

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：82502

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13985

研究課題名（和文）原子層物質を用いた高スピン偏極面直電流磁気抵抗素子の研究

研究課題名（英文）High spin polarization current-perpendicular-to-plane magnetoresistive device using atomic-layer materials

研究代表者

李 松田 (Li, Songtian)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主任研究員（定常）

研究者番号：90805649

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000 円

研究成果の概要（和文）：次世代磁気メモリ(HDD、MRAMなど)の応用には、超薄膜化および磁気抵抗比と面積抵抗がバランスした特性の面直電流磁気抵抗素子の実現が重要な課題である。本研究は磁気抵抗素子スペーサー層の新材料として、従来の酸化物と金属材料に代えて、原子層物質のグラフェンを提案した。グラフェンと高スピン偏極ホイスラー合金の積層化技術の確立により、グラフェンスペーサーとホイスラー合金磁性電極と組み合わせた新しい構造の面直電流磁気抵抗素子の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究のホイスラー合金/グラフェン/ホイスラー合金磁気抵抗素子の研究成果は、磁気メモリの超高密度化を可能にするブレークスルー技術であり、次世代情報デバイスの省エネ化やスピントロニクス技術の発展に貢献することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：For the application of next-generation magnetic memory such as HDD and MRAM, it is very crucial to realize an ultra-thin current-perpendicular-to-plane magnetoresistive device which has a balance between the magnetoresistive ratio and the resistance area product. In this study we investigated the graphene, an atomic layer material, as a potential new spacer material to replace the conventional oxide and metal spacer materials in magnetoresistive device. The growth technology of graphene on highly spin polarized Heusler alloy were established. A new type of magnetoresistive device consisting of graphene spacer and ferromagnetic Heusler alloy electrodes were developed in this study.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：磁気抵抗素子 原子層物質 グラフェン ホイスラー合金 高スピン偏極材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

インターネットの発達など情報化社会の発展を背景に、大量のデータを不揮発的に保持できる磁気メモリ(HDD、MRAM など)の高記録密度化が重要視されている。高記録密度な磁気メモリの実現には、超薄膜化および磁気抵抗比と面積抵抗がバランスした特性を示す磁気抵抗素子が不可欠である。現在使われている酸化物をスペーサー層に用いた面直電流トンネル磁気抵抗素子は、磁気抵抗比が大きいことが特長であるが、酸化物の薄膜化に伴うピンホールの発生等により素子抵抗の減少と共に磁気抵抗比が著しく低下するため、対応できる記録密度が限界に達しつつある。また、新たなHDD再生ヘッド用素子として、スペーサー層に金属を用いた面直電流巨大磁気抵抗素子が検討されているが、素子の面積抵抗が小さすぎるため、磁気抵抗比をさらに伸長する必要がある。酸化物および金属をスペーサー層用いた磁気抵抗素子は素子の超薄膜化と実用的な高特性化を両立する技術の実現に確かな道筋は得られていない。このような背景の下、磁気抵抗素子の新規スペーサー層材料の開発は急務である。

2. 研究の目的

高スピン偏極ホイスラー合金からなる磁性電極を原子層物質のグラフェンからなるスペーサー層と組み合わせた新しい構造の面直電流磁気抵抗素子を提案する。それにより、次世代磁気メモリに用いる磁気抵抗素子の超薄膜化と高特性化の要請を満たし、磁気メモリの超高記録密度化に道筋をつける。

3. 研究の方法

磁気スパッタリング法および超高真空 CVD 法を用いて、ホイスラー合金とグラフェンの積層化技術を開発した。放射光深さ分解 X 線磁気円二色性(XMCD)分光およびスピン偏極陽電子消滅法により、グラフェン/ホイスラー合金積層構造の界面の電子スピン状態を調べた。四端子法により、グラフェン/ホイスラー合金ヘテロ構造からなる磁気抵抗素子の特性を評価した。

