

令和4年3月2日

報道機関 各位

東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センター
東北大学電気通信研究所
高エネルギー加速器研究機構
神戸大学
東京工業大学
早稲田大学
パリ・サクレ大学
フランス国立科学研究センター

**ファンデルワールス力による
“つよく”・“しなやか”な新しい結合
-強磁性トンネル接合素子の構成材料として
グラフェン二次元物質/規則合金の異種結晶界面に期待-**

【発表のポイント】

- ファンデルワールス力により、異なる結晶界面を“つよく”・“しなやか”に結合できることを発見
- グラフェン/FePd 規則合金の異なる結晶界面の原子位置を理論と実験により正確に決定
- グラフェン/FePd 規則合金の異なる結晶界面に**垂直磁気異方性**が誘起されることを発見
- 超高密度(X nm 世代)MRAM の記録層への応用に期待

【概要】

情報機器でのエネルギー消費増大問題を解決するために、計算機用の高性能な不揮発性磁気メモリ(MRAM)*1の開発が求められています。東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センターの永沼博准教授をリーダーとして、東北大学電気通信研究所、高エネルギー加速器研究機構、神戸大学、東京工業大学、早稲田大学、パリ・サクレ大学、フランス国立研究センターの国内 6 機関・国外 2 機関は、それぞれが得

意とする専門分野で学際的に協働することにより、六方晶系の二次元物質^{*2}(グラフェン)と正方晶系の規則合金^{*3}($L1_0$ -FePd)の結晶系の異なる界面(異種結晶界面)を、ファンデルワールス力^{*4}により”しなやか”に結合させ、かつ界面電子密度の増加により”つよい”混成軌道を誘起させることに成功しました。また、深さ分解X線磁気円二色性(XMCD)^{*5}装置を用いて界面付近の磁気状態を調べ、界面垂直磁気異方性^{*6}が出現していることを明らかにしました。さらに、直接観察実験と理論計算の両方からグラフェン/ $L1_0$ -FePdの異種結晶界面の原子位置を正確に決定することに成功しました。本研究により、界面磁気異方性と $L1_0$ -FePdのもつ高い結晶磁気異方性の両方を利用する道筋が示され、X nm 世代^{*7}のMRAM用の微小な強磁性トンネル接合(MTJ)素子^{*8}への利用が期待されます。

本研究成果は、米国化学学会発行の科学誌 ACS Nano の2022年2月28日(米国東部標準時 EST)にオンライン掲載されました。

【問い合わせ先】

◆研究内容に関して

東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センター
研究開発部門 准教授 永沼博

TEL:022-796-3419

E-mail:naganuma@cies.tohoku.ac.jp

◆その他の事項について

東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センター
支援室長 高橋嘉典

TEL:022-796-3410

FAX:022-796-3432

E-mail:support-office@cies.tohoku.ac.jp

【背景】

年々増大する情報機器でのエネルギー問題を解決するためには、計算機に用いられている揮発性メモリを不揮発性磁気メモリ(MRAM)に代替していくことが重要となります。現在の MRAM に用いられている強磁性トンネル接合(MTJ)素子は、CoFeB/MgO の界面垂直磁気異方性を利用しています。界面磁気異方性を増大させるために多重界面構造とすることにより 1 X nm 世代に適合した MRAM の研究開発が進められました。次の X nm 世代の MRAM 用の MTJ 素子の実現を目指して、形状磁気異方性の利用、多重界面などが検討されています。そのような状況のなか、X nm 世代に向けた新たな材料の選択肢として高結晶磁気異方性^{*3}を有する $L1_0$ 規則合金も注目されています。しかし、FePt, FePd, CoPt, MnGa などの $L1_0$ 規則合金と MgO トンネル障壁は結晶格子の大きさが約 10%も異なるため、界面構造が乱れて高品質な MTJ 素子を作製することができません。この問題を解決する方法として、本研究では二次元物質の間に生じるファンデルワールス力に着目しました。

