(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7639246号
(P7639246)

(45)発行日　令和7年3月5日(2025.3.5)

(24)登録日　令和7年2月25日(2025.2.25)

(51)国際特許分類

H01F 10/32 (2006.01)	H01F	10/32	
H01F 41/18 (2006.01)	H01F	41/18	
H01F 41/32 (2006.01)	H01F	41/32	
H10B 61/00 (2023.01)	H10B	61/00	
H10N 50/10 (2023.01)	H10N	50/10	Z

請求項の数　12　（全17頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-555969(P2021-555969)
(86)(22)出願日　令和2年10月21日(2020.10.21)
(86)国際出願番号　PCT/JP2020/039569
(87)国際公開番号　WO2021/095468
(87)国際公開日　令和3年5月20日(2021.5.20)
審査請求日　令和5年10月23日(2023.10.23)
(31)優先権主張番号　62/935,154
(32)優先日　令和1年11月14日(2019.11.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　特願2020-52726(P2020-52726)
(32)優先日　令和2年3月24日(2020.3.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　301032942
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目９番１号
(74)代理人　100107766
弁理士　伊東 忠重
(74)代理人　100070150
弁理士　伊東 忠彦
(72)発明者　李 松田
千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目９番１号
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構内
(72)発明者　境 誠司
千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目９番１号
国立研究開発法人量子科学技術研究開発
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　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

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
結晶構造としてＬ２$_1$構造を有するホイスラー合金と、
　前記ホイスラー合金の表面で前記ホイスラー合金と直接接触し、かつ電子構造としてディラックコーン構造を有するグラフェンと、
を有する積層構造。
【請求項２】
　前記グラフェンは、前記ホイスラー合金と炭素との反応生成物である、請求項１に記載の積層構造。
【請求項３】
　前記積層構造は、所定の入射角での反射高速電子回折で、前記グラフェンからの回折と前記ホイスラー合金からの回折との双方を示す、請求項１または２に記載の積層構造。
【請求項４】
　第１のホイスラー合金層と、
　第２のホイスラー合金層と、
　前記第１のホイスラー合金層と前記第２のホイスラー合金層との間に配置され、かつ電子構造としてディラックコーン構造を有するグラフェン層と、
を有し、
　前記グラフェン層は、前記第１のホイスラー合金層と前記第２のホイスラー合金層の少なくとも一方であり結晶構造としてＬ２$_1$構造を有するホイスラー合金層と直接接触して

いる、積層構造。
【請求項５】
前記グラフェン層と前記第１のホイスラー合金層との界面、及び前記グラフェン層と前記第２のホイスラー合金層との界面に酸化物を有しない請求項４に記載の積層構造。
【請求項６】
請求項４または５に記載の積層構造と、
前記積層構造に設けられる電極層と、
を有する磁気抵抗素子。
【請求項７】
真空下で基板の上にホイスラー合金の薄膜を形成し、
真空を維持したまま前記基板の温度が５００℃以上、６５０℃以下の範囲にされた状態で前記ホイスラー合金の薄膜の表面でグラフェンを成長させる、
積層構造の製造方法。
【請求項８】
前記ホイスラー合金の薄膜の表面に炭素を含む原料を供給し、
前記炭素と前記ホイスラー合金を反応させて前記ホイスラー合金の薄膜の前記表面でグラフェンを成長させる、
請求項７に記載の積層構造の製造方法。
【請求項９】
前記グラフェンは、化学気相成長法または物理気相成長法によって形成される、請求項７または８に記載の積層構造の製造方法。
【請求項１０】
前記ホイスラー合金の薄膜を第１の真空チャンバー内で形成し、
前記ホイスラー合金の薄膜が形成された前記基板を、前記真空を維持したまま第２の真空チャンバーに移動し、
前記第２の真空チャンバー内で前記グラフェンを成長させる、
請求項７～９のいずれか１項に記載の積層構造の製造方法。
【請求項１１】
真空度を1×10^{-5}Ｐａ以下にした前記第１の真空チャンバー内で前記ホイスラー合金の薄膜を形成する、
請求項１０に記載の積層構造の製造方法。
【請求項１２】
真空度を1×10^{-5}Ｐａ以下にした前記第２の真空チャンバー内で前記グラフェンを成長させる、
請求項１０または１１に記載の積層構造の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、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に関し、特にホイスラー合金とグラフェンの積層に関する。
【背景技術】
【０００２】
情報化社会の発展に伴い、磁気メモリの記録密度のさらなる向上が求められている。現在の磁気メモリでは、磁気抵抗比が比較的高い磁気トンネル接合（ＭＴＪ：Magnetic Tunnel Junction）素子が用いられている。
【０００３】
一方、グラフェンは、その優れた電気的、物理的特性により、高度なスピントロニクスデバイスへの道を開く有望な材料と考えられている。これまで、グラフェンチャネルにおいて面内スピン輸送を扱う面内電流（current-in-plane; CIP）型の磁気抵抗素子への応用が研究されてきた。近年では、グラフェンをスペーサ層あるいはトンネルバリア層の材

料として用いる面直電流（current-perpendicular-to-plane; CPP）型の磁気抵抗素子の開発が関心を集めている。グラフェンベースの面直電流型の磁気抵抗素子は、低い電気抵抗を示しつつ大きな磁気抵抗効果を示し、次世代の高速かつ低消費電力のストレージ、及び、メモリテクノロジーへの道を開くことが期待されている（たとえば、非特許文献１参照）。

【０００４】

ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）等の磁性金属の表面でグラフェンが成長する際に、磁性金属に厚さが１原子層から数原子層のＣｕを挿入することで、グラフェンへのスピン注入特性を改善する方法が提案されている（たとえば、非特許文献１参照）。ニッケル上でグラフェンが化学気相成長（ＣＶＤ：Chemical Vapor Deposition）する際に、成長雰囲気を制御してグラフェンの層数を正確に制御する方法も提案されている（たとえば、非特許文献２参照）。

