

令和元年6月11日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05975

研究課題名(和文)電気磁気効果による反強磁性ドメイン反転特性の解明

研究課題名(英文) Investigation of antiferromagnetic domain reversal characteristics by magnetoelectric effect

研究代表者

野崎 友大 (Tomohiro, Nozaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：10610644

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、反強磁性体電気磁気材料Cr2O3薄膜の反強磁性スピン反転特性の解明を通して、デバイス応用が見えてくる1V以下の電圧での反強磁性スピンの操作が可能かの検討を行った。Cr2O3薄膜で問題となっていた反強磁性スピン反転に必要なエネルギー(EH積)の増大現象の原因を解明し、得られた結果をもとに反転エネルギーの低減法を提案・実証し、さらに、薄いCr2O3薄膜でその低減法を実現するために必要となる寄生磁化の付与技術を開発することで、低電圧反転への道筋を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、現在の磁気抵抗メモリ(MRAM)などの情報処理デバイスをさらに高速・高集積、そして低消費電力にできる可能性を持つ反強磁性体スピントロニクスデバイスが成立するかどうかを、書き込み電圧の点から検討し、Cr2O3の膜厚を薄くするほど書き込み電圧が小さくなるスケールを描ける材料を開発できた。反強磁性体材料は情報処理デバイスへ組込むことでその性能の上限を引き上げ、情報量が莫大に増える将来をデバイス面から支えるという社会的意義を持つ。一方で、学術的にも、解明が未だあまり進んでいない反強磁性体の特性解明を行い、分野発展につながる大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the antiferromagnetic spin reversal characteristics of the antiferromagnetic magnetoelectric material Cr2O3 thin film, to clarify whether it is possible to manipulate antiferromagnetic spin at a voltage of 1 V or less. We elucidated the cause of the increase of energy (EH products) necessary for antiferromagnetic spin inversion, which has been a problem in Cr2O3 thin films. We also proposed and demonstrated a method to reduce the inversion energy (EH products) based on the obtained results. Furthermore, we developed a technology to add a parasitic magnetization to Cr2O3 thin film, which is necessary to realize the reduction method with a thin Cr2O3 thin film. Through the study, we have shown a path to achieve low voltage inversion of the antiferromagnetic spin in Cr2O3 thin film.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：反強磁性体 電界制御 電気磁気効果 酸化物

1. 研究開始当初の背景

反強磁性体は、現在磁気抵抗メモリ(MRAM)などに使われている強磁性体スピントロニクス材料よりもさらに高速動作、高集積が可能な材料であり、さらに高性能な情報処理デバイスを実現する候補材料として長い間注目されてきたが、反強磁性スピンの操作・検出が難しいことが応用への道を阻んできた。一方、超低消費電力を実現するスピンの操作方法として、近年、スピンの電界操作が注目を集めている。電気磁気材料反強磁性体 Cr_2O_3 は、電気磁気効果で反強磁性スピン(または反強磁性ドメイン)を電界反転させることができ、かつ交換バイアスを通して検出が可能な材料であり、本研究者が世界で初めて薄膜形態でもスピンの電界操作を実現したこと、デバイス応用に向けた有用な候補の一つとなっている。しかし、 Cr_2O_3 を薄膜化することで、制御に必要なエネルギー(電界と磁界の積、EH積)が数桁も増大してしまうことが見つかり、デバイス応用の可否に関わる深刻な問題となっていた。そのため、電気磁気効果による反強磁性スピン操作の物理解明と、薄膜化による EH 積増大現象の原因究明、そして薄膜試料の EH 積の低減法の確立が、デバイス応用に向けて重要な課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、電気磁気効果と交換バイアスを用いる反強磁性スピンの電界操作の基礎原理を明らかにし、EH 積をデバイス応用可能な値(1V 以下)まで低減することを目的として研究を行った。本研究者はこれまで、 Cr_2O_3 薄膜の反強磁性スピンの電界操作の実現に加えて、 Cr_2O_3 薄膜の電気磁気効果係数 α (電気特性と磁気特性の交差相関係数)の高感度測定技術や、スペーサ層による交換バイアス特性の制御技術を確立しており、それらをもとに、 Cr_2O_3 バルク試料と薄膜試料の電気磁気効果係数 α の比較や、交換バイアス特性と EH 積との関係の調査を通して、電気磁気効果による反強磁性スピンの電界操作の基礎原理の解明に取り組んだ。さらには、“正の交換バイアス”という現象を観測した試料で見られていた、他の試料よりも小さな EH 積を足掛かりに、EH 積低減法について検討を行った。

