

# $L1_0$ -FePd/グラフェン界面の Chemisorption 型ファンデルワールス結合による堅牢な界面垂直磁気異方性の発現

永沼 博

東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センター 〒980-8572 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉468-1

東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター, 先端スピントロニクス研究開発センター

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

## 要旨

六方晶系グラフェンをトンネル障壁層, 正方晶系  $L1_0$ -FePd 合金を垂直磁化記録層とした異種結晶界面を有する強磁性トンネル接合素子を次世代のシングルナノメーター世代の高記録密度の不揮発性磁気メモリへの応用に向けて, 本研究では,  $L1_0$ -FePd/グラフェン異種界面を作製し, 界面構造および界面磁気特性について評価した。 $L1_0$ -FePd 層は r.f. スパッタリング法により SrTiO<sub>3</sub> 基板上にエピタキシャル成長させ, グラフェン層は化学気相成長 (Chemical vapor deposition: CVD) 法により  $L1_0$ -FePd 上に成長させた。 $L1_0$ -FePd/グラフェン異種界面の界面磁性を, 高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリ BL-16において, 深さ分解 X 線磁気円二色性 (X-ray magnetic circular dichroism: XMCD) により評価した。深さ分解 XMCD 測定から,  $L1_0$ -FePd の Fe は垂直方向に強い界面軌道磁気モーメントを発現していることがわかった。 $L1_0$ -FePd/グラフェン異種結晶界面の界面原子構造を断面走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM) 観察により調べた。断面 STEM 観察像から, グラフェンと  $L1_0$ -FePd 層間距離は 0.2 nm であり, グラファイトの層間距離 (0.38 nm) に比べて短縮されていた。この層間距離の短縮により, 界面の電子密度が増大し, 強い混成軌道を有する Chemisorption 型のファンデルワールス力となり,  $L1_0$ -FePd/グラフェンに界面垂直磁気異方性が誘起されたと考えられる。界面垂直磁気異方性と  $L1_0$ -FePd の一軸の強い結晶磁気異方性の相乗効果は, 記録情報の保持特性を向上させる。さらに, グラフェンの垂直方向の低抵抗トンネル伝導は CMOS の負荷を低減させる。このような諸物性は, 超高記録密度の不揮発性磁気メモリの構成材料として  $L1_0$ -FePd/グラフェンが期待できることを示唆している。

## 1. はじめに

二層グラフェンの面内角度を僅かにずらした魔法角など, 二次元物質ではねじれ構造における新しい物性が注目されている。魔法角を有するグラフェンは moiré パターンが観測され, 超電導状態<sup>1,2)</sup>, 絶縁性<sup>3)</sup>, および軌道磁気モーメントの誘起<sup>4)</sup>など, 新しい物性が次々に報告されている。二次元物質の層間は比較的弱い結合のファンデルワールス力により結合しているため, グラフェン層の角度をずらすだけでなく, 格子定数が多少, 異なっている異種類の二次元物質でもファンデルワールスにより接合させることができ, 相対的な原子位置関係や格子ミスフィット等により作り出されたねじれた構造による新しい物性も報告されている<sup>5-7)</sup>。このように, ねじれ構造を有する二次元物質の新しい面内方向の物性が続々と報告されてきた。一方, 垂直方向の電気伝導性および磁性に関する研究は, 面内方向に比べると報告数が少ないが, いくつか注目すべき面直物性が報告されている。その 1 つは, 二次元物質をトンネル障壁として, 2 枚の強磁性層で挟んだ強磁性トン

ネル接合素子におけるトンネル磁気抵抗変化率に関する理論研究である。グラフェンをトンネル障壁層として, Co を 2 枚の強磁性電極層とした強磁性トンネル接合では, 900% のトンネル磁気抵抗変化率が理論的に予測された<sup>8)</sup>。また, 同じく Co を強磁性電極とし, トンネル障壁材料には *h*-BN を用いた強磁性トンネル接合では 1,000% のトンネル磁気抵抗変化率があらわれることが理論的に予測された<sup>9)</sup>。しかし, 実験<sup>10,11)</sup>では理論で予測されたトンネル磁気抵抗変化率に比べて低くなっている。理論からの予測<sup>8,9)</sup>では, 二次元物質を用いて高いトンネル磁気抵抗変化率を得るためには, Co と二次元物質 C (もしくは B, N) との相対的な原子位置関係が重要であると指摘されている。実験では, Co と C (もしくは B, N) の相対的な原子位置関係が理論で予測された配置となっていないことが考えられる。今後, 二次元物質をトンネル障壁とした強磁性トンネル接合素子において, 高いトンネル磁気抵抗変化率を得るためには, 製膜時の高度な制御ができる原子層堆積装置 (ALD: Atomic Layer Deposition) などの製膜方法の導入が必要ではないかと考えられる。強磁性トンネル接

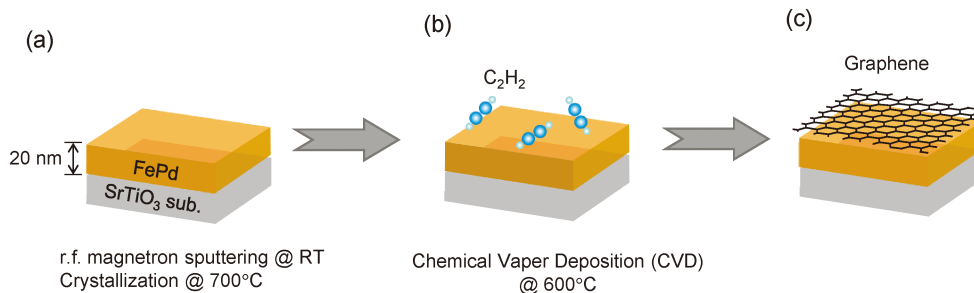
合素子の実用的な観点から、現行の MgO トンネル障壁を用いた強磁性トンネル接合素子の不揮発性磁気メモリへの実用化を例にして、トンネル磁気抵抗変化率の値について考察する。強磁性トンネル接合素子を CMOS の直上に配置した最先端の三次元不揮発性磁気メモリでは、CMOS の動作電圧およびナノ秒領域での読み出し/書き込みに電気抵抗値の有意差をもたせるためには、トンネル磁気抵抗変化率を150%以上にできることが望ましいとされている。サムスンを含む各国のファウンドリーの発表で公表されている MgO トンネル障壁を用いた強磁性トンネル接合素子のトンネル磁気抵抗変化率は100%を超えており、二次元物質を用いた強磁性トンネル接合素子の磁気抵抗変化率も、実験値として100%を超えることが1つの目標になると考えている。MgO トンネル障壁に対して、二次元物質を用いたトンネル障壁には有利な点もある。それは、グラフェンなどの二次元物質は MgO に比べて面直方向の電気抵抗が低いことである<sup>12)</sup>。MgO トンネル障壁を用いると、接合直径が十数 nm より小さくなると素子抵抗が急激に高くなり、最先端の CMOS が供給できる電圧では書き換えが困難になる。最先端の CMOS は TSMC およびサムスンから 5 nm 世代のテクニカルノードが量産化されている。しかし、ファーウェイから販売されている低消費電力型のスマートウォッチに使われている CMOS は書き込み問題を回避するために大きめのテクニカルノードでは 28 nm 世代であり、メタルハーフピッチでは 45 nm くらいとなる。強磁性トンネル接合素子は 70~80 nm が使われているとされている。このように、MgO を用いた強磁性トンネル接合素子は CMOS に対してスケールアップに差が生じており、高集積化の課題となっている。(※2020年11月に開催された Flash Memory Summit の C-9 セッションにおいて Tech Insights 社が分解して測長した調査報告の値であり、各社、公式には CMOS 世代、強磁性トンネル接合素子の接合直径は公表していない) 強磁性トンネル接合素子の接合直径は、実験レベルで、次世代のシングルナノメーター世代が実現し<sup>13)</sup>、実用レベルの性能を 1X nm 世代で既に実現している<sup>14)</sup>。素子の接合抵抗を低くすると、高集積化を実現することができることから、二次元物質をトンネル障壁へ利用する基礎研究も重要であると考えている。