二次元物質はファンデルワールス力により金属と緩やかに結合するため、強い化学結合による格子不整合の影響を回避して、平滑な界面を形成する可能性が期待できます。また、二次元物質であるグラフェン、*h*-BN などはスピン依存トンネル伝導により理論的に 1,000%近いトンネル磁気抵抗(TMR)変化率^{*9}が予測されています。さらに、MgO トンネル障壁に比べて接合抵抗を低く抑えることができるとも報告されています。これらの二次元物質の特徴は X nm 世代の MTJ 素子に求められる要求の多くを満たしています。そこで本研究では、代表的な二次元物質であるグラフェンをトンネル障壁材料とし、 $L1_0$ -FePd 規則合金を記録層とする新しい MTJ 素子の研究に着手しました。量産化プロセスを念頭に製膜し、一貫した真空プロセスを選択しました。以上の背景を踏まえ、グラフェン/ $L1_0$ -FePd の MRAM への有用性を明らかにするために、本研究では、以下の 3 つの項目について調べました。

- (1) ファンデルワールス力で結合したグラフェンと規則合金界面は平滑であるか？
- (2) 界面垂直磁気異方性は誘起されるか？
- (3) 結晶系の異なる界面(異種結晶界面)の原子位置はどのようになっているのか？また、その原子位置関係はエネルギー的に安定しているのか？

全てを理解するためには界面に特化した専門的な評価・解析が必要になるため、異なる機関の共同研究者が一丸となり課題に取り組みました。

【研究内容】

結晶方位の揃った $L1_0$ -FePd膜を SrTiO₃ 単結晶基板上に製膜しました。その後、グラフェンを成長させることにより、グラフェン/ $L1_0$ -FePd を作製しました。グラフェンはハニカム構造の六方晶、 $L1_0$ -FePd は正方晶の結晶系であり、グラフェン/ $L1_0$ -FePd は異種結晶系により界面が形成されています(ここでは、**異種結晶界面**と呼びます)。この異種結晶界面の界面構造を調べるために、原子間力顕微鏡、X 線反射率、走査型透過

電子顕微鏡を用い、界面の磁性状態を調べるために深さ分解 X-ray Magnetic Circular Dichroism(XMCD)^{*5}を用いました。さらに、異種結晶界面の原子位置は第一原理計算をもとに走査型透過電子顕微鏡像のシミュレーションを行い、実験で得られた像と比較することにより決定しました。

1) ファンデルワールス力で結合したグラフェンと規則合金界面は平滑であるか？

原子間力顕微鏡観察により $L1_0$ -FePd 表面は平坦となっていることが確認され、その後に製膜されたグラフェンとの界面は X 線反射率により平坦な界面であることが明らかとなりました。また、走査型透過電子顕微鏡による直接観察法により $L1_0$ -FePd の表面、および $L1_0$ -FePd とグラフェンの界面が平坦になっていることが確認されました(図 1(a))。これらの結果から、六方晶グラフェン/正方晶 $L1_0$ -FePd の異種結晶界面のように、結晶系が異なることに起因する大きな格子ミスフィットが存在しているにもかかわらず、ファンデルワールス力による結合は界面構造を乱さないことを明らかにしました。