【０００５】

ＭＴＪ素子の強磁性層の材料の例としてホイスラー合金が挙げられ、電極材料の例としてグラフェンが挙げられている（たとえば、特許文献１参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】特開２０１６－１７７６８９号

【非特許文献】

【０００７】

【文献】Karpan et al, Phys. Rev. Lett. 99, 176602 (2007)

【文献】Entani et al, J. Appl. Phys. 6, 064324 (2012)

【文献】Entani et al, Carbon 61, 134 (2013)

【文献】Li et al, Appl. Phys. Lett. 103, 042405 (2013)

【文献】Liu et al, Sci. Rep. 5, 11911 (2015)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

一般的なＭＴＪ素子では、絶縁材料で形成された絶縁層を、スペーサ層あるいはトンネルバリア層に用いているため、素子の電気抵抗が高い。絶縁層を薄くして電気抵抗を下げようとすると、絶縁層を形成する酸化物の質や厚さの均一性が低下し、磁気抵抗比が低下する。このトレードオフにより、既存のＭＴＪ素子では、電子のスピン偏極率を反映する磁気抵抗比の高さと、スピン偏極電流が流れるときの電気抵抗または面積抵抗の大きさを、次世代の磁気メモリに必要とされる領域に合わせることができない。

【０００９】

非特許文献１では、磁性金属とグラフェンのヘテロ構造でスピンフィルタリング効果を奏するが、界面でのグラフェンと強磁性体の化学的相互作用によって、グラフェンの電子構造が大きく変化する。グラフェンの電子構造の変化、すなわちディラックコーンの構造の破壊（たとえば、非特許文献３）は、フィルタリング効率の低下と磁気抵抗比の低下につながる。

【００１０】

本発明は、高いスピン偏極率と、低い電気抵抗を両立させた積層構造と、これを利用した磁気抵抗素子、及び積層構造の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

以下に開示する態様は、既知の物質の中でスピン偏極率が最も高いホイスラー合金と、既知の物質の中でスピン軌道相互作用が最も弱く、かつ電気抵抗の低いグラフェンとの積層を実現する。

【００１２】

開示の第１の態様では、積層構造は、
ホイスラー合金と、
前記ホイスラー合金の表面で前記ホイスラー合金と直接接触するグラフェンと、
を有する。
【００１３】
開示の第２の態様では、積層構造は、
第１のホイスラー合金層と、
第２のホイスラー合金層と、
前記第１のホイスラー合金層と前記前記第２のホイスラー合金層との間に配置されるグラフェン層と、
を有する。
【００１４】
開示の第３の態様では、積層構造の製造方法は、
真空下で基板上にホイスラー合金の薄膜を形成し、
真空を維持したまま前記ホイスラー合金の薄膜の表面でグラフェンを成長させる。
【発明の効果】
【００１５】
本発明は、高いスピン偏極率と、低い電気抵抗を両立させた積層構造及びその製造方法を提供することができる。また、本発明の積層構造を適用した磁気抵抗素子は、次世代の磁気メモリに必要とされる高い磁気抵抗比と、低い面積抵抗で、高密度の記録を実現することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１６】
【図１】実施形態の積層構造の断面を示す模式図である。
【図２】グラフェン／ホイスラー合金の積層構造を断面方向からみた模式図である。
【図３】実施形態のグラフェン／ホイスラー合金の積層構造の製造方法のフローチャートである。
【図４Ａ】曝露量（グラフェンの原料ガスの供給量）に伴うホイスラー合金（ＣＦＧＧ薄膜）の上のグラフェンの成長を示す光学顕微鏡像である。
【図４Ｂ】暴露量（グラフェンの原料ガスの供給量）に伴うホイスラー合金（ＣＦＧＧ薄膜）の上のグラフェンの成長を示す光学顕微鏡像である。
【図５】実施形態の積層構造のラマンスペクトルである。
【図６Ａ】実施形態の積層構造の反射高速電子回折（ＲＨＥＥＤ：Reflection high Energy Electron Diffraction）画像である。
【図６Ｂ】実施形態の積層構造の図６Ａとは異なる角度からのＲＨＥＥＤ画像である。
【図７Ａ】実施形態の積層構造におけるホイスラー合金（ＣＦＧＧ薄膜）の構成元素（Ｃｏ）の磁気モーメントの積層構造表面（グラフェンの位置）を基準とした深さ依存性を示す図である。
【図７Ｂ】実施形態の積層構造におけるホイスラー合金（ＣＦＧＧ薄膜）の構成元素（Ｆｅ）の磁気モーメントの表面（グラフェンの位置）からの深さ依存性を示す図である。
【図８】積層構造の表面にあるグラフェンからの各深さにおけるホイスラー合金（ＣＦＧＧ薄膜）のスピン偏極率の図である。
【図９】別の実施形態の積層構造の模式図である。
【図１０】図８の積層構造を用いた磁気抵抗素子の模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
実施形態では、ホイスラー合金とグラフェンが直接、接する積層構造を実現する。ホイスラー合金は、高いスピン偏極率をもつ。グラフェンは、厚さが均一で、電気抵抗が小さく、スピンの向きに乱れを生じさせる要因であるスピン軌道相互作用が小さい。
【００１８】

ホイスラー合金の表面は酸化しやすく、これまで、ホイスラー合金の表面で直接グラフェンを成長させた例は報告されていない。上述した特許文献では、電極の材料の一例として強磁性層上のグラフェンが記載されているが、具体的なグラフェンの形成方法には言及されていない。ホイスラー合金を用いた強磁性層上にグラフェンが配置されるとしたら、転写法を用いることになる。

【００１９】

これに対し、実施形態では、厚さが一原子層（すなわち単層）または複数原子層（すなわち多層）のグラフェンを、ホイスラー合金の表面で、直接、成長させて、磁気抵抗比が高く、面積抵抗の小さい積層構造を実現する。