MgO には不揮発性磁気メモリの高集積化において重要となる、界面垂直磁気異方性を有している。垂直磁気異方性材料を用いることにより、メモリ間での漏洩磁場による磁気的な相互干渉が少なくなること、また面直方向に磁気体積を増やしてデータ保持特性を向上させるなど、高集積化の設計許容度において必要不可欠な物性となっている。グラフェン、*h*-BN などの二次元物質は Co, Ni などの 3 回対称性面と界面を形成すると、MgO と同レベルの界面垂直磁気異方性定数が得られることが報告されている<sup>9,15)</sup>。第一原理計算から、Co/グラフェン(もしくは Co/

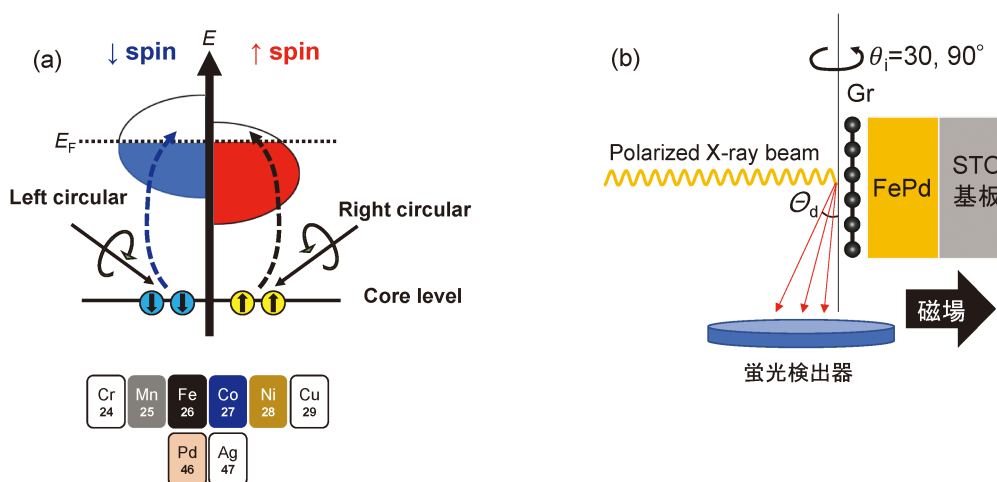
*h*-BN) 界面では  $C_{pz}$ ,  $Co_{dxy}$ ,  $Co_{dx^2-dy^2}$  との混成軌道により、界面垂直磁気異方性が誘導されると理論的に説明されている。これら界面垂直磁気異方性は界面に限定された効果である。一方、 $L1_0$  規則合金などは一軸性の高いバルク結晶磁気異方性を有している。 $L1_0$  規則合金は一軸方向に交互に元素が配列されており、一軸方向に強い結晶磁気異方性があらわれる。典型的な  $L1_0$  規則合金として、例えば、CoPt, FePd, FePt, MnAl, MnGa などがある。CoPt の場合、Co と Pt が一軸方向に交互に配列することにより格子間隔が短くなることから正方晶構造である。交互に配列する割合は規則度であらわされ、 $L1_0$  規則度が高い方が結晶磁気異方性が高くなる。このような一軸性の結晶磁気異方性は界面に限定された界面垂直磁気異方性に比べると、垂直磁気異方性を高くする点で有利である。しかし、多くの  $L1_0$  規則合金と MgO には約10%の高い格子不整合率があり、粗悪な界面により、磁気異方性の方位は分散し、トンネル磁気抵抗変化率は数%と低くなる問題がある。これは、MgO との結合が強く、格子不整合を許容できないことが原因である。二次元物質はファンデルワールス力により緩やかに結合しているため、 $L1_0$  規則合金との格子不整合を許容することが期待される。 $L1_0$  規則合金は正方晶であり、六方晶であるグラフェンおよび *h*-BN とは結晶系が異なるため、このような異種結晶界面が形成できるのかわからなかった。そのような状況のなか、最近、 $L1_0$ -FePd 規則合金とグラフェンの異種結晶界面でもエネルギー的に安定となる原子配置が存在することが第一原理計算より予測された<sup>16)</sup>。 $L1_0$ -FePd/グラフェンの異種結晶界面が形成できれば、 $L1_0$ -FePd の高いバルク結晶磁気異方性を垂直磁気異方性として利用することができる。さらに、 $L1_0$ -FePd/グラフェン異種結晶界面に界面磁気異方性があらわれれば、 $L1_0$ -FePd のバルク結晶磁気異方性に加算することができるため、不揮発性磁気メモリのデータ保持特性に大きく貢献することができる。本研究では、 $L1_0$ -FePd/グラフェンを用いた超高集積の不揮発性磁気メモリの実用性を明らかにするために、異種結晶系の  $L1_0$ -FePd とグラフェン二層膜を作製し、異種結晶界面の界面構造および界面垂直磁気異方性について調べた<sup>17)</sup>。

## 2. 実験方法

Fig. 1 に  $L1_0$ -FePd/グラフェン二層膜試料の作製方法を示す。FePd 合金ターゲットを用いて FePd 膜を SrTiO<sub>3</sub> (100) 基板上に r.f. マグネトロンスパッタ法により堆積し、その後、真空製膜チャンバー内にて 700°C まで加熱して、 $L1_0$  規則化を行った。**1(a)** 化学気相成長 (Chemical vapor deposition: CVD) 法の製膜チャンバーに移動し、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスを用いて  $L1_0$ -FePd 上にグラフェンを形成した。**1(b)**<sup>18)</sup>  $L1_0$ -FePd の  $L1_0$  規則化は X 線回折法 (線源: Cu-K $\alpha$ ) により、 $L1_0$ -FePd/グラフェンの界面電子構造は X



**Fig. 1** (Color online) Schematic illustration of the graphene integration process to the FePd perpendicular epitaxial film. (a) The  $L1_0$ -FePd epitaxial film was grown by r.f. magnetron sputtering at room temperature, followed by annealing at 700°C in a vacuum. (b) The graphene layer was formed by CVD using  $C_2H_2$  gas. (c)  $L1_0$ -FePd/graphene bilayer was formed.