4. 研究成果

- グラフェンとホイスラー合金の積層化を目的に、超高真空複合薄膜作製装置を構築した。この装置では、装置全体を超高真空に保つことで試料の酸化を抑制しながら、磁気スパッタリング法によるホイスラー合金薄膜の成膜と超高真空 CVD 法によるグラフェンの成長を、順次、行うことが出来る。また、試料を作製しながらその場で表面原子構造の観察や電子状態の分析を行うことが可能な装置機構を備えることで、積層化など作製条件の最適化を効率的に進めることができるよう工夫した。ホイスラー合金の組成、成長温度やグラフェンを成長する際の原料ガス圧などの作製条件を最適化した結果、厚さが一原子層のグラフェンをホイスラー合金(CFGG、組成比 $\text{Co}_2\text{FeGa}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)の上に成長することに初めて成功した(図1)。グラフェン/ホイスラー合金界面近傍の結晶構造を反射高速電子線回折(RHEED)により調べた結果、RHEED 像(図2(左))にはホイスラー合金(CFGG)とグラフェンの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。特にホイスラー合金について、高い規則度($L2_1$ 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。加えて、ラマン分光によりグラフェンの状態を調べた結果(図2(右))、欠陥由来のラマンピーク(D ピーク)の強度が弱いことが分かった。これらの結果から、グラフェン/ホイスラー合金界面は原子レベルで平坦で、且つ、ホイスラー合金とグラフェンは界面においても高い結晶性を保っていることが明らかになった。[李ら、特願 2020-52726「積層構造、これを用いた磁気抵抗素子、及び積層構造の製造方法」]

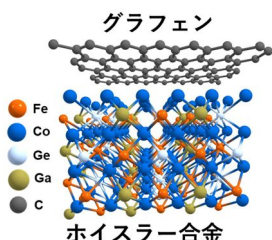


図1 グラフェン/ホイスラー(CFGG)合金積層材料の模式図。

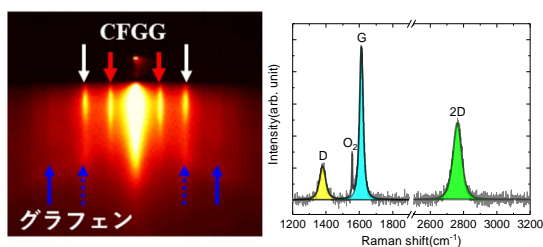


図2 積層材料の RHEED 像(左)とラマンスペクトル(右)。左図で、赤色はホイスラー合金の超格子に由来する回折線を示す。右図の G ピークと 2D ピークはグラフェン本来の結晶構造に由来し、D ピークは欠陥に由来する。D ピークの G ピークに対する強度比から欠陥の密度を見積もることができる。

- 放射光深さ分解 XMCD 分光により、グラフェン/ホイスラー合金積層材料に含まれるグラフェンとホイスラー合金の電子スピン状態を調べた。その結果、ホイスラー合金は、グラフェンとの界面近傍でも、ホイスラー合金の内部と同様な強い磁性を有することが明らかになった (図3(左))。さらに、実験結果を基に理論計算を行った結果、グラフェンと接する界面に於いてもホイスラー合金のスピン偏極率は殆ど低下していないことが示唆された (図3(右))。また、グラフェンについても、界面でホイスラー合金との間に化学的な結合は形成されておらず、ディラックコーンなどグラフェン本来の電子状態が保たれていることが分かった。これらの結果から、グラフェン/ホイスラー合金積層材料では、ホイスラー合金とグラフェンが持つ電子スピンの向きを完全に近く揃える性質とスピンを伝達しやすい性質が積層した状態でも保たれており、スピントロニクスデバイスへの応用に理想的なグラフェンへのスピン注入とスピン輸送に適した状態が実現されていることが明らかになった。[S. Li *et. al.*, *Adv. Mater.* **32**, 1905734 (2020) *Frontispiece*, **プレス発表**]