【００２０】

＜グラフェン／ホイスラー合金の二層構造＞

図１は、実施形態の積層構造１０の断面を示す模式図である。ホイスラー合金１１の表面に、ホイスラー合金１１と直接接触するグラフェン１２の層が配置されている。この明細書と特許請求の範囲で、ホイスラー合金１１とグラフェン１２が「直接接触する」というときは、グラフェン１２とホイスラー合金１１の界面に酸化物等が介在せずに、ホイスラー合金１１とグラフェン１２が物理的に接触していることをいう。

【００２１】

別の言い方をすると、グラフェン１２は、ホイスラー合金１１と炭素との反応生成物であり、ホイスラー合金１１の表面に直接形成されている。実施形態の積層構造１０に含まれるグラフェン１２は、転写法によりホイスラー合金１１の表面に配置されたグラフェン層とは、根本的に異なる。転写法によってホイスラー合金１１の表面にグラフェン層が配置され場合、界面にかならず酸化物の膜が介在することになる。

【００２２】

実施形態の積層構造１０では、ホイスラー合金１１とグラフェン１２の間に酸化物などが介在しないため、低い電気抵抗と、高い磁気抵抗比が達成される。

【００２３】

ホイスラー合金は、そのハーフメタル性により既知の物質の中で伝導電子のスピン偏極率が最も高く、室温で１００％に近い値を示す。即ち、ホイスラー合金は、電子スピンの向きをそろえる性能に優れる。

【００２４】

一実施形態では、ホイスラー合金のうち、一般式X_2YZで表されるフルホイスラー合金を用いる。ここで、ＸとＹは遷移金属元素、Ｚは１３－１５族元素である。フルホイスラー合金は、４個の面心立方（ｆｃｃ：face-centered cubic）格子が入れ子になった$L2_1$構造とよばれる結晶構造を持つ。フルホイスラー合金は、キュリー温度が高く、ハーフメタル特性を示す系が多い点で好ましいが、一般式ＸＹＺで表されるハーフホイスラー合金を用いてもよい。

【００２５】

ハーフメタルは、スピンの方向によって金属的な状態と、バンドギャップを有する半導体的な状態を持つ。それにより、フェルミ準位では電子のスピンの向きが一方向に完全にそろって、スピン偏極率が１００％になる。

【００２６】

Ｘとして、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ等を用いることができる。一例として、キュリー温度とスピン偏極率が高いCo_2YZで表されるホイスラー合金を用いる。Ｙは、Ｖ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｆｅ、これらの組み合わせ、などから選択される。Ｚは、Ａｌ、Ｓｉ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｓｎこれらの組み合わせ、などから選択される。

【００２７】

具体的なCo_2YZの組み合わせとして、Co_2VAl、Co_2VSi、Co_2VGa、Co_2VGe、Co_2VSn、Co_2CrAl、Co_2CrSi、Co_2CrGa、Co_2CrGe、Co_2CrSn、Co_2TiAl、Co_2TiSi、Co_2TiGa、Co_2TiGe、Co_2TiSn、Co_2MnAl、Co_2MnSi、Co_2MnGa、Co_2Mn

Ｇｅ、Co_2MnSn、Co_2FeAl、Co_2FeSi、Co_2FeGa、Co_2FeGe、Co_2FeSn、$Co_2FeGe_{1-x}Ga_x$、$Co_2MnGe_{1-x}Ga_x$、$Co_2FeAl_{1-x}Si_x$、$Co_2Fe_{1-x}Mn_xSi$、$Co_2Mn_{1-x}Fe_xGe$、$Co_2Fe_{1-x}Ti_xSi$（０＜ｘ＜１）などが挙げられる。

【００２８】

グラフェン１２は、炭素（Ｃ）原子がハニカム状に結合したシート状の物質である。グラフェンの伝導帯と価電子帯の電子のエネルギーと運動量の関係は、ディラック点（波数空間のＫ点またはＫ’点）で頂点が接する対称な円錐（ディラックコーン）で模擬され得る。グラフェンは、バンドギャップを持たないため電気抵抗が低く、ディラックコーンを持つためキャリア移動度が高い。また、既知の物質の中でスピン軌道相互作用が最も小さく、スピンの散乱が生じにくい。即ち、グラフェンは、スピンの向きを保って伝える性能に優れる。

【００２９】

これらの特性により、グラフェンを面直電流型磁気抵抗素子の低抵抗なスペーサ層、あるいはトンネルバリア層として用いることが可能である。

【００３０】

図２は、グラフェン／ホイスラー合金の積層構造を断面方向からみた模式図である。（００１）配向した$L2_1$構造のホイスラー合金１１を側面（断面方向）から見た場合、Ｘ原子１１ａが位置する層（Ｌ１、Ｌ３、Ｌ５、…）と、Ｙ原子１１ｂ、及びＺ原子１１ｃが位置する層（Ｌ２、Ｌ４、…）が、交互に位置する。Ｘ原子１１ａが位置する層と、Ｙ原子１１ｂ、及びＺ原子１１ｃが位置する層の順序が逆の場合、すなわち、Ｘ原子１１ａがＬ２、Ｌ４、…、Ｙ原子１１ｂ、及びＺ原子１１ｃがＬ１、Ｌ３、Ｌ５、…に位置する場合もある。

【００３１】

$Co_2FeGe_{1-x}Ga_x$（０＜ｘ＜１）を用いる場合、たとえば、奇数番号の層（Ｌ１、Ｌ３、Ｌ５、…）にＣｏが位置し、偶数番号の層（Ｌ２、Ｌ４、…）にＦｅ、Ｇｅ、及びＧａが位置する。

【００３２】

グラフェン１２は、Ｃ原子１２ａの結合により六角形格子が形成されている。Ｃ原子１２ａのｓ軌道と、２つのｐ軌道が混成している。２ｓ軌道の電子の１つが２ｐ軌道に励起され、面内でｓ軌道、ｐｘ軌道、及び、ｐｙ軌道が、互いに１２０°の角度を成して配向している。このような構造のグラフェン１２は、面内方向に強い結合力を持つ。

