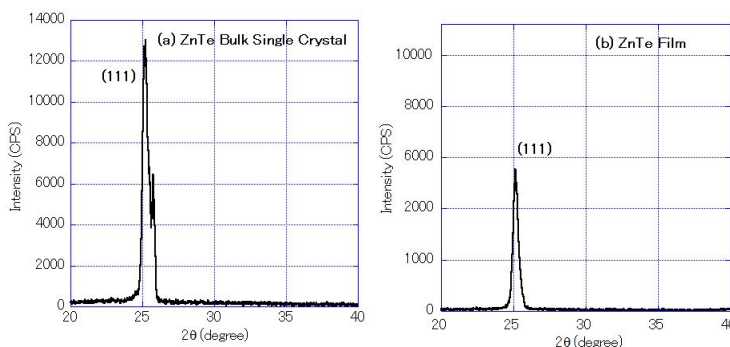


Fig. 2. X-ray diffraction spectra

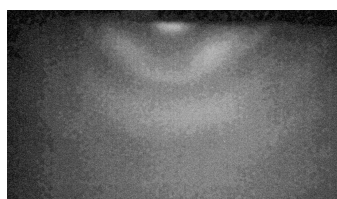
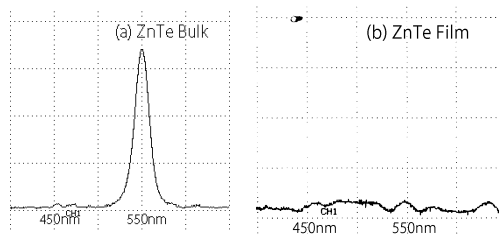


Fig. 4. RHEED pattern.

Fig. 5. Photo-luminescence.



反応性スパッタ法で作製した  $Mn_4N$  薄膜の磁気特性 ~窒素量依存性~

鹿原 和樹, 角田 匡清  
(東北大学)

Magnetic properties of  $Mn_4N$  films fabricated by reactive sputtering method ~dependence of N content~

Kazuki Kabara and Masakiyo Tsunoda  
(Tohoku Univ.)

## はじめに

垂直磁気異方性(PMA)を有する磁性薄膜の用途は数多く挙げられる。その中で低飽和磁化を有する材料は、低反転磁界分布を有する HDD 用垂直磁気記録媒体材料[1]、低磁化反転電流密度のスピ注入書込型ランダムアクセスメモリ素子材料として期待されている。フェリ磁性で低飽和磁化を有する  $Mn_4N$  薄膜が PMA を示すことが知られ [2][3]、分子線エピタキシー法により作製した試料では  $2.2 \times 10^6 \text{erg/cc}$  の PMA が近年報告されている[4]。  $Mn_4N$  は fcc Mn の体心位置に窒素が侵入した構造を持つことから、窒素が  $Mn_4N$  薄膜の磁気特性に果たす影響を明らかにすることを目的に、  $Mn_4N$  薄膜の作製時窒素流量比依存性について検討を行った。

## 実験方法

MgO 単結晶基板上に 100 nm の Mn-N を作製した。Mn-N 薄膜は、Mn ターゲットを用いて Ar+0-14% $N_2$  の混合ガスによる反応性マグネトロンスパッタ法で形成し、堆積直後に成膜装置内で赤外線加熱処理を施した。また、試料冷却後、酸化防止層として Ta 薄膜を 2 nm 堆積させた。作製した薄膜の結晶構造を X 線回折法(XRD)で、磁気特性を振動試料型磁力計および磁気トルク計を用いて測定した。

## 実験結果

Fig.1 に窒素流量比を変化させた  $Mn_4N$  薄膜の in-plane XRD プロファイルを示す。全ての窒素流量比において  $Mn_4N$  の(200),(220)の回折線が観測された。また、MgO 基板と  $Mn_4N$  薄膜の間に Mg O[200](002)  $\parallel$   $Mn_4N$ [200](002)のエピタキシャル関係があることが確認できる。さらに  $Mn_4N$  の規則線である(100),(110)回折線が確認できることから良質な  $Mn_4N$  薄膜ができています。しかしながら、窒素流量比 2%において  $\alpha, \beta$ -Mn、14%において  $Mn_3N_2$  の回折線が観測されたことから、 $Mn_4N$  単相を得るためには窒素流量比の制御が重要であることが分かった。

Fig.2 に磁気特性の窒素流量比依存性を示す。上部には構造解析から得られた薄膜中の結晶相に関する情報を付記している。窒素流量比 8%において飽和磁化(110emu/cc)、垂直磁気異方性エネルギー( $9 \times 10^5 \text{erg/cc}$ )共に最大値を示している。窒素流量比を 8% $\rightarrow$ 5%へと小さくすると、 $Mn_4N$  単相にも関わらず飽和磁化、垂直磁気異方性エネルギーどちらも急激に減少している。XRD による構造解析の結果からは、窒素流量比の低下に伴って体心位置の窒素が欠損していることが示唆された。すなわち窒素が欠損した単位胞近傍では、フェリ磁性配列した Mn の磁気モーメントが反強磁性配列に変化したために飽和磁化および PMA が減少したものと考えられる。

## 参考文献

- 1) H.Nemoto, *et al.*, J. Magn. Mag. Mater. **320** (2008) 3144-3150.
- 2) K. Ching *et al.*, Appl. Surf. Sci. **92** (1996) 471.
- 3) S. Nakagawa *et al.*, J. Magn. Mag. Mater. **140-144** (1995) 715-716.
- 4) Y. Yasutomi *et al.*, J. Appl. Phys. **115** (2014) 17A935

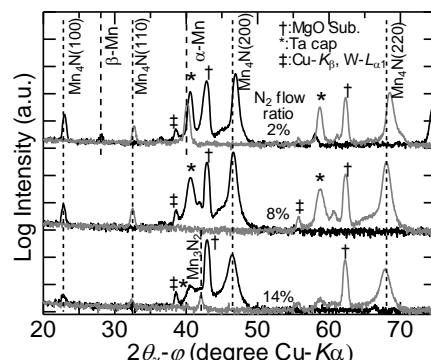


Fig.1. In-plane XRD profile of  $Mn_4N$  films. The scattering factor ( $Q$ ) was set along MgO[200](black line) and MgO[220](gray line).

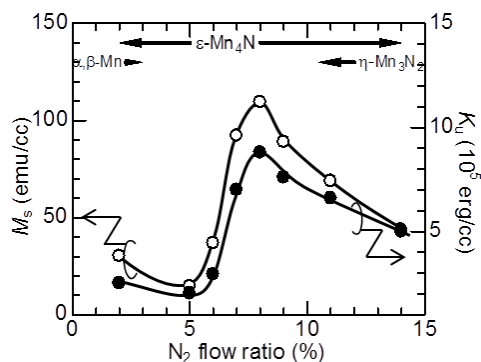


Fig.2. Magnetic property of  $Mn_4N$  films as a function of  $N_2$  flow ratio.