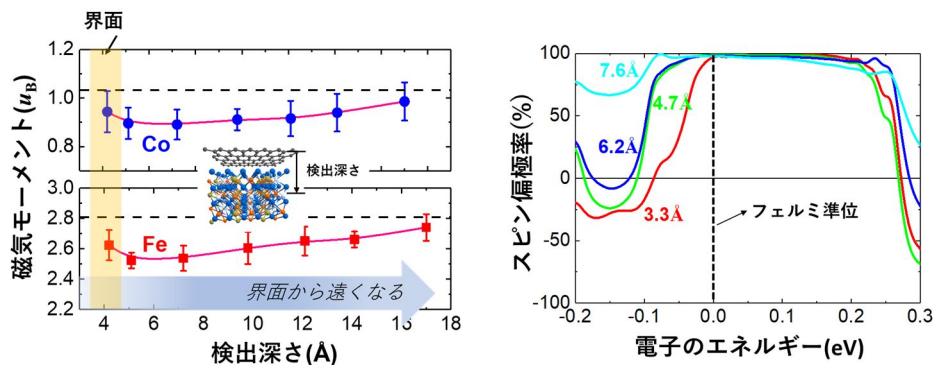


図3 グラフェン/ホイスラー合金積層構造のホイスラー合金に含まれる Co と Fe 原子の磁気モーメントの表面からの深さによる変化(左)、および、各深さにおけるホイスラー合金のスピン偏極率(右)。左図で、黄色の領域(約4Å)はグラフェン(厚さ3Å)との界面に相当する。また、破線は界面から離れたホイスラー合金内部の磁気モーメントを示す。深さがグラフェンとの界面に近づいてもフェルミ準位のスピン偏極率は100%に近い大きさを保っている。

- スピン偏極陽電子消滅法を用いて、グラフェン/ホイスラー合金積層材料表面のスピン偏極状態を調べた。スピン偏極陽電子消滅法では物質の最表面の状態だけが検出されるため、本実験で得られるスピン偏極陽電子のスピン向きに応じた信号強度の変化率(スピン非対称率)は、積層材料の表面にあるグラフェンのスピン偏極状態を反映することが期待される。グラフェン/ホイスラー合金積層材料について観測されたスピン非対称率は、グラフェンと他の強磁性金属(コバルトやニッケル)からなる積層材料の場合(約4%)と比較して著しく小さく1%程度であった(図4)。グラフェン/強磁性金属積層材料におけるスピン非対称性の発現は、グラフェンと強磁性金属が界面で化学的に結合し、グラフェンのバンド構造が破壊される結果、グラフェンが磁性を帯びることにより説明できる。これに対してグラフェン/ホイスラー合金積層材料で僅かなスピン非対称率しか観測されなかったことは、同積層材料ではグラフェンの電子状態に対するホイスラー合金の影響が少なく、グラフェンの本来の電子状態が保たれているためと考えられる。[A. Miyashita, S. Li *et. al.*, *Phys. Rev. B* **102**, 045425 (2020)]

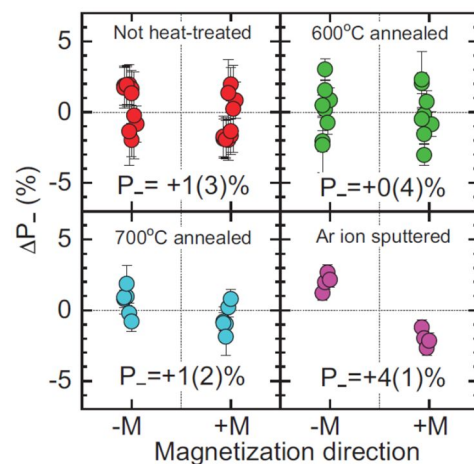


図4 スピン偏極陽電子消滅法で測定したグラフェン/ホイスラー合金積層材料のスピン非対称率。各図は、熱処理前と表面のクリーニングのため600、700で加熱した後、及び、Arイオンスパッタリングにより表面のグラフェンを除去した後のスピン非対称率(DP_±)を表す。