【００３３】

一般的に、Ｎｉ、Ｃｏなどの磁性金属の上で、ＣＶＤ法によりグラフェンを成長させる場合、磁性金属の表面に炭化水素を含む原料ガスを供給する。しかし、ホイスラー合金は、単純な構造の磁性金属と異なり、多種類の元素を含み、複雑な結晶構造を有する。このため、ホイスラー合金の表面で直接グラフェンを成長させた積層構造は、これまでに報告された例がない。

【００３４】

ホイスラー合金の表面は容易に酸化される。ＣＶＤ法では酸化したホイスラー合金の表面でグラフェンを成長させることができない。転写法を用いると、酸化したホイスラー合金の表面にグラフェンを配置することが可能であるが、その場合、ホイスラー合金とグラフェン層の界面に金属酸化物の層が残る。金属酸化物が介在する積層構造をＭＴＪ素子に適用すると、グラフェンがもつ低い電気抵抗特性が損なわれる。

【００３５】

実施形態では、高い真空度を保ちながら、スパッタリング法とＣＶＤ法を用いてホイスラー合金の薄膜とグラフェンを、順次成長させる。

【００３６】

図３は、実施形態のグラフェン／ホイスラー合金の積層構造の製造方法のフローチャートである。まず、真空中で、ホイスラー合金の薄膜を成長させる（Ｓ１１）。この明細書

と特許請求の範囲で、「真空下」または「真空中」というときは、１×１０$^{-4}$Ｐａ以下の高真空状態を意味する。一例として、真空度が１×１０$^{-5}$Ｐａ以下、より好ましくは１×１０$^{-6}$Ｐａ以下の真空チャンバー内で、マグネトロンスパッタリングなどのスパッタリング法により、単結晶ＭｇＯ（００１）基板の上にホイスラー合金の薄膜を形成する。ホイスラー合金の薄膜の厚さは、例えば、１～２００ｎｍであり、好ましくは、１０～１００ｎｍである。

【００３７】

本実施形態中において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後の下限値自体及び上限値自体を数値範囲に含む。なお、ホイスラー合金の薄膜を形成するための基板の材料としては、上記したＭｇＯに代えて、SiO_2を適用してもよい。基板上にＲｕ、Ａｇ、Ｃｒ、Ｔａ、ＮｉＡｌ合金などの薄膜を形成し、それらを下地にしてホイスラー合金薄膜を形成してもよい。

【００３８】

ホイスラー合金薄膜の厚さが、例えば１ｎｍ未満のときは、強磁性、高いスピン偏極率といったホイスラー合金の特性が十分に発現されない。ホイスラー合金薄膜の厚さが２００ｎｍを超えると、積層構造１０が適用される素子の小型化と薄膜化が困難になる。

【００３９】

一例として、化学量論組成比が$Co_2FeGe_{0.5}Ga_{0.5}$の母材またはターゲットを用いて、$Co_2FeGe_{0.5}Ga_{0.5}$（以下、「ＣＦＧＧ」と略称する）の薄膜を単結晶ＭｇＯ（００１）基板上に形成する。ＣＦＧＧは、ホイスラー合金の中でも、最も高いスピン偏極率をもつ。Ａｒガスの圧力を０．５Ｐａ～１Ｐａ、基板温度を５００℃～６５０℃、投入電力を１０～６０Ｗとする。マグネトロンスパッタリングにより、結晶方位が（００１）に揃った単結晶状のＣＦＧＧ薄膜が形成される。

【００４０】

次に、ＣＦＧＧ薄膜を真空中に保ったまま、第２の真空チャンバーに移動する（Ｓ１２）。高真空な状態を維持するために、複数の真空チャンバーを密閉状態で縦列に接続した成膜装置を利用してもよい。

【００４１】

次に、第２の真空チャンバー内において、ＣＶＤ法により、ＣＦＧＧ薄膜上で直接、グラフェンを成長させる。第２の真空チャンバーの真空度は、１×１０$^{-5}$Ｐａ以下、より好ましくは、１×１０$^{-6}$Ｐａ以下である。

【００４２】

原料ガスとして、メタン（CH_4）、エチレン（C_2H_4）、アセチレン（C_2H_2）、ベンゼン（C_6H_6）、トルエン（$C_6H_5CH_3$）、メタノール（CH_3OH）など、グラフェンの原料となる炭化水素を含むガスをホイスラー合金の薄膜の表面に供給する（Ｓ１３）。原料ガスの圧力は１Ｐａ以下である。

【００４３】

原料ガスを供給しながら、基板の温度が５００～６５０℃の範囲に温度管理された状態で、炭素とＣＦＧＧを反応させて（Ｓ１４）、ＣＦＧＧ薄膜上に、反応生成物としてのグラフェン膜を形成する（Ｓ１５）。基板温度が６５０℃を超えると、ＣＦＧＧ薄膜の平坦性が損なわれ、成長するグラフェンの均一性が損なわれる。基板温度が５００℃未満だと、ＣＦＧＧ薄膜は、ハーフメタル特性の発現に必要な$L2_1$構造を示さなくなる。換言すると、基板温度の上記した５００℃は、ホイスラー合金であるＣＦＧＧが、ハーフメタル性の発現に必要な$L2_1$構造に変態するための下限の温度である。

【００４４】

ＣＦＧＧ薄膜の配置された第２の真空チャンバー内へ（ＣＦＧＧ薄膜上に）原料ガスを、１×１０^{4}Ｌ～１×１０^{5}Ｌ（１Ｌ（ラングミュア）＝１．３３×１０$^{-4}$Ｐａ・ｓｅｃ）の条件で供給することで、ＣＦＧＧ薄膜上に被覆率１００％で単層グラフェンが形成される。このように真空を維持して、単結晶ＣＦＧＧ薄膜上へのＣＶＤを行うことで、完全なカバレッジで高品質の単層グラフェンが得られる。