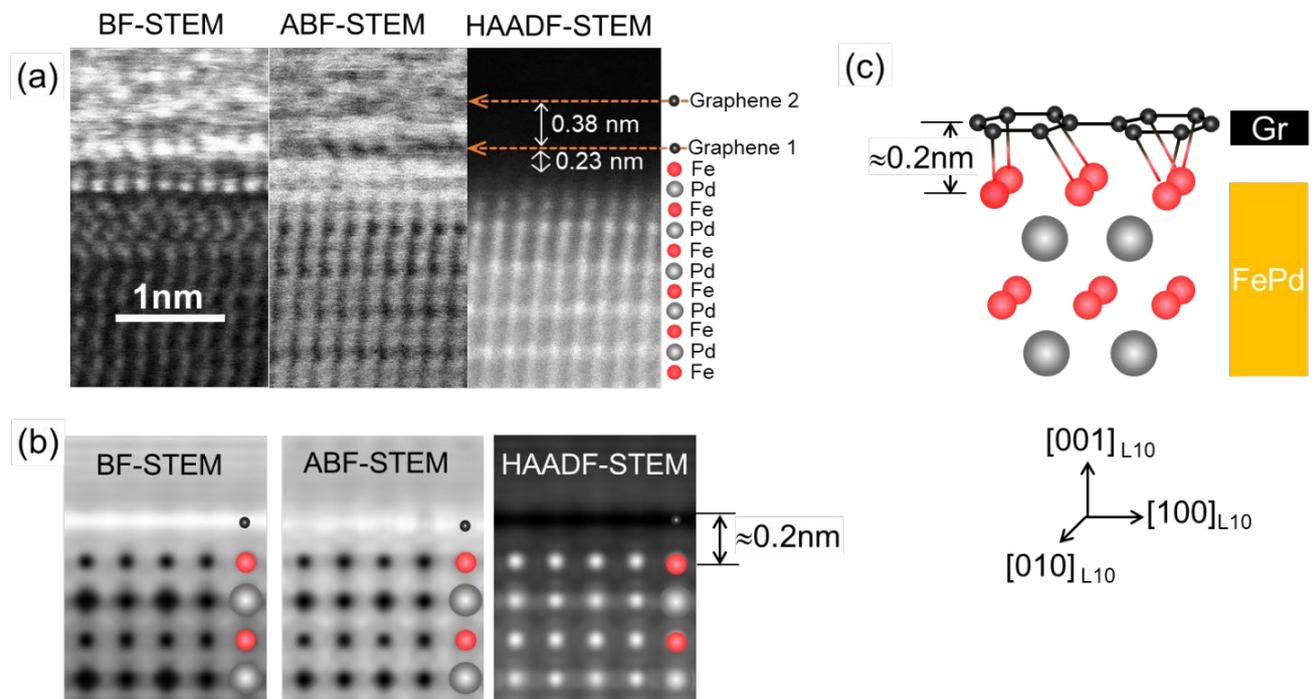


図 1 (a)走査型透過電子顕微鏡像(BF、ABF および HAADF-STEM 像)を用いてグラフェン/FePd の軽元素であるカーボンと重い元素である Fe と Pd を同時に観察した。(b) 第一原理計算から最もエネルギー的に安定な原子位置をもとにして STEM 像をシミュレーターにより再現した。(c) 第一原理計算から算出された FePd とグラフェンのカーボンとの原子位置関係の概念図

2) 界面垂直磁気異方性は誘起されるか？

図 2(a)に示すように、円偏光した軟 X 線を用いて深さ分解 XMCD により表面からの検出深さをおよそ 0.25 nm から 2.5 nm まで変えて、磁気特性の深さ方向の変化を

調べました。磁場は垂直方向および面内方向から 30° 傾けることにより垂直方向の磁気異方性について評価しました。深さ分解 XMCD は KEK フォトンファクトリー BL-16 のビームラインを利用しました。図 2(b)に検出深さを変えて測定した XMCD スペクトルを示します。図 2(c)に界面付近、図 2(d)に内部層の偏光 X 線による吸収(XAS)スペクトルおよびその差分である XMCD スペクトルを示します。