3. 研究の方法

交換バイアスを持つ Cr_2O_3 /強磁性体積層膜試料はマグネトロンスパッタ法で作製した。基本的な多層膜構造は、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板/ $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ /スペーサ層(Pt , Ru , Cr)/ Co/Pt である。このうち、 Pt , Ru , Cr などの金属材料は DC スパッタで、 Cr_2O_3 は RF スパッタを用いた反応性スパッタ法で作製した。反強磁性スピン反転特性は、試料をホールバー状に微細加工を行ったうえで異常ホール効果によって測定した。電気磁気効果と交換バイアスによる反強磁性スピンの反転は、ネール温度より高い温度から電界と磁界を印加しながら冷却を行う“電界磁界中冷却”と、一定温度下で大きな電界と磁界を同時印加する“等温電界磁界印加”の二つの方法により実行できるが、主に前者の“電界磁界中冷却”の方法により実験を行った。その他の磁気特性の測定には超電導量子干渉磁束計(SQUID)を、反強磁性界面スピンの検出には X 線磁気円二色性の測定を用いた。

4. 研究成果

1)反強磁性スピン電界操作の物理解

まずは、薄膜化による EH 積増大の原因解明を通して、電気磁気効果と交換バイアスを用いる反強磁性スピン電界操作の物理解を試みた。もともと、薄膜化による EH 積増大の原因として、①薄膜化に伴う Cr_2O_3 の電気磁気特性の低下、②膜厚の減少に伴う界面の効果(交換バイアス)の影響の増大の 2 点が起こりうると考えられてきた。我々はまず、高感度測定によって Cr_2O_3 薄膜の電気磁気効果係数 α の大きさを見積り、 Cr_2O_3 薄膜でも Cr_2O_3 バルクと遜色のない電気磁気特性が得られていることを明らかにした。さらに、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 交換結合の間に種々のスペーサ層を挿入することで交換バイアスの大きさを制御した試料の反転特性を調べ、交換バイアスが大きくなるほど EH 積も増大するという関係性を得た。そして、他グループの結果も含めた、これまでの電気磁気効果と交換バイアスを用いる反強磁性スピンの反転実験の結果を整理し、EH 積が交換バイアスのエネルギー(Cr_2O_3 の膜厚の逆数と交換バイアスの大きさに比例)とよい比例関係にあることを見出した(図 1)。これらの結果をもとに、電界磁界冷却中に支配的となるエネルギーを記述する式を提案し、薄膜化による EH 積増大の原因が、膜厚の減少に伴う、界面の効果(交換バイアス)の影響の増大であることを明らかにした。

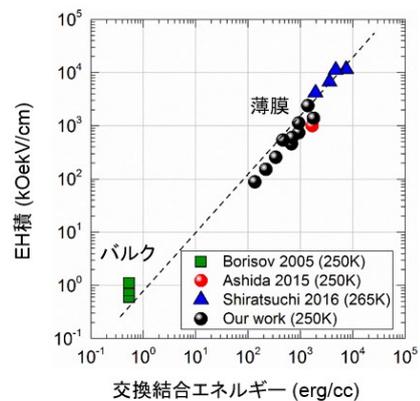


図1. EH積と交換結合エネルギーの関係。

2) EH 積低減法の提案

1) で得られたエネルギーの関係式によると、 Cr_2O_3 単膜では膜厚を薄くすると反強磁性スピン反転に必要な電圧が下がっていくのに対し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}$ のような交換結合膜では、膜厚を薄くするほど単位膜厚あたりの交換バイアスのエネルギーが増大してしまい、EH 積は増大し、反転に必要な電圧は膜厚を薄くしても下がらず一定となるということを示している。一方で、本研究者らは、“正の交換バイアス”と呼ばれる現象を観測した交換結合膜では、他の薄膜試料と比べて小さな EH 積でも反強磁性スピンの電界反転が実現できていることを見出していた。これらの知見を組み合わせることで、 Cr_2O_3 に交換バイアスエネルギーを打ち消すようなゼーマンエネルギーを生じる寄生磁化が存在すると、EH 積は $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 交換結合膜でも Cr_2O_3 単膜と同等まで下げることができ、膜厚を薄くするほど反転電圧を下げるができるという EH 積低減法を提案した。実際に、“正の交換バイアス”が得られた薄膜試料に於いては、 Cr_2O_3 薄膜中に原因不明の寄生磁化が生じており、それが交換バイアスエネルギーとちょうど打ち消しあうとことで EH 積が極小になることを実証し、提案した方法が有効であることを示した。