【００４５】
図３の製造方法により、界面に酸化物などを介在させずに、ホイスラー合金の薄膜上に直接グラフェンを形成することができる。また、真空を維持した状態で、ＣＶＤ法によりホイスラー合金薄膜の表面でグラフェンを成長させるので、ウエハー状など任意の形状や大きさの基板に大面積のグラフェン／ホイスラー合金積層構造を形成することができる。さらに、このようにして作成したグラフェン／ホイスラー合金積層構造は、表面が安定なグラフェンで完全に覆われているため、大気中に取り出してもホイスラー合金が酸化しない。これらは、大規模な集積型デバイスへの応用や実用材料としての利用の容易性を示唆している。
【００４６】
＜グラフェン／ＣＦＧＧ積層構造の特性評価＞
図４Ａは、部分的にグラフェンがホイスラー合金の表面を被覆した状態の光学顕微鏡像である。明るいコントラストはグラフェンで覆われた領域を示す。暗いコントラストは、グラフェンで覆われていないＣＦＧＧの領域を示す。このようなコントラストの明暗は、形成されたままのグラフェン／ＣＦＧＧ積層構造には見られない。グラフェン／ＣＦＧＧ積層構造を大気中また酸素雰囲気で加熱することで、グラフェンで被覆されておらず、ＣＦＧＧ薄膜が表面に露出している領域だけが酸化し、変色することでコントラストが生じる。
【００４７】
図４Ｂは、グラフェンでＣＦＧＧ薄膜の表面が完全に被覆された状態の光学顕微鏡像である。ＣＶＤ法におけるグラフェンの成長速度はグラフェンの厚さに応じて大きく変化する。グラフェンの原料となる原料ガスの供給量（曝露量）などを含む原料ガスの供給条件を適切に制御することによって、被覆率が１００％、均一な単層グラフェンの形成が可能である。さらに、曝露量を増加させることで、厚さが数層の多層グラフェンを形成することもできる。
【００４８】
図５は、実施形態の積層構造１０のラマンスペクトルである。グラフェン固有のラマンピーク（Ｄバンド、Ｇバンド、及び、２Ｄバンド）がスペクトルに表れている。Ｇバンドと比較して、欠陥に起因するＤバンドの強度が小さいことは、ＣＦＧＧ上に形成された単層グラフェンの結晶品質の高さを示している。
【００４９】
Ｇバンドに対する２Ｄバンドの面積強度比（Ｉ(2D)／Ｉ(G)）は、約１．１である。このことは、単層グラフェンがＣＦＧＧから生じる電荷ドーピング効果を受けることを示している。
【００５０】
図６Ａと図６Ｂは、実施形態の積層構造１０のＲＨＥＥＤ画像である。図６Ａは、ＭｇＯ基板の[１１０]方向と平行な角度で入射した電子ビームから得られた画像、図６Ｂは、ＭｇＯ基板の[１００]方向と平行な角度で入射した電子ビームから得られた画像である。
【００５１】
図６Ａ、及び図６Ｂで、下向きの矢印はＣＦＧＧからの反射パターン、上向きの矢印は、単層グラフェン（図中、「ＳＬＧ」と標記）からの回折パターンである。グラフェンとＣＦＧＧの双方から得られる鋭い縞模様の反射パターンは、ＣＦＧＧ薄膜上でグラフェンが直接成長していること、及び、ＣＦＧＧとグラフェンの界面は原子レベルで平坦であることを裏付けている。
【００５２】
ホイスラー合金とグラフェンの間に酸化膜などが介在している場合は、ホイスラー合金からのＲＨＥＥＤ回折パターンは観察されない。ホイスラー合金とグラフェンの界面に酸化物などが介在しないことは積層構造体のＲＨＥＥＤ回折パターンを調べれば、すぐにわかる。
【００５３】

図６Ｂで、ＣＦＧＧのグレイの下向き矢印は、ＣＦＧＧのＬ２$_1$結晶相に由来する１／２次の超格子回折である。この超格子回折は、ＣＦＧＧのハーフメタル性に関する結晶構造がグラフェンとＣＦＧＧの界面付近でも十分に保たれていることを示している。

【００５４】

図６Ａ、及び図６ＢのＲＨＥＥＤ画像から、グラフェンとの界面に近いＣＦＧＧの格子定数は、０．５７ｎｍと評価される。これは、Ｘ線回折（ＸＲＤ：X-ray diffraction）によるＣＦＧＧ薄膜全体の格子定数の評価結果（０．５７４ｎｍ）と一致している。

【００５５】

図６Ｂで、ＳＬＧの破線の上向き矢印は、グラフェンの回折ラインと、ＣＦＧＧの回折ラインがオーバーラップしていることを示す。ＣＦＧＧの回折パターンと異なり、グラフェンからの回折パターンと強度は、入射方位角への明確な依存性を示さない。これは、ＣＦＧＧの（００１）面に対するグラフェンの六角形格子のランダムな面内配向を示している。

【００５６】

グラフェン結晶の面内配向のランダム性（すなわち多結晶性）は、グラフェンとＣＦＧＧ（００１）面との間の結合性の弱さを反映している。グラフェンとＣＦＧＧの間の結合性は弱いファンデルワールス相互作用によるので、グラフェンの電子状態（ゼロバンドギャップやディラックコーンで説明される、高い電子移動度とスピンの伝達性能）に対する悪影響が少ない。

【００５７】

実施形態で成長された単層グラフェンの格子定数は、ＲＨＥＥＤ画像から０．２５ｎｍと推定される。これは、グラファイトの面内格子定数（０．２４６ｎｍ）と一致している。

【００５８】

このように、真空を維持して、ＣＦＧＧ薄膜の上で、ＣＶＤ法によりグラフェンを成長させることで、１００％のカバレッジで高品質なグラフェンを成長させることができる。

【００５９】

＜グラフェン／ＣＦＧＧ界面での磁気特性＞

図７Ａ、及び図７Ｂは、実施形態の積層構造１０におけるＣＦＧＧ薄膜の磁気モーメントの深さ依存性を示す。図７Ａは、ＣＦＧＧを形成するＣｏ原子の磁気モーメントの深さ依存性、図７Ｂは、Ｆｅ原子の磁気モーメントの深さ依存性である。磁気モーメントは、磁性の強さを示す指標である。