図 2(c),2(d)の XMCD スペクトルおよび 30° に傾けた XMCD スペクトルをスペクトル面積により解析しました。磁気モーメントはスピンモーメントと軌道モーメントに大きく分けて議論することができます。界面付近に注目すると、スピンモーメントに比べて軌道磁気モーメントが垂直方向に異方性を有していました。この結果から、異方的な軌道磁気モーメントを起源として界面垂直磁気異方性^{*6} が誘起されていることがわかりました。従って、異種結晶界面において界面垂直磁気異方性は存在していることが明らかとなりました。以上のことから、グラフェン/FePd は FePd の結晶構造に由来する垂直結晶磁気異方性に加えて、界面垂直磁気異方性も付与されており、記録情報の高い安定性が期待できることがわかりました。

深さ分解 X 線吸収(XAS)測定からグラフェン/ L_{10} -FePd の FePd 層の酸化は一切、観測されませんでした。試料は大気中で 1 年以上の期間、保管していたため、グラフェンが強力な耐酸化キャップ層として機能していることが示されました。これは、軟 X 線のように検出深度の浅い手法で試料の表面を観察する際のキャップ層としてグラフェンが有用であることを示唆しています。

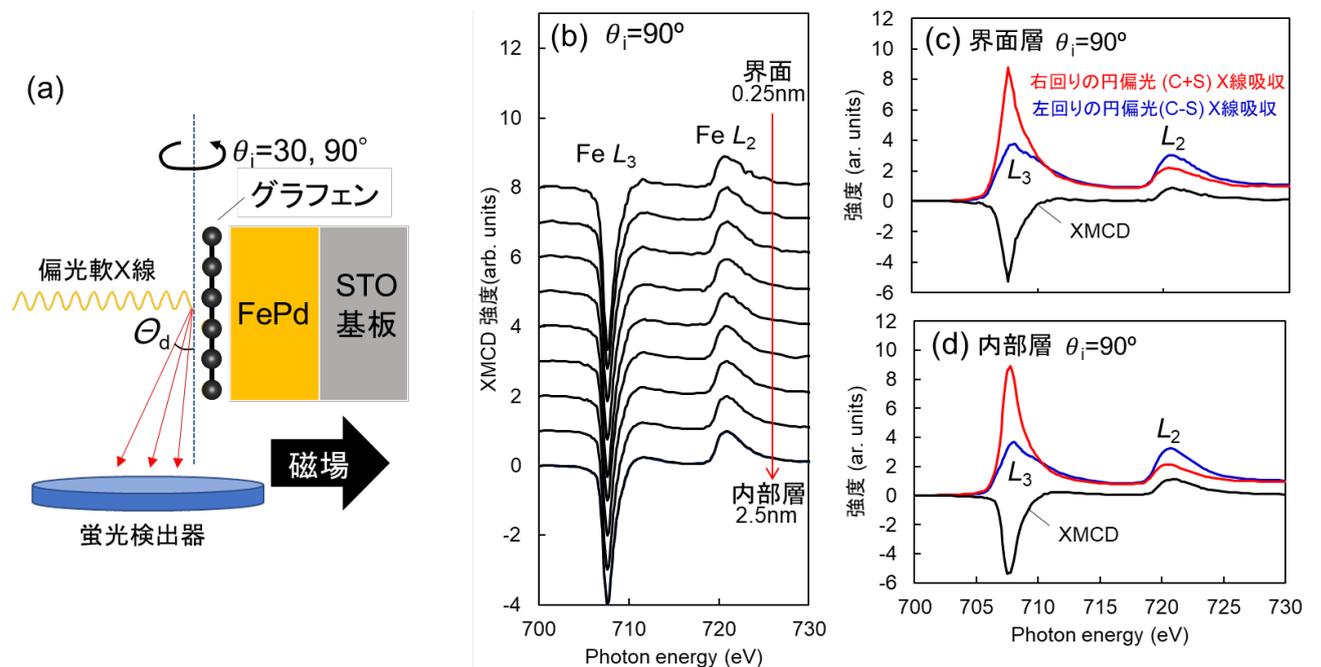


図 2 (a)偏光した軟 X 線を用いた深さ分解 XMCD の測定セットアップの模式図。(b) 検出深さを 0.25 nm から 2.5 nm まで変えた XMCD スペクトル (c) 界面 (d) 内部層の右回りと左回りの円偏光による XAS スペクトルと、その差分である XMCD スペクトル

3) 結晶系の異なる界面(異種結晶界面)の原子位置はどのようになっているのか? また、その原子位置関係は安定か?