**Fig. 2** (Color online) (a) Schematic illustration of XMCD, and (b) depth-resolved XMCD measurement.

線反射率測定によりそれぞれ評価した。 $L1_0$ -FePd/グラフェンの界面構造は走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM) 観察により評価した。カーボンに比べて重い元素である Fe と Pd を同時に観察するために、STEM 観察では Bright-Field (BF), Annular Bright-Field (ABF), および High-Angle-Annular Dark-Field (HAADF) の 3 つの検出器を用いた。 $L1_0$ -FePd/グラフェン界面の電子構造および磁気構造は、深さ分解 X 線吸収スペクトル (X-ray spectroscopy: XAS) および X 線磁気円二色性 (X-ray magnetic circular dichroism: XMCD) により評価した。Fig. 2(a) に XMCD, 2(b) に深さ分解 XMCD の原理を示す。試料に照射する X 線のエネルギーを変化させながら X 線吸収を測定し、各元素のエネルギー帯域に応じた XAS を得る。XMCD は、磁場を固定したときの左円偏光と右円偏光、もしくは円偏光を固定したときの磁場の極性の変化により測定した 2 つの XAS の差分スペクトルから得る。XMCD スペクトルを解析することで試料を構成する各元素のスピンの磁気モーメント ( $M_s$ ) および軌道磁気モーメント ( $M_l$ ) を独立に評価する。Mn, Fe, Co および Ni などの 3d 遷移金属の場

合、XMCD の吸収スペクトルは  $L$  殻 ( $L_3$  および  $L_2$  吸収端) を用いる。Fe の場合、700 eV 近傍の X 線を吸収すると、 $2p$  電子が励起され、 $3d$  軌道に遷移する。 $3d$  状態は元素の磁気的性質を反映し、XMCD スペクトルには Fe 元素の周囲を含めた広い磁気情報を含む。深さ分解 XAS および XMCD 測定では、X 線の照射によって引き起こされる蛍光軟 X 線の発光強度を測定する方法を応用する。検出器には 100 eV~1 keV の軟 X 線に対応し、100 万画素を有する BITRAN 社製の冷却型 CCD カメラ (BK-501X) を用いた。試料から放出される蛍光軟 X 線の実効的な脱出深度は発光角によって異なる。垂直方向に射出される蛍光軟 X 線は比較的深いところからでも脱出することができるのに対して、すれすれに射出した蛍光軟 X 線は浅いところからしか脱出することができない。これを利用すると、蛍光軟 X 線の発光角によってスペクトルを選別し、角度に応じて深度情報を得ることができる。異なる波長で測定した一連の X 線吸収データを分析することにより、深さ分解 XAS および XMCD スペクトルを取得することができる。X 線の波長 ( $\lambda$ ), 減衰長 ( $l$ ), 検出角度 ( $\theta_d$ ) は次の関係式を満たす:  $\lambda = l \cdot \sin \theta_d^{19}$ 。ここで、最小の  $\theta_d$

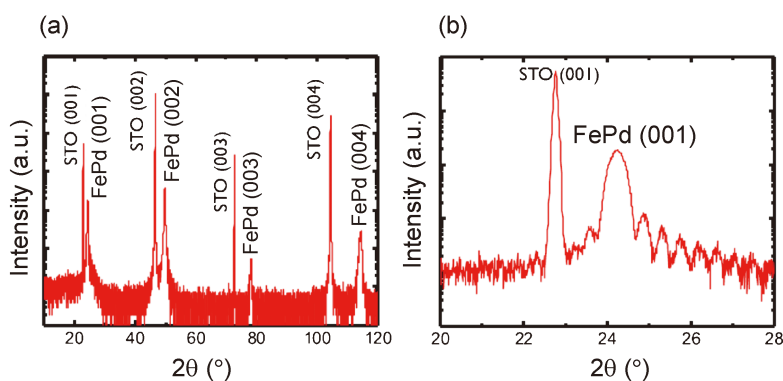
は約 $0.1^\circ$ である。これまで、多くの深さ分解 XAS, XMCD 測定では全電子収量測定法が用いられてきたが<sup>20)</sup>、蛍光 X 線は物質の透過率が高いため、広い範囲の深さ情報を取得できる特徴がある。界面垂直磁気異方性を評価するために、試料に対する外部磁場方向を回転させた。 $\theta_i$  が  $90^\circ$  と  $30^\circ$  とは面内方向から  $90^\circ$  と  $30^\circ$  に  $0.87$  T の外部磁場が印加されたことを意味する。

### 3. 結果と考察

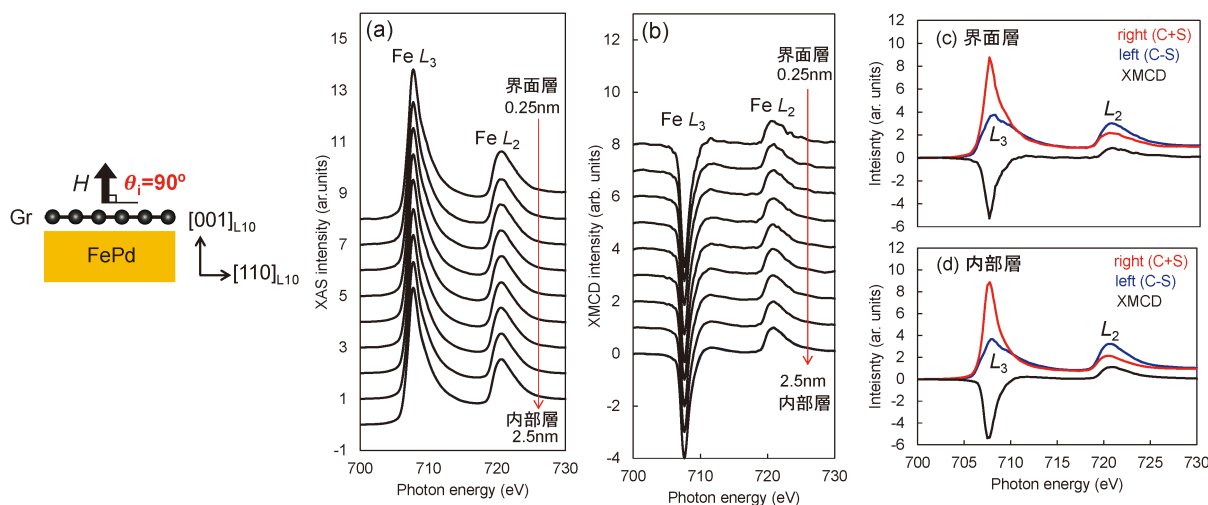
**Fig. 3(a)** に  $L1_0$ -FePd/グラフェン二層膜の  $\theta/2\theta$  の X 線回折パターンを示す。FePd の超格子反射が明瞭にあらわれており、 $L1_0$  規則化していることがわかる。FePd (00 $n$ ) は SrTiO<sub>3</sub> (00 $n$ ) の高角側にあらわれており、 $L1_0$  規則化により  $c$  軸が  $a$  軸に比べて短縮して正方晶構造となっていることがわかる。また、**Fig. 3(b)** FePd (001) 付近の拡大図からサテライトピークも観測された。表面平坦性を原子間力顕微鏡で測定したところ、平均面粗さは  $0.4$  nm 以下で