【００６０】

グラフェンとＣＦＧＧの界面領域の磁性は、深さ分解Ｘ線磁気円二色性（ＤＲ－ＸＭＣＤ：Depth-Resolved X-ray Magnetic Circular Dichroism）分光法によって分析することができる。ＸＭＣＤは、試料を磁化した状態で左円偏光と右円偏光によって測定されたＸ線吸収強度の差である。

【００６１】

各深さにおけるＣｏの磁気モーメントとＦｅの磁気モーメントは、スピン磁気モーメントと、軌道磁気モーメントの総和である。グレイの領域は、ＣＦＧＧ薄膜がグラフェンと接する界面領域である。横軸の数値は、積層構造の表面におけるグラフェンを基準にした深さを表す、ＣｏとＦｅの両方で、界面からの距離が遠い１．７ｎｍの深さからグラフェンとの界面まで、磁気モーメントの大きさは、破線で示した薄膜内部での磁気モーメントの大きさにほぼ維持されている。

【００６２】

深さ方向に０．５ｎｍ～０．７ｎｍの領域で、磁気モーメントが若干低下しているが、磁気モーメントの変化は、薄膜内部での磁気モーメントの１０％以内である。

【００６３】

積層構造１０で、グラフェン／ＣＦＧＧ界面全域にわたって磁気モーメントの大きさが薄膜内部でも維持されていること（つまり、膜厚方向における磁性の均一化が図られいること）は、たとえば非特許文献５に記載される従来のグラフェン／磁性金属ヘテロ構造と

の大きな違いである。

【００６４】

図８は、積層構造表面におけるグラフェンを基準にした各深さでのＣＦＧＧ薄膜のスピン偏極率を示す。なお、この図８のスピン偏極率は、深さ分解Ｘ線磁気円二色性分光法などを用いた実験結果に基づき理論計算を行って得た予測値である。横軸は電子のエネルギー（ｅＶ）、縦軸はスピン偏極率（％）である。横軸の０ｅＶはフェルミ準位を示している。深さが０．３３ｎｍ（３．３Å）、０．４７ｎｍ（４．７Å）、０．６２ｎｍ（６．２Å）、０．７６ｎｍ（７．６Å）のそれぞれで、１００％のスピン偏極率が達成されている。図８の結果は、界面でグラフェンと接する最表面の層がＣｏ原子の試料で、界面領域での電子軌道の状態密度に基づいて計算されているが、最表面の層がＦｅ原子、Ｇｅ原子、およびＧａ原子からなる試料でも、界面付近まで良好なスピン偏極率が得られる。

【００６５】

＜ホイスラー合金／グラフェン／ホイスラー合金の三層構造＞

図９は、別の実施形態の積層構造２０の模式図である。積層構造２０は、ホイスラー合金／グラフェン／ホイスラー合金の三層構造を有する。積層方向で、ホイスラー合金１１と、ホイスラー合金２１の間に、単層または多層のグラフェン１２の層が位置する。

【００６６】

積層構造２０では、２つのホイスラー合金層の間にグラフェン層を挟むことで、高いスピン偏極率と、低い電気抵抗を両立させることができる。積層方向でみて、少なくともホイスラー合金１１とグラフェン１２は、直接接触している。グラフェン１２とホイスラー合金２１も、直接接触していてもよい。

【００６７】

グラフェン１２の上でホイスラー合金２１を直接成長させる場合は、図３のステップＳ１５の後に、真空中に保ったまま、試料をホイスラー合金成膜チャンバーへ移動する。ホイスラー合金１１と同じ組成でホイスラー合金２１の薄膜を形成する場合は、搬送機構を駆動して、最初のチャンバーへ戻せばよい。ホイスラー合金１１と異なる組成でホイスラー合金２１の薄膜を形成する場合は、真空中に保ったまま、別の成膜チャンバーを縦列で接続すればよい。

【００６８】

図９の三層構造の積層構造２０は、二層構造の積層構造１０とともに、磁気抵抗素子に応用可能である。この場合、グラフェン１２はスペーサ層、あるいはトンネルバリア層として機能する。絶縁材料でトンネルバリア層を形成する従来の素子構造と異なり、グラフェンは低い電気抵抗を持ち、かつスピン軌道相互作用が小さい。また、グラフェン/ホイスラー合金界面では、ホイスラー合金の良好な磁性やハーフメタル特性が保たれ得る。これらのことから、積層構造２０を磁気抵抗素子に適用する場合、低い面積抵抗と高い磁気抵抗比を両立することができる。

【００６９】

＜磁気抵抗素子への適用例＞

図１０は、実施形態の積層構造３０を用いた磁気抵抗素子１００の模式図である。基板４５上に、第１導電層４１、積層構造３０、反強磁性層４３、及び第２導電層４２が、この順で積層されている。

【００７０】

積層構造３０では、第１のホイスラー合金層３１と、グラフェン層３２と、第２のホイスラー合金層３３が、この順に積層されている。グラフェン層３２は、強磁性体である第１のホイスラー合金層３１と第２のホイスラー合金層３３の間に挟まれて、スペーサ層、あるいはトンネルバリア層としての役割を果たす。

【００７１】

詳述すると、スペーサ層は、例えば一対の強磁性層に挟まれた層であって、電流が当該スペーサ層本体を経由して（電子が当該スペーサ層内部を移動して）、一対の強磁性層の間を流れるような層を想定している。一方、トンネルバリア層は、同様に例えば一対の強

磁性層に挟まれた層であって、電子（電流）がトンネルバリア層本体を経由せずにトンネル効果によって前記一対の強磁性層の間を移動するような層を想定している。ここで、図１０に例示するグラフェン層３２は、例えば当該グラフェン層３２の厚さと第１、第２のホイスラー合金層３１、３３を構成している材料（磁性材料）などとの組み合わせによっては、上記したスペーサ層としてもトンネルバリア層としても機能し得る。

【００７２】

第１のホイスラー合金層３１は、図１０中に双方向矢印で図示しているように、たとえば、磁化の方向が変化する自由層または記録層である。第２のホイスラー合金層３３は、図１０中に一方向矢印で図示しているように、磁化の方向が固定されたピンド層または参照層である。