グラフェンは六方晶系、 $L1_0$ -FePd は正方晶系であるためグラフェン/ $L1_0$ -FePd は異種結晶界面です。異種結晶界面による大きな格子ミスフィットのある界面原子位置を調べるためには、はじめに、第一原理計算を用いてファンデルワールス力による界面が最もエネルギー的に安定になる方位を調べる必要があります。図 1(c)に示すように、**グラフェンのアームチェア^{*10}が FePd の面内格子の辺と平行になる原子位置関係が最もエネルギー的に安定であることがわかりました。**また、そのときのグラフェンのハニカム構造は維持されていますが、僅かではあるものの正方晶の FePd の原子位置の影響を受けて歪んでいることがわかりました。

実際に作製したグラフェン/ $L1_0$ -FePd の相対的な配置がどうなっているかを調べるために、第一原理計算から得られた原子位置をもとに STEM 像シミュレーションを行いました。図 1(b)に計算した STEM シミュレーション像を示します。グラフェンの面内方向のコントラストの明暗を調べました。その結果、実際の STEM 実験像とシミュレーションにより計算した STEM 像が、良い一致を示していることがわかりました。このことは、第一原理計算により予測した界面の原子位置関係が実際の界面において実現していることを意味します。つまり、 $L1_0$ -FePd 上のグラフェンはファンデルワールス力のエネルギーが最も安定化する原子位置関係になることが明らかとなりました。グラフェンは僅かに歪みながらもファンデルワールス力により”しなやか”に結合していることがわかりました。

グラフェンと $L1_0$ -FePd の層間距離を調べたところ、第一原理計算および STEM 観察の両方でおおよそ 0.2 nm となっていることがわかりました。また、STEM 観察像ではグラフェンの第一層と第二層の層間距離は 0.38 nm であり、グラファイトの層間距離とほぼ一致していました。グラフェンと $L1_0$ -FePd の層間距離が短くなっていることはファンデルワールス力のなかでも混成軌道により”つよい”結合となる Chemisorption タイプの結合^{*4}であることがわかります。X 線反射率においても界面での電子密度が高くなっていることが判明しており、**界面垂直磁気異方性の起源は層間距離の短縮により電子密度の増大および混成軌道が強化されたためと考えられます。**以上のような、多岐の方法により微視的な構造解析を行い、界面磁性を説明する試みは少なく、学術的な価値の高い成果となります。

最後に、MRAM への応用の可能性を検討するために、磁化の微視的な挙動を計算するマイクロマグネティクスシミュレーションをおこない、グラフェン/ $L1_0$ -FePd の記録情報の熱安定性を調べました。その結果、**X nm 世代においても 10 年間、記録情報を保持できるほど十分な垂直磁気異方性であることがわかりました。**これは、グラフェン/ $L1_0$ -FePd の界面磁気異方性と $L1_0$ -FePd の高い結晶磁気異方性の相乗効果によります。グラフェン/FePd の異種結晶界面を利用した微小ドットは X nm 世代を狙った MTJ 素子の記録層の 1 つの候補として有望であることが示唆されました。

【将来の展望】

本研究により、二次元物質である六方晶系グラフェンと正方晶系規則合金を組み合わせたハイブリッドMTJ素子がX nm世代において有望であることがわかりました。本研究は二層構造なので、実際のMTJ素子構造としたときの特性を調べていく必要があります。現在、日仏共同研究を主軸に国内とも綿密に連携を取りながら、研究を遂行しています。また、グラフェンで見たファンデルワールス力の”しなやか”でありながら”強固”な性質は他の二次元物質にも現れるので、*h*-BN、WS₂などの多彩な物性と正方晶系の高機能金属、酸化物などの異種結晶界面をファンデルワールス力で繋ぐことにより、新しいデバイスへの発展が期待されます。