あり、ステッパーテラス構造も観察されており、 $L1_0$ -FePd 表面は平坦であることがわかる。

**Fig. 4** に  $L1_0$ -FePd/グラフェンへ直入射 ( $\theta_i=90^\circ$ ) したときの **4(a)** 深さ分解 XAS と **4(b)** 深さ分解 XMCD スペクトルを示す。入射 X 線のエネルギー帯域は Fe の  $L_3$  および  $L_2$  吸収端であり、 $L1_0$ -FePd の Fe の磁気・電子情報をみている。界面層 **4(c)** および内部層 **4(d)** の XAS および XMCD スペクトルを示す。SUM ルール<sup>21,22)</sup> を用いて XMCD スペクトルから算出した、スピン磁気モーメント ( $M_s$ ) および軌道磁気モーメント ( $M_l$ ) を **Table 1** に示す。 $M_{total}$  は  $M_s$  と  $M_l$  を足し合わせた磁気モーメントである。内部層の  $M_{total}$  に比べて界面層の  $M_{total}$  の方が小さくなっている。これは、 $L1_0$ -FePd からグラフェンに電子が移動しているため、 $M_{total}$  が界面層で低下したことが原因と考えられる。従って、グラフェンには FePd からの電子の移動により磁化が誘起されていることが推察される。一方、界面層の  $M_l$  および  $M_s/M_l$  は内部層に比べて大きくなっていた。



**Fig. 3** (Color online) (a)  $\theta/2\theta$  X-ray diffraction pattern for the  $L1_0$ -FePd/graphene bilayer, and (b) magnified around the FePd (001) peak.



**Fig. 4** (Color online) Depth-resolved (a) XAS and (b) XMCD spectrum for  $L1_0$ -FePd/graphene bilayer. The magnified XAS and XMCD spectrum at (c) interface and (d) inner layer. The external magnetic field was applied in the perpendicular direction ( $\theta_i=90^\circ$ ).

続いて、磁気異方性を評価するために、外部磁場の印加角度を垂直方向から $60^\circ$ 傾けて深さ分解測定を行った。Fig. 5に $L1_0$ -FePd/グラフェン試料に対して磁場印加方向を $\theta_i = 30^\circ$ としたときの5(a)深さ分解XASと5(b)深さ分解XMCDスペクトルを示す。界面層5(c)および内部層5(d)のXASおよびXMCDスペクトルを示す。Table 1に $M_s$ ,  $M_I$ ,  $M_{total}$  および  $M_s/M_I$ の値を示す。 $M_s/M_I$ を $\theta_i = 90^\circ$ と $30^\circ$ で比較すると、 $\theta_i = 90^\circ$ の方が $M_s/M_I$ が高くなっていた。このことから、 $L1_0$ -FePd/グラフェン中の $L1_0$ -FePdのFeの $M_I$ は垂直方向( $\theta_i = 90^\circ$ )に磁気異方性を有していることがわかる。

Fig. 6に深さ分解XMCDの $M_s$ および $M_s/M_I$ のr-factor  

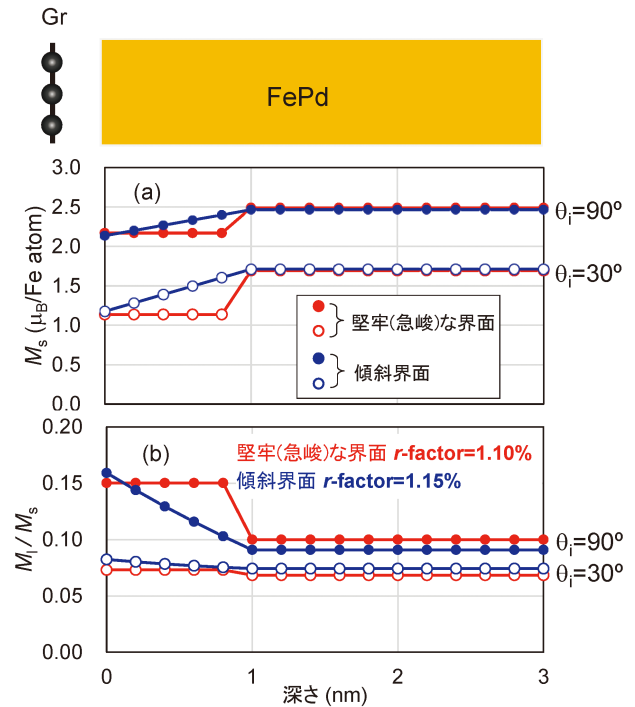
$$= \text{SQRT} \frac{\sum (\exp - \text{sim})^2}{\sum (\exp)^2}$$
を用いてフィッティング精度に関する評価を行った。その結果、 $M_I$ が増大している厚さは約1 nmであり、堅牢(急峻)な変化を仮定した方がフィッティング精度が高くなることがわかった。

Fig. 7に $L1_0$ -FePd/グラフェンのX線反射率測定データと、代表的な3つのフィッティングの結果を示す。Fig. 7(a)は界面に密度の変化がない、7(b)は厚さ1 nmの段階

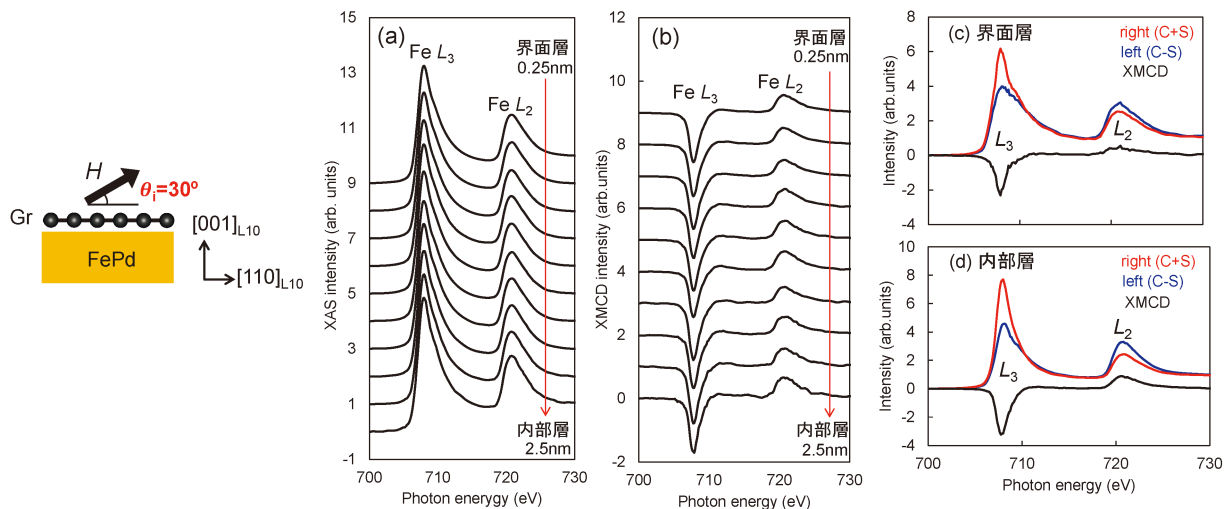
**Table 1** (Color online)  $M_s$ ,  $M_I$ ,  $M_{total}$  and  $M_s/M_I$  deduced from the XMCD spectrum using the SUM rule.