- ホイスラー合金/グラフェン/ホイスラー合金面直電流磁気抵抗素子を作製し、四端子法により磁気抵抗特性を評価した。その結果、ホイスラー合金/グラフェン/ホイスラー合金磁気抵抗素子において、面積抵抗の値は0.1~0.3 μm^2 、実用上重要な領域であることを確認できた。一方、上下部電極の磁気カップリングとみられる原因で、磁気抵抗比を観察されなかったため、今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 M. Maekawa, A. Miyashita, S. Sakai, S. Li, S. Entani, A. Kawasuso, and Y. Sakuraba | 4. 巻 126 |
| 2. 論文標題 Spin-polarized positronium time-of-flight spectroscopy for probing spin-polarized surface electronic states | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review Letters | 6. 最初と最後の頁 186401 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.126.186401 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Shiro Entani, Mitsunori Honda, Hiroshi Naramoto, Songtian Li, Seiji Sakai | 4. 巻 704 |
| 2. 論文標題 Synchrotron X-ray standing wave Characterization of atomic arrangement at interface between transferred graphene and -Al ₂ O ₃ (0001) | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Surface Science | 6. 最初と最後の頁 121749 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.susc.2020.121749 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 A Miyashita, S Li, S Sakai, M Maekawa, A Kawasuso | 4. 巻 102 |
| 2. 論文標題 Spin polarization of graphene on observed by spin-polarized surface positronium spectroscopy | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 45425 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.102.045425 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 T. Mitsui, S.Sakai, S. Li, T. Ueno, T. Watanuki, Y. Kobayashi, R. Masuda, M. Seto, and H. Akai | 4. 巻 125 |
| 2. 論文標題 Magnetic Friedel oscillation at Fe(001) surface: direct observation by atomic-layer-resolved synchrotron radiation 57Fe Mossbauer spectroscopy | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review Letters | 6. 最初と最後の頁 236806 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.125.236806 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 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 | 4. 巻 32 |
| 2. 論文標題 Graphene/Half Metallic Heusler Alloy: A Novel Heterostructure toward High Performance Graphene Spintronic Devices | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Materials | 6. 最初と最後の頁 1905734 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202070043 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|----------------------|
| 1. 著者名 S. Entani, K. V. Larionov, Z. I. Popov, M. Takizawa, M. Mizuguchi, H. Watanabe, S. Li, H. Naramoto, P. B. Sorokin, and S. Sakai | 4. 巻 31 |
| 2. 論文標題 Non-chemical fluorination of hexagonal boron nitride by high-energy ion irradiation | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Nanotechnology | 6. 最初と最後の頁 125705 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/ab5bcc | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|--------------------|
| 1. 著者名 Shiro Entani, Masaru Takizawa, Songtian Li, Hiroshi Naramoto, Seiji Sakai | 4. 巻 475 |
| 2. 論文標題 Growth of graphene on SiO ₂ with hexagonal boron nitride buffer layer | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Applied Surface Science | 6. 最初と最後の頁 6-11 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2018.12.186 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 Li Songtian, songtian li, K.V. Larionov, P. B. Sorokin, K. Amemiya, Entani Shiro, Y. Sakuraba, I. Mochizuki, K. Wada, Kawasuso Atsuo, Sakai Seiji |
| 2. 発表標題 Spectroscopic studies of graphene/Heusler alloy heterostructure by using XMCD and TRHEPD |
| 3. 学会等名 低速陽電子実験施設研究会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Li Songtian, K.V. Larionov, P. B. Sorokin, K. Amemiya, Entani Shiro, Y. Sakuraba, I. Mochizuki, K. Wada, Kawasuso Atsuo, Sakai Seiji |