3) Cr_2O_3 薄膜への寄生磁化付与技術の開発

2) で EH 積低減法の有用性は示したが、これを任意の膜厚の Cr_2O_3 薄膜に適用するためには、 Cr_2O_3 薄膜中の寄生磁化の向きと大きさを自在に制御できる必要があった。そのため、 Cr_2O_3 薄膜へ任意の向きと大きさと磁化を付与する技術の開発を行った。このような磁化は Cr_2O_3 に異種元素を置換することによって得られた。我々は、磁化測定と電気磁気効果係数 α の測定と、X 線磁気円二色性による反強磁性表面スピンの測定を組み合わせることで、得られた寄生磁化が Cr_2O_3 の反強磁性秩序と強く結合しており、置換元素種と置換量によってその向きと大きさを制御できることを明らかにした。具体的には、Al 置換した試料と Ir 置換した試料で同じ反強磁性構造を持つ時に逆向きの寄生磁化が生じることを明らかにした(図 2)。そして、Al 置換した試料に於いて、EH 積低減が可能であることも実証した。磁化の大きさは置換量によって調整できるため、膜厚を薄くしても低電圧反転が可能な材料が開発された。さらに、この試料の持つ寄生磁化を利用すると、一般的には作り出すことが難しい、反強磁性体の単磁区状態(反強磁性表面スピンのそろった状態)を磁場で簡単に作り出すことができる。このような特性は、操作・検出の難しい反強磁性体の特性を比較的簡単に調べるのにも役立つ。このように、反強磁性体の特性解明に役立つ材料を開発したという副次的な結果も得られた。

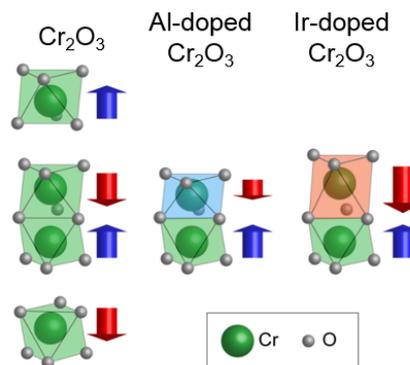


図2. 異種元素置換した Cr_2O_3 の予想される磁気構造. Al(Ir)置換では上(下)向きの寄生磁化が生じている。

4) 低電圧反強磁性スピン反転に向けて

これまでの結果により、電気磁気効果と交換バイアスを用いた反強磁性スピンの反転に於いても、寄生磁化を利用することによって、 Cr_2O_3 薄膜の膜厚が薄くなるほど反転に必要な電圧が小さくなるというスケールリングを成り立たせることが原理的に可能であることを示した。しかし、本研究で、1V を切るようなデバイス応用に可能な低電圧での反転は実証することができなかった。これは、 Cr_2O_3 薄膜の膜質に起因する問題による。スパッタ法で作製した我々の Cr_2O_3 薄膜は 100nm を切るような膜厚では十分な絶縁性が得られず、反強磁性スピンの反転実験に成功していない。100nm 以下の Cr_2O_3 薄膜で絶縁性が得られないという問題は他のグループからも報告があり、抜本的な成膜方法などの改善が必要であると考えられる。本研究者は、最後に、分子線エピタキシー法による Cr_2O_3 薄膜の作製に取り組み、30nm 程度の膜厚でも 500nm のスパッタ薄膜と同等の絶縁性を持つ高品質 Cr_2O_3 薄膜を実現した。100nm 以下の膜厚での反強磁性スピンの電界操作の可能性を示したことから、今後の実現が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

①Tomohiro Nozaki, Satya Prakash Pati, Yohei Shiokawa, Motohiro Suzuki, Toshiaki Ina, Ko Mibu, Muftah Al-Mahdawi, Shujun Ye, and Masashi Sahashi, “Identifying valency and occupation sites of Ir dopants in antiferromagnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films with X-ray absorption fine structure and Mössbauer spectroscopy, Journal of Applied Physics, 査読有, vol. 125 (2019) pp. 113903. (doi: 10.1063/1.5080483)