$\theta_i = 90^\circ$	$M_s$ ( $\mu_B$ )	$M_I$ ( $\mu_B$ )	$M_{total}$ ( $\mu_B$ )	$M_I/M_s$
界面層	2.3	0.32	2.62	0.14
内部層	2.7	0.16	2.86	0.06
$\theta_i = 30^\circ$	$M_s$	$M_I$	$M_{total}$	$M_I/M_s$
界面層	1.1	0.11	1.21	0.09
内部層	1.7	0.11	1.81	0.07

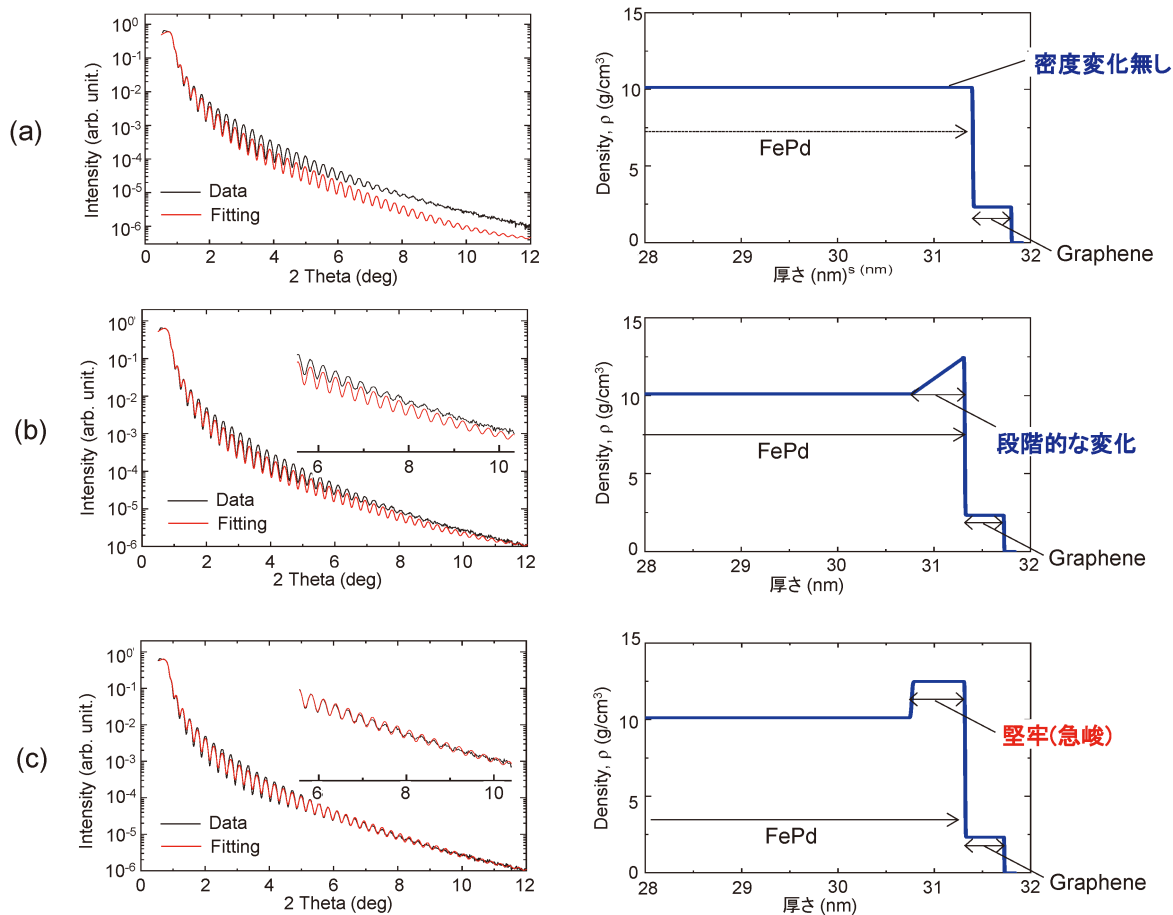
的な密度増加を仮定し、7(a)は界面に厚さ1 nmの堅牢(急峻)な密度増大が存在することを仮定してフィッティングを行った。 $L1_0$ -FePd/グラフェンの層間距離は後述す断面STEM観察の結果から0.2 nmとし、 $SrTiO_3$ 基板、 $L1_0$ -FePdおよびグラフェンの密度は文献値を用いた。その結果、7(a)に示す堅牢な高い電子密度層が厚さ1 nmで存在すると仮定したとき、最もX線反射率データとフィッティングデータが一致した。Table 2にFig. 7(c)のX線



**Fig. 6** (Color online) The fitting of  $M_s$ , and  $M_s/M_I$  for the  $L1_0$ -FePd/graphene bilayer assumed robust and slope interfaces.



**Fig. 5** (Color online) Depth-resolved (a) XAS and (b) XMCD spectrum for the  $L1_0$ -FePd/graphene bilayer. The magnified XAS and XMCD spectrum at (c) interface and (d) inner layer. The external magnetic field was applied in the perpendicular direction ( $\theta_i = 30^\circ$ ).



**Fig. 7** (Color online) X-ray reflectivity (XRR) measurement of  $L1_0$ -FePd/graphene and three typical fitting results for describing different interfacial structures: (a) continuous mass density, (b) higher mass density gradient, (c) robust high mass density at the FePd side of the interface. The mass density in the vertical axis is proportional to the electron density in XRR fitting equation. At  $2\theta$  above 6 degrees, the XRR data are strongly related to the Gr layer. Fitting in (c) matched well with the experimental data in the whole angle.