【００７３】

反強磁性層４３は、結晶を形成する原子の磁気モーメントが互いに打ち消しあうように配列した、反強磁性の性質を持つ。反強磁性層４３は全体としては自発磁化を持たない。

【００７４】

反強磁性層４３に接する第２のホイスラー合金層３３の磁化の方向は、反強磁性層４３と交換結合し、実用的な大きさの磁場の中では、印可される磁場の方向を向くのが困難である。一方、スペーサ層であるグラフェン層３２を隔てて、第２のホイスラー合金層３３と反対側に位置する第１のホイスラー合金層３１の磁化は電流または磁場の方向に応じて変化する。

【００７５】

第１導電層４１と第２導電層４２は、電極として機能する。第１導電層４１と第２導電層４２の間に印可される電流の向きを切り替えることで、第１のホイスラー合金層３１の磁化の方向が切り替わり、デジタル情報の「０」と「１」の記録が可能になる。

【００７６】

読み出しは、第１のホイスラー合金層３１と第２のホイスラー合金層３３の間の相対的な磁化の方向（平行または反平行）による電気抵抗の変化を読み取ることで、「０」、「１」に対応する情報を読み出す。第１のホイスラー合金層３１の磁化の向きと、第２のホイスラー合金層３３の磁化の向きがそろっているときは（平行）、抵抗が小さい。第１のホイスラー合金層３１の磁化の向きと、第２のホイスラー合金層３３の磁化の向きが逆のときは（反平行）、抵抗が大きい。

【００７７】

実施形態の積層構造３０を用いることで、ホイスラー合金層とグラフェンの界面でも、高いスピン偏極率が保たれている（図８参照）。スペーサ層またはトンネルバリア層として機能するグラフェン層３２では、ディラックコーンと呼ばれる特有な電子状態が保たれている。電子移動度が高く、スピン軌道相互作用が小さいため、スピン伝達能力に優れる。

【００７８】

グラフェンをスペーサ層、あるいはトンネルバリア層に用いた磁気抵抗素子の面積抵抗の大きさは、グラフェンの厚さが１原子層のときは、$10^{-2}\Omega\mu m^2$程度かそれ以上になることが予想される。グラフェンの厚さを１～４原子層の範囲に変化させることで、面積抵抗を、次世代の高記録密度磁気メモリの磁気抵抗素子に必要とされる範囲（10^{-2}～$10^{2}\Omega\mu m^2$程度）に制御できることも予想される。

【００７９】

磁気抵抗素子１００は、ハードディスクドライブ、磁気ランダムアクセスメモリ（ＭＲＡＭ）などに適用可能である。これらの磁気メモリは、電子の磁気的な性質（スピン）を利用して、多くの情報を少ない電力で保存可能である。

【００８０】

本発明は、上述した例に限定されない。ホイスラー合金は、マグネトロンスパッタリングの他に、二極スパッタリング、真空蒸着で形成されてもよい。ホイスラー合金上のグラフェンは、ＣＶＤ法の他に、スパッタリングやパルスレーザー照射により生じた原子状炭素やフラーレンなどの炭素クラスターを蒸着することによる物理気相成長（ＰＶＤ）法に

よっても形成される。ホイスラー合金の成膜条件は、組成、膜厚などに応じて、適宜変更可能である。ホイスラー合金として、$L2_1$型のフルホイスラー合金だけではなく、一般式ＸＹＺで表されるハーフホイスラー合金を用いてもよい。この場合も、真空を維持した状態で、ハーフホイスラー合金の表面で、直接グラフェンを成長させることができる。ハーフホイスラー合金にも、ハーフメタル特性を示すものがあり、一般的な磁性金属と比較して高いスピン偏極率をもつ。

【００８１】

この出願は、2019年11月14日に米国で仮出願された米国仮特許出願第62/935,154、及び2020年3月24日に日本国で出願された特願2020-052726号に基づきその優先権を主張するものであり、これら２件の出願の全内容を参照により援用する。

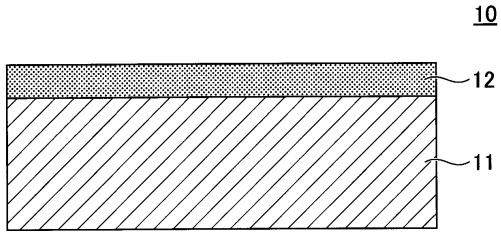
【符号の説明】

【００８２】

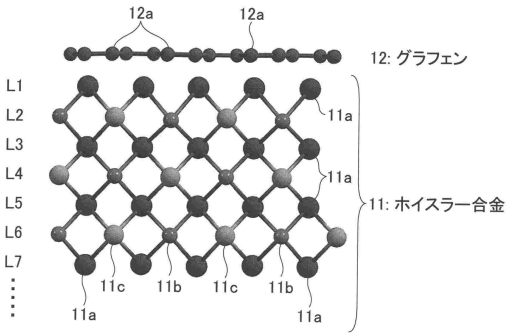
１０、２０、３０　積層構造
１１、２１　ホイスラー合金
１２　グラフェン
３１　第１のホイスラー合金層
３２　グラフェン層
３３　第２のホイスラー合金層
４１　第１導電層
４２　第２導電層
４３　反強磁性層
４５　基板
１００　磁気抵抗素子