【研究経緯】

本研究は、東北大学、高エネルギー加速器研究機構、神戸大学、東京工業大学、早稲田大学、パリ-サクレ大学、フランス国立科学研究センターとの共同研究の成果です。また、東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センターおよび神戸大学は日本学術振興会研究拠点形成事業(Core-to-Core Program, 課題番号JPJSCCA20160005, 課題名「半導体集積デバイス向け二次元電子・スピン材料研究拠点」研究代表/コーディネーター 遠藤哲郎)の支援を受け、日英仏の3国間の共同研究のもと二次元材料のトンネル障壁への応用について検討してきました。また、本研究は指定国立大学東北大学のクロスアポイントメント制度による東北大学とパリ-サクレ大学(Pierre Seneor教授)、フランス国立科学研究センター(Bruno Dlubak研究員)の共同研究成果でもあります。東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センターおよび東北大学先端スピントロニクス研究開発センターの支援を受けています。このような支援により、試料作製は東北大学とパリ-サクレ大学、フランス国立科学研究センターの協働により遂行しました。また、界面磁性を高エネルギー加速器研究機構のS型課題(課題番号 2019S2-003)によりフォトンファクトリー、BL-16ビームラインを用いて評価しました。界面構造をナノテクプラットフォームの支援(課題番号A-20-TU-0063)により走査型透過電子顕微鏡を用いて東北大学内において評価しました。界面の平均的な構造を共同利用研究(課題番号73)によりX線反射率法を用いて東京工業大学で測定・評価し、その解析をブルカージャパンの支援により行いました。界面の理論計算は神戸大学、東北大学電気通信研究所および早稲田大学の協働により行われました。このように、本研究は多数の機関の共同研究の結果を集約した成果です。

【論文題目】

題目: Unveiling a Chemisorbed Crystallographically Heterogeneous Graphene/*L*₁₀-FePd Interface with a Robust and Perpendicular Orbital Moment

著者: Hiroshi Naganuma(責任著者), Masahiko Nishijima, Hayato Adachi, Mitsuharu Uemoto, Hikari Shinya, Shintaro Yasui, Hitoshi Morioka, Akihiko Hirata, Florian Godel, Marie-Blandine Martin, Bruno Dlubak, Pierre Seneor, Kenta

Amemiya

掲載誌: ACS Nano

DOI: 10.1021/acsnano.1c09843

【用語説明】

*1 不揮発性磁気メモリ(MRAM)

データの保存に不揮発性である磁化状態を利用しており、電荷状態でデータを保存するDRAMおよびSRAMなどの揮発性メモリの代替により、消費電力を低減することができることから次世代メモリとして注目されている。DRAMおよびSRAMはメモリセル(データ読み書きの最小単位)に電荷を蓄積することでデータを記録しており、蓄積電荷が減少するため定期的に電荷を補充する必要がある。これは不揮発性磁気メモリのMRAMとは記録原理が異なることを意味する。MRAMはメモリセルに、2つの磁性体層の間に絶縁体層を挟み込んだ*8で説明する強磁性磁気トンネル接合(MTJ)という構造をもつ素子を用いる。磁性体の磁化方向(N極とS極)が2層ともそろっている状態が「0」、不ぞろいな状態が「1」をあらわす。

*2 二次元物質 (材料)

二次元の面内方向の結合が強く、面直方向にはファンデルワールス力による弱い結合により貼り合わされている物質のこと。二次元材料としてはグラファイトの1層だけ剥がしたグラフェンに関わる研究が多く行われてきたが、近年、*h*-BN, WS₂など多くの二次元物質の研究が展開されている。