| 2. 発表標題 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の創製 |
| 3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ (招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Li Songtian, Pavel B. Sorokin, Entani Shiro, Kenta Amemiya, Yuya Sakuraba, Sakai Seiji |
| 2. 発表標題 A Novel Graphene/Heusler Alloy Heterostructure for Advanced Spintronics |
| 3. 学会等名 The 25th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 S. Li, K. V. Larionov, Z. I. Popov, S. Entani, K. Amemiya, P. V. Avramov, Y. Sakuraba, H. Naramoto, P. B. Sorokin, and S. Sakai |
| 2. 発表標題 Fabrication and investigation of graphene/full Heusler alloy heterostructure for spintronics |
| 3. 学会等名 The 64th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 S. Li, P. B. Sorokin, S. Entani, K. Amemiya, and S. Sakai |
| 2. 発表標題 Synthesis and depth-resolved XMCD spectroscopic investigation of a novel graphene-Heusler alloy heterostructure |
| 3. 学会等名 The 19th International Conference on Solid Films and Surfaces (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1 . 発表者名 S. Li, K. V. Larionov, S. Entani, P. B. Sorokin, and S. Sakai |
| 2 . 発表標題 Graphene/half-metal heterostructure for spintronics |
| 3 . 学会等名 EMN2019 (招待講演) (国際学会) |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1 . 発表者名 S. Sakai, S. Li, and Y. Yamauchi |
| 2 . 発表標題 Growth and properties of novel graphene-based magnetic heterostructures for spintronic device applications |
| 3 . 学会等名 International conference Mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films (国際学会) |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1 . 発表者名 Songtian Li, Takahiro Watanabe, Yoichi Yamada, Shiro Entani, Pavel B. Sorokin ³ , Yuya Sakuraba, Kenta Amemiya, Hiroshi Naramto, and Seiji Sakai |
| 2 . 発表標題 Graphene/half-metallic Heusler alloy: a new heterostructure towards high-performance graphene spintronic devices |
| 3 . 学会等名 NanoWorld Conference (招待講演) (国際学会) |
| 4 . 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1 . 発表者名 Songtian Li, Konstantin V. Larionov, Zakhar I. Popv, Yoichi Yamada, Kenta Amemiya, Shiro Entani, Yuya Sakuraba, Hiroshi Naramto, Pavel B. Sorokin, and Seiji Sakai |
| 2 . 発表標題 Electronic and magnetic properties of graphene/Co ₂ Fe(Ge _{0.5} Ga _{0.5}) Heusler alloy heterostructure |
| 3 . 学会等名 The 66th JSAP Spring Meeting, 2019 |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 S. Li, K. Larionov, T. Watanabe, S. Entani, Y. Yamada, P. B. Sorokin, P. V. Avramov, Y. Sakuraba, K. Amemiya, H. Naramoto, and S. Sakai |
| 2. 発表標題 Preparation and characterization of a novel heterostructure of graphene/Co ₂ Fe(Ge _{0.5} Ga _{0.5}) for high-performance spintronic device application |
| 3. 学会等名 2018 NIMS Academic Symposium |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 李 松田, Konstantin V. Larionov, Zakhar I. Popov, 圓谷 志郎, 山田 洋一, 桜庭 裕弥, 雨宮 健太, 榎本 洋, Pavel B. Sorokin, 境 誠 |
| 2. 発表標題 グラフェン/ホイスラーハーフメタルヘテロ構造の創製と界面の分光調査 |
| 3. 学会等名 2018 高崎サイエンスフェスタ |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

| | | |
|---|----------------|---------------|
| 産業財産権の名称 積層構造、これを用いた磁気抵抗素子、及び積層構造の製造方法 | 発明者 李松田、境誠司 | 権利者 量研 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-052726 | 出願年 2020年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

| |
|---|
| <p>プレスリリース：電子スピンを自在に操ることができる積層材料の開発に成功 https://www.qst.go.jp/site/press/35844.html</p> |
|---|

| | | | |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | | |
|---------|-------------------------------|--|--|--|
| ロシア連邦 | NUST MISIS | | | |
| 韓国 | Kyungpook National University | | | |