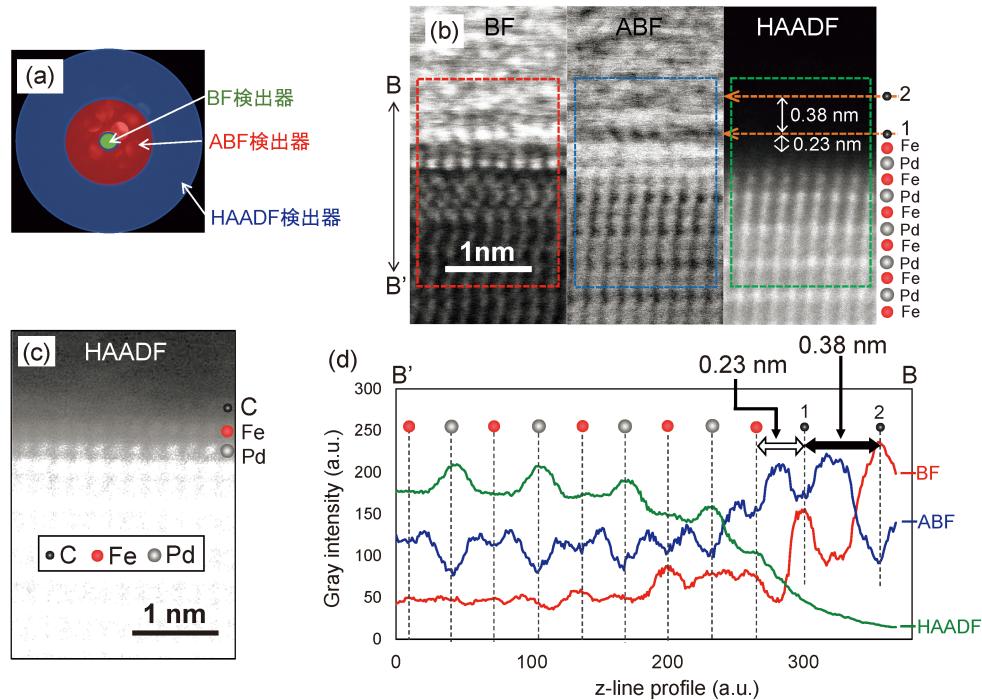
**Table 2** (Color online) Thickness, roughness, and mass density ( $\rho$ ) of each layer deduced by X-ray reflectivity (XRR) fitting for the interfacial layer with high robust mass density.

	厚さ (nm)	表面粗さ (nm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
C	0.4	0.002	2.327
FePd 界面層	0.6	0.004	12.488
FePd 内部層	30.8	0.009	10.115
SrTiO <sub>3</sub> sub.	-	0.278	5.117

反射率測定から得られた、各層の厚さ、表面粗さ、密度についてまとめた。界面の FePd 側に厚さ 1 nm の堅牢な高電子密度層が形成していることは、深さ分解 XMCD のフィッティングにおける  $M_1$  の堅牢性と定性的な一致を示している。つまり、界面垂直磁気異方性は界面において高電子密度層が形成していることが起源であることが示唆される。つまり、界面垂直磁気異方性が  $L1_0$ -FePd の高いバルク結晶磁気異方性に重畳してより高いデータ保持特性が得

られることが期待される。

**Fig. 8 (a)** ABF, BF および HAADF の 3 つの検出器を用いた **8 (b)** 断面 STEM 像を示す。BF 検出器は中心の透過電子を含む広く回折した電子線の情報となる。ABF 検出器は透過電子を含まない環状検出器であり、低角度の回折を主に検出することから、カーボンなどの軽元素の検出に適している。HAADF 検出器は環状検出器であり、高角度側の回折を検出することから、Fe, Pd などの重い元素による回折を検出することに適している。**Fig. 8 (b)** のオレンジの矢印破線の位置には ABF 検出器には原子が存在するが、HAADF 検出器にはあらわれない。従って、オレンジ矢印破線上の元素は軽元素のグラフェンのカーボンであると同定できる。また、観察した領域のグラフェンは 2 層構造となっていることがわかる。HAADF-STEM 像では Pd のような重い元素が明るく、Fe のような軽元素が暗くなる(尚、カーボンは軽すぎて検出されにくい)。Fe と Pd の位置を判別したところ、FePd は面直方向に Fe と Pd が交互に並んでおり、FePd はエピタキシャル成長、かつ高い  $L1_0$  規則度が得られていることがわかる。

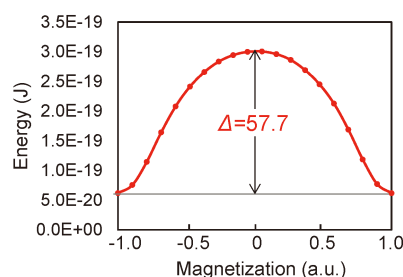
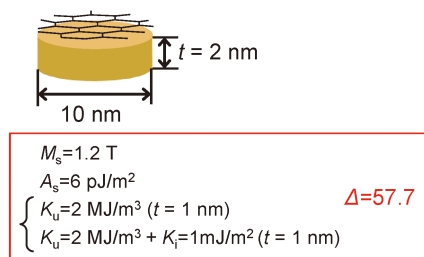


**Fig. 8** (Color online) (a) BF, ABF, and HAADF detectors for the STEM observations, (b) cross-sectional BF, ABF, and HAADF-STEM images for the  $L1_0$ -FePd/graphene bilayer, (c) HAADF-STEM image with different contrast, (d) line profile of STEM images in (b).

[Fig. 8(b)] Fig. 8(b)のHAADF-STEM像ではグラフェンと接する最表面の $L1_0$ -FePdのコントラストが不明瞭である。そこで、Fig. 8(c)にHAADF-STEM像のコントラストを調整し、界面付近を見やすくした。その結果、 $L1_0$ -FePdの最表面の元素はFeであり、 $L1_0$ -FePdは最表面まで $L1_0$ 規則配列を有していることがわかった。Fig. 8(d)にFig. 8(b)の破線領域から得た面直方向のコントラストのラインプロファイルを示す。ラインプロファイルは内部領域のB'からグラフェン層を含む表面Bの範囲で行った。界面近傍に着目すると、 $L1_0$ -FePdのFeとグラフェン第一層との層間距離は約0.23 nmであった。グラフェンの第1層と第2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近い値を得ている。このことから、 $L1_0$ -FePdのFeとグラフェン第一層との層間距離は短くなることがわかった。グラフェンを含む二次元物質と金属のファンデルワールス力による層間結合にはPhysisorption型とChemisorption型の2種類がある。いずれの結合型になるかは、二次元物質と金属材料の組み合わせによって決まると考えられている。グラファイトの層間結合はPhysisorption型のファンデルワールス力であり、0.35~0.38 nmである。0.23 nmの層間距離のように短くなるときはChemisorption型のファンデルワールス力による結合であると言われており、強い混成軌道が形成される。 $L1_0$ -FePdのFeとグラフェン第一層はChemisorption型であり、X線反射率測定から得られた界面における高い電子

密度層と対応していると考えられる。この結果は第一原理計算とよく一致を示しており、第一原理計算においても、 $L1_0$ -FePdのFeとグラフェン第一層の層間距離は0.2 nmと短くなっている<sup>17)</sup>。以上をまとめると、 $L1_0$ -FePd/グラフェン界面には、厚さが約1 nmの堅牢な高電子密度層により混成軌道が形成し、その結果として垂直方向に堅牢な軌道磁気モーメントが誘起されていると考えられる。