*3 規則合金、結晶磁気異方性

規則合金とは構成する複数の金属原子の配列が規則的な材料である。例えばFePdはFe層とPd層が層状構造となっている。この構造をL1₀規則構造という。また、層状方向に対して強い結晶磁気異方性を有するため、微小サイズとなっても熱擾乱が起りにくい特徴がある。

*4 ファンデルワールス力

原子間に働く分子間力のこと。二次元物質と金属材料の間では、原子位置関係・結晶対称性などによりPhysisorptionタイプとChemisorptionタイプの2種類の結合が生じるとされている。Physisorptionタイプの吸着のときの原子間力はChemisorptionタイプの吸着のときの原子間力に比べて弱く、従って層間距離が長くなることがわかってきた。

*5 深さ分解X線磁気円二色性(XMCD)

X線磁気円二色性(X-ray Magnetic Circular Dichroism: XMCD)とはX線の吸収分光法のひとつである。磁性体の試料に円偏光させたX線を照射したときに、吸収スペクトルが試料の磁化方向と円偏光の方向に依存して異なる現象を用いている。XMCD

を応用した軟X線領域の深さ分解XMCD法は、磁性薄膜の磁気状態の深さ方向の分布を、ナノメートルを超える分解能にて元素選択的に観察することができる。

***6 界面垂直磁気異方性**

異種材料などが界面を形成した場合、その界面において磁気異方性が垂直方向に形成される。界面磁気異方性の発生メカニズムは結晶磁気異方性と似ている場合(軌道の重なりなど)もあるが、異種界面に生じる磁気異方性を結晶磁気異方性と分けて、界面磁気異方性として説明することが多い。

***7 1X nm世代、X nm世代**

*8で説明する強磁性トンネル接合(MTJ)素子の接合直径のことである。この接合直径を小さくすることで不揮発性磁気メモリ(MRAM)の集積度を高めることができる。現在は1X nm世代の研究開発が盛んに行われており、X nm世代の基礎研究が次々に報告されている。X nm世代では形状磁気異方性の利用、界面数を増やすなどが提案されている。

***8 強磁性トンネル接合(MTJ)素子**

強磁性/トンネル障壁層/強磁性の3層が基本構造で、1つの強磁性層を記録層、もう1つの強磁性層を固定層として磁化状態を記録する不揮発性磁気メモリへ応用されている。現在のMTJ素子のトンネル障壁層にはMgO材料が用いられている。本研究ではグラフェンに代替することを目的として研究が行われた。(磁化方向の書き換えは*1を、読み出しは*9を参照のこと)

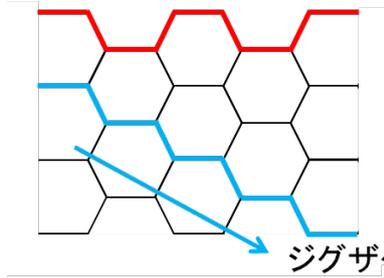
***9 トンネル磁気抵抗(TMR)変化率**

強磁性トンネル接合(MTJ)素子の2つの強磁性層の磁化が平行のときスピン偏極電子の透過率は高く、反平行のとき透過率は低くなる効果である。磁化の相対角度に応じてMTJ素子の抵抗が変化することから、不揮発性磁気メモリ(MRAM)の読み出しの原理となっている。一般に、磁化の平行・反平行時の電気抵抗を用いてTMR変化率を算出し、TMR変化率が高いとデジタル信号における”0”と”1”の判別が明瞭となる。また磁化反転効率が高くなることからMRAMにおいて重要なパラメーターとなっている。理論計算によるとグラフェンは1,000%のTMR変化率が予想されている。

***10 アームチェア**

グラフェンの二次元面内の方向をあらわす方法としてアームチェアとジグザグがある。下図の赤線に沿った方向がアームチェアの向きとなる。

アームチェア



ジグザグ