【図面】

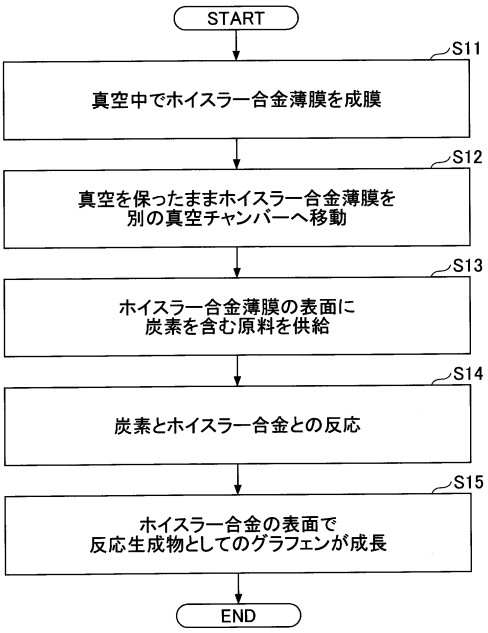
【図１】



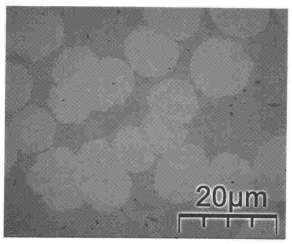
【図２】



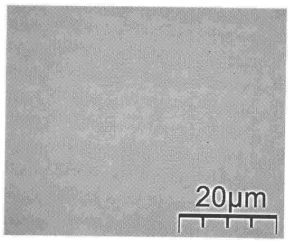
【図３】



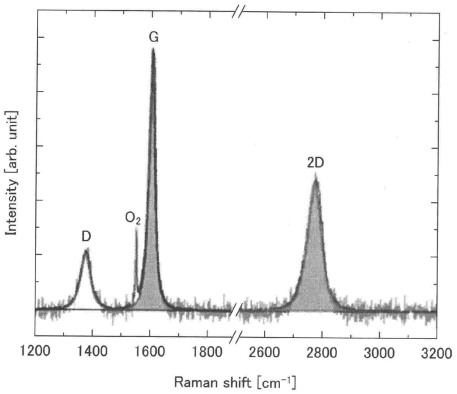
【図４Ａ】



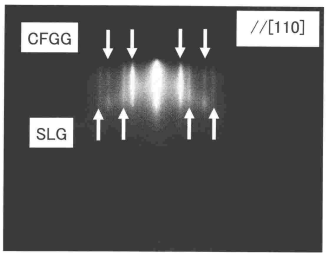
【図４Ｂ】



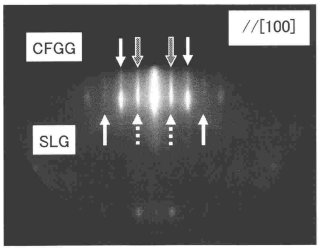
【図５】



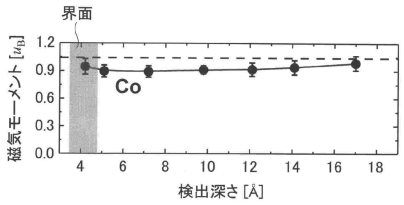
【図６Ａ】



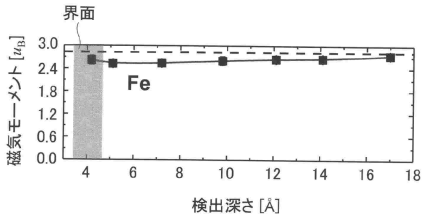
【図６Ｂ】



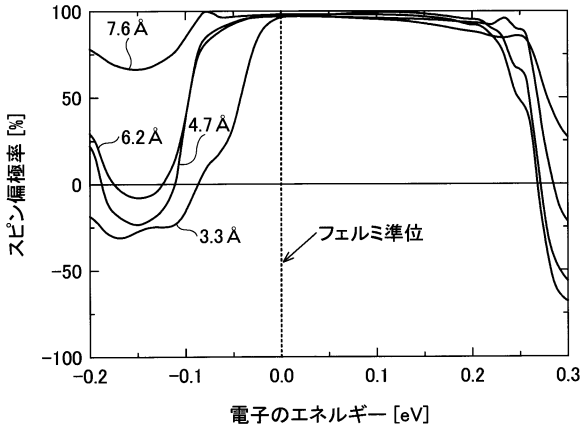
【図７Ａ】


界面
磁気モーメント [μ_B]
1.2
0.9
0.6
0.3
0.0
Co
4
6
8
10
12
14
16
18
検出深さ [Å]

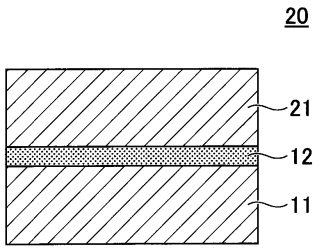
【図７Ｂ】


界面
磁気モーメント [μ_B]
3.0
2.4
1.8
1.2
0.6
0.0
Fe
4
6
8
10
12
14
16
18
検出深さ [Å]

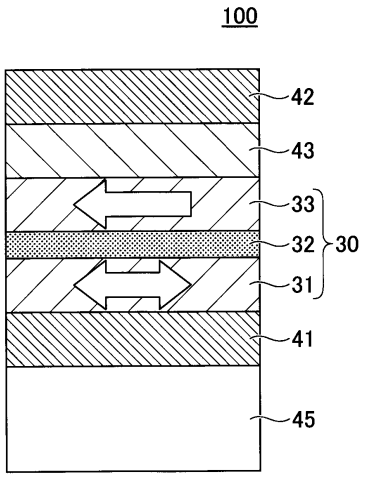
【図８】


100
50
0
−50
−100
スピン偏極率 [%]
7.6 Å
6.2 Å
4.7 Å
3.3 Å
フェルミ準位
−0.2
−0.1
0.0
0.1
0.2
0.3
電子のエネルギー [eV]

【図９】


20
21
12
11

【図１０】



フロントページの続き

(51)国際特許分類
Ｈ１０Ｎ　50/85　(2023.01)

ＦＩ
Ｈ１０Ｎ　50/85

機構内

審査官　木下 直哉

(56)参考文献
米国特許出願公開第２００９／０３２１８６０（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１８／０２４０９６４（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１７／０２４２０８３（ＵＳ，Ａ１）
特開２００６－３１９２３４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１０／０２９７０２（WO，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｆ　１０／００－１０／３２
Ｈ０１Ｆ　４１／１４－４１／３４
Ｈ１０Ｂ　６１／００
Ｈ１０Ｎ　５０／１０
Ｈ１０Ｎ　５０／８５