$L1_0$ -FePd/グラフェンの界面磁気異方性は $L1_0$ -FePdの一軸性の高いバルク結晶磁気異方性と重畳するため、実効的な垂直磁気異方性が高くなる。マイクロマグネティクスシミュレーションにより $L1_0$ -FePd/グラフェンの垂直磁気異方性(バルク結晶磁気異方性+界面垂直磁気異方性)から、どの程度まで微小化できるかを検討した。[Fig. 9]計算に用いたメッシュサイズは1.5 nmとし、 $L1_0$ -FePdの交換結合長より小さくなるようにした。 $L1_0$ -FePdの飽和磁化は1.2 T、交換スティフネス定数は6 pJ/m、結晶磁気異方性は2 MJ/m<sup>3</sup>とした<sup>23)</sup>。また、 $L1_0$ -FePd/グラフェンの界面垂直磁気異方性は0.1 mJ/m<sup>2</sup>とした。Fig. 9に示すように、 $L1_0$ -FePdの厚さが2 nm、直径が10 nmの微小な円柱ディスクにおいても熱安定性指数( $\Delta$ )は57.7となり、10年以上の記録情報のデータ保持が実現できることが明らかとなった。グラフェンをトンネル障壁に用いることにより $L1_0$ -FePdの高い結晶磁気異方性を利用することができるようになった。MgO界面垂直磁気異方性の多層膜と比べて、記録層の実効的な厚さを1/5~1/2まで減少



**Fig. 9** (Color online) Micromagnetic simulation assuming a small  $L1_0$ -FePd recording layer (thickness = 2 nm; circular diameter = 10 nm). The calculation was performed using the string method. The thermal stability factor  $\Delta$  exceeding 57 implies that an information retention period of more than 10 years can be obtained.

させることができることがわかった。不揮発性磁気メモリに用いられる強磁性トンネル接合素子の書き込みに必要な電力は膜厚に比例する。さらに、 $L1_0$ -FePdの磁気摩擦定数は低いことから<sup>24)</sup>、書き込みのための磁化反転に必要な電圧および消費電力を低減させることが期待される。冒頭において、大手ファウンドリーの最先端のCMOSのテクニカルノードは3 nmとなっており、これはメタルハーフピッチとすると15~16 nmである。また、二次元物質は面直方向に低電気抵抗な性質を有しており、MgOトンネル障壁に比べると、CMOSにかかる負荷を低くできる利点があることも背景で述べた。二次元物質のトンネル障壁材料へ導入することによりCMOSと強磁性トンネル接合素子のスケージングの差が縮まることが期待される。一方、CMOSの微細化の進展状況に注目すると、将来の更なる微細化には現行のCMOSを構成する材料では難しく、CMOSにおいても二次元物質を用いた基礎研究が行われている。これまでは、二次元物質と金属は接触抵抗が高く、究極の微小なCMOSの構成材料にすることは難しいとされてきたが、二次元層状物質である $MoS_2$ と半金属Biが界面を形成すると接触抵抗が低減し、1 nmのテクニカルノードに適用できる潜在性があることが報告された<sup>25)</sup>。これはメタルハーフピッチとすると8 nm前後となる。 $L1_0$ -FePd/グラフェンを用いた強磁性トンネル接合素子のスケージングは10 nmであり、二次元物質を用いたCMOSのメタルハーフピッチに近いスケージングとなる。CMOSおよび不揮発性磁気メモリの両方で $MoS_2$ やグラフェンなどの二次元物質が高集積化の鍵となるかもしれない。 $MoS_2$ をトンネル障壁としたときのファンデルワールス力の結合の種類、それに関わる界面垂直磁気異方性の発現の有無についても興味深い。このように、CMOSと強磁性トンネル接合素子のいずれも縦方向の電気伝導が重要な意味を持っており、二次元材料の縦型伝導・物性に関する基礎研究の深化とデバイス応用への展開が期待される。

#### 4. まとめ

$L1_0$ -FePd/グラフェン二層膜をr.f.マグネトロンスパッタリング法とCVD法を用いて作製し、六方晶グラフェンと正方晶 $L1_0$ -FePdの異種結晶界面の界面構造を断面STEMにより界面磁性を深さ分解XCMDなどにより評価した。3つの検出器を駆使した断面STEM解析から、 $L1_0$ -FePdは高い規則度を有しており、最表面の原子はFeであることがわかった。また、 $L1_0$ -FePdとグラフェンの層間距離(0.23 nm)はグラフェン間の層間距離(0.38 nm)よりも短く、Chemisorption型のファンデルワールス力により $L1_0$ -FePdとグラフェンが結合されていることがわかった。X線反射率測定から、 $L1_0$ -FePdとグラフェンの界面は厚さが1 nmの高い電子密度が均質に存在しており、FeとCの強い混成軌道の起源となっていることが示唆された。深さ分解XMCDスペクトルの解析から、厚さ1 nmの堅牢(急峻)な界面垂直磁気異方性が誘起していることが明らかとなった。この界面垂直磁気異方性の起源はFeとCが強い混成軌道をもつChemisorption型のファンデルワールス力によると考えられる。不揮発性磁気メモリ用の強磁性トンネル接合素子への応用をマイクロマグネティクスシミュレーションにより検討したところ、 $L1_0$ -FePd/グラフェン構造は接合直径10 nm、厚さ2 nmの微小なディスクであっても10年以上、データを保持できることがわかった。10 nm以下の微小な強磁性トンネル接合素子には、形状磁気異方性、MgOの多層化など競合技術による研究開発が進行しているが、二次元物質を用いた強磁性トンネル接合素子も1つの有力な候補となり得ることが示唆された。

#### 謝辞

試料作製はフランスパリ南大学/フランス国立科学センター/東北大学のP. Senior教授およびフランス国立科学センターのB. Dublak研究員との共同研究によりおこなわれました。P. Senior氏はクロスアポイント制度による東北大学の客員教授である。本研究における、深さ分解



XMCD 測定は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所雨宮健太教授により、S 課題 (No. 2019S2-003) の支援を受けてフォトンファクトリー (BL-16) により行われた。また、断面 STEM 観察は東北大学先端電子顕微鏡センター西嶋雅彦准教授により、東北大学ナノテクプラットフォーム (No. A-20-TU-0063) の支援により行われました。X 線反射率測定は東京工業大学フロンティア材料研究所 (No. 76) の安井伸太郎助教およびブルカー・ジャンパンの森岡仁博士の協力により行われた。第一原理計算は神戸大学の植本光治助教らにより行われた。本研究は JSPS core to core (No. JPJSCCA20160005) および Center for Spintronics Integrated Systems (CSIS) の研究助成により行われた。半導体スケーリングについては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谷川高穂氏の助言により記載されている。

### 参考文献

- 1) Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras and P. Jarillo-Herrero: *Nature* **556**, 43 (2018).
- 2) Y. Cao, J. M. Park, K. Watanabe, T. Taniguchi and P. Jarillo-Herrero: *Nature* **596**, 526 (2021).
- 3) Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R. C. Ashoori and P. Jarillo-Herrero: *Nature* **556**, 80 (2018).
- 4) X. Lu, P. Stepanov, W. Yang, M. Xie, M. Aamir, I. Das, C. Urgell, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Zhang, A. Bachtold, A. H. MacDonald and D. K. Efetov: *Nature* **574**, 653 (2019).
- 5) H. Henck, Z. B. Aziza, D. Pierucci, F. Laourine, F. Reale, P. Palczynski, J. Chaste, M. G. Silly, F. Bertran, P. Le Fevre, E. Lhuillier, T. Wakamura, C. Mattevi, J. E. Rault, M. Calandra and A. Ouerghi: *Phys. Rev. B* **97**, 155421 (2018).
- 6) T. Wakamura, F. Reale, P. Palczynski, M. Q. Zhao, A. T. C. Johnson, S. Guéron, C. Mattevi, A. Ouerghi and H. Bouchiat: *Phys. Rev. B* **99**, 245402 (2019).
- 7) T. Akamatsu, T. Ideue, L. Zhou, Y. Dong, S. Kitamura, M. Yoshii, D. Yang, M. Onga, Y. Nakagawa, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Laurienzo, J. Huang, Z. Ye, T. Morimoto, H. Yuan and Y. Iwasa: *Science* **372**, 68 (2021).
- 8) V. M. Karpan, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, M. Talanana, A. A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks and J. P. Kelly: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176602 (2007).
- 9) H. Lu, J. Robertson and H. Naganuma: *Appl. Phys. Rev.* **8**, 031307 (2021).
- 10) B. Dlubak, M.-B. Martin, R. S. Weatherup, H. Yang, C. Deranlot, R. Blume, R. Shloegl, A. Fert, A. Anane, S. Hofmann, P. Seneor and J. Robertson: *ACS Nano* **6**, 10930 (2016).
- 11) M. Piquemal-Banci, R. Galceran, S. M.-M. Dubois, V. Zatzko, M. Galbiati, F. Godel, M.-B. Martin, R. S. Weatherup, F. Petroff, A. Fert, J.-C. Charlier, J. Robertson, S. Hofmann, B. Dlubak and P. Seneor: *Nat. Commun.* **11**, 5670 (2020).
- 12) W. Li, L. Xue, H. D. Abruna and D. C. Ralph: *Phys. Rev. B* **89**, 184418 (2014).
- 13) K. Watanabe, B. Jinnai, S. Fukami, H. Sato and H. Ohno: *Nat. Com.* **9**, 663 (2019).
- 14) H. Naganuma, S. Miura, H. Honjo, K. Nishioka, T. Watanabe, T. Nasuno, H. Inoue, T. V. Anh Nguyen, Y. Endo, Y. Noguchi, M. Yasuhira, S. Ikeda and T. Endoh: *VLSI Technology Digest*, T0179 (2021).
- 15) H. Yang, A. D. Vu, A. Hallal, N. Rougemaille, J. Coraux, G. Chen, A. K. Schmid and M. Chshiev: *Nano Lett.* **16**, 145 (2016).
- 16) M. Uemoto, H. Adachi, H. Naganuma and T. Ono: *J. Appl. Phys.* **132**, 095301 (2022).
- 17) H. Naganuma, M. Nishijima, H. Adachi, M. Uemoto, H. Shinya, S. Yasui, H. Morioka, A. Hirata, F. Godel, M.-B. Martin, B. Dlubak, P. Seneor and K. Amemiya: *ACS Nano* **16**, 4139 (2022).
- 18) H. Naganuma, V. Zatzko, M. Galbiati, F. Godel, A. Sander, C. Carretero, O. Bezencenet, N. Reyren, M.-B. Martin, B. Dlubak and P. Seneor: *Appl. Phys. Lett.* **116**, 173101 (2020).
- 19) M. Sakamaki and K. Amemiya: *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 083901 (2017).
- 20) 雨宮健太, 太田俊明: 表面科学 特集「表面磁性の最近の展開 (II)」**26**, 124 (2005).
- 21) B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- 22) P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- 23) M. Mulazzi, A. Chainani, Y. Takata, Y. Tanaka, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, T. Takeuchi, Y. Ishida, Y. Senba, H. Ohashi and S. Shin: *Phys. Rev. B* **77**, 224425 (2008).
- 24) H. Naganuma, G. Kim, Y. Kawada, N. Inami, K. Hatakeyama, S. Iihama, K. M. N. Islam, M. Oogane, S. Mizukami and Y. Ando: *Nano Lett.* **15**, 623 (2015).
- 25) P.-C. Shen, C. Su, Y. Lin, A.-S. Chou, C.-C. Cheng, J.-H. Park, M.-H. Chiu, A.-Y. Lu, H.-L. Tang, M. M. Tavakoli, G. Pitner, X. Ji, Z. Cai, N. Mao, J. Wang, V. Tung, J. Li, J. Bokor, A. Zettl, C.-I. Wu, T. Palacios, L.-J. Li and J. Kong: *Nature* **593**, 211 (2021).

### 著者紹介



#### 永沼 博

東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センター 准教授

E-mail: hiroshi.naganuma.c3@tohoku.ac.jp

専門: 薄膜物性, 磁性, 誘電性

#### 【略歴】

2004年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了。博士(工学)。2004年大阪大学産業科学研究所特任研究員, 2006年東京理科大学理学部応用物理学学科助教, 2008年東北大学大学院工学研究科助教, 2019年より現職。

---

# Robust interfacial perpendicular magnetic anisotropy by Chemisorption-type van der Waals force at the $L1_0$ -FePd/graphene interface

**Hiroshi NAGANUMA** Center for Spintronics Integrated Systems (CSIS), Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan  
Center for Innovative Integrated Electronics Systems (CIES), Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8572, Japan  
Center for Spintronics Research Network (CSRN), Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan  
Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

**Abstract** To apply a ferromagnetic tunnel junction device with a heterocrystalline interface in which a hexagonal graphene (Gr) tunnel barrier layer and a tetragonal  $L1_0$ -FePd alloy perpendicular magnetization recording layer are used for next-generation ultra-high densities nonvolatile magnetic random-access memories (MRAM). The crystallographically heterogeneous interface was fabricated by growing Gr using chemical vapor deposition (CVD) on FePd epitaxial film grown by r.f. magnetron sputtering. The interfacial magnetism of the  $L1_0$ -FePd/Gr heterointerface was investigated by depth-resolved soft-X-ray magnetic circular dichroism (XMCD). The depth-resolved XMCD measurements revealed that Fe in  $L1_0$ -FePd exhibits a strong interfacial orbital magnetic moment to the perpendicular direction. The interfacial atomic structure of the  $L1_0$ -FePd/Gr heterointerface was investigated by cross-sectional scanning transmission electron microscopy (STEM) observation. From the STEM observation, the interlayer distance between Gr and  $L1_0$ -FePd was 0.2 nm, which was shorter than the interlayer distance of graphite (0.38 nm). It can consider that the shortening of the interlayer distance increases the electron density at the interface, resulting in a van der Waals force of chemisorption-type with strong orbital hybridization, which induces interfacial perpendicular magnetic anisotropy (IPMA). The synergistic effect of IPMA of the  $L1_0$ -FePd/Gr interface and the bulk uniaxial magnetocrystalline anisotropy of  $L1_0$ -FePd enhances data retention of MRAM. In addition, Gr's low-tunneling resistance reduces CMOS loading. These physical properties suggest that  $L1_0$ -FePd/Gr can be expected as a constituent structure for ultra-high recording density nonvolatile magnetic memory of the X nm generation.