②Tomohiro Nozaki, Muftah Al-Mahdawi, Yohei Shiokawa, Satya Prakash Pati, Shujun Ye, Yoshinori Kotani, Kentaro Toyoki, Tetsuya Nakamura, Motohiro Suzuki, Syougo Yonemura, Tatsuo Shibata, and Masashi Sahashi, “Manipulation of Antiferromagnetic Spin Using

Tunable Parasitic Magnetization in Magnetoelectric Antiferromagnet”, *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*, 査読有, vol. 12 (2018) pp. 1800366. (doi: 10.1002/pssr.201800366)

③ Tomohiro Nozaki and Masashi Sahashi, “Magnetoelectric manipulation and enhanced operation temperature in antiferromagnetic Cr₂O₃ thin film”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, vol. 57 (2018) pp. 0902A2. (doi: 10.7567/JJAP.57.0902A2)

④ Ye Shujun, Tomohiro Nozaki, Yoshinori Kotani, Kentaro Toyoki, Tetsuya Nakamura, Shogo Yonemura, Tatsuo Shibata, Satya Prakash Pati, Muftah Al-Mahdawi, Yohei Shiokawa, and Masashi Sahashi, “Inserted metals for low-energy magnetoelectric switching in a Cr₂O₃/ferromagnet interfacial exchange-biased thin film system”, *Journal of Materials Chemistry C*, 査読有, vol. 6 (2018) pp. 2962. (doi: 10.1039/c7tc05375d)

⑤ Tomohiro Nozaki, Yohei Shiokawa, Yukiko Kitaoka, Yohei Kota, Hiroshi Imamura, Muftah Al-Mahdawi, Satya Prakash Pati, Shujun Ye, Shogo Yonemura, Tatsuo Shibata, and Masashi Sahashi, “Large perpendicular exchange bias and high blocking temperature in Al-doped Cr₂O₃/Co thin film systems”, *Applied Physics Express*, 査読有, vol. 10 (2017) pp. 73003. (doi: 10.7567/APEX.10.073003)

⑥ Tomohiro Nozaki, Muftah Al-Mahdawi, Satya Prakash Pati, Shujun Ye, Yohei Shiokawa, and Masashi Sahashi, “Magnetoelectric switching energy in Cr₂O₃/Pt/Co perpendicular exchange coupled thin film system with small Cr₂O₃ magnetization”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, vol. 56 (2017) pp. 070302. (doi: 10.7567/JJAP.56.070302)

⑦ Tomohiro Nozaki, Muftah Al-Mahdawi, Satya Prakash Pati, Shujun Ye, and Masashi Sahashi, “Control of lateral ferromagnetic domains in Cr₂O₃/Pt/Co thin film system with positive exchange bias”, *Applied Physics Letters*, 査読有, vol. 110 (2017) pp. 132408. (doi: 10.1063/1.4979546)

⑧ Naoki Shimomura, Satya Prakash Pati, Tomohiro Nozaki, Tatsuo Shibata, and Masashi Sahashi, “Enhancing the blocking temperature of perpendicular-exchange biased Cr₂O₃ thin films using buffer layers”, *AIP Advances*, 査読有, vol. 7 (2017) pp. 025212. (doi: 10.1063/1.4977714)

[学会発表] (計 2 2 件)

① Tomohiro Nozaki, “Manipulation of antiferromagnetic spin using tunable parasitic magnetization in doped Cr₂O₃ film”, NIMS WEEK Academic Symposium, 2018 年.

② 野崎友大, 「メスバウア分光と X 線吸収微細構造による Ir 置換した α-Fe₂O₃ 薄膜の解析」、強制的秩序とその操作に関わる研究グループ第 7 回研究会、2018 年

③ 野崎友大, 「広域 X 線吸収微細構造によるコランダム型酸化物の Ir 置換サイトの解析」、応用物理学会第 79 回秋季学術講演会、2018 年

④ 野崎友大, 「Ir 置換した α-Fe₂O₃ 薄膜の X 線吸収微細構造解析」、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年

⑤ 野崎友大, 「反強磁性体 Cr₂O₃ 薄膜の電界操作」、第 188 回スピニクス研究会、2018 年

⑥ 野崎友大, 「電気磁気材料 Cr₂O₃ 薄膜への元素置換による磁化の誘起」、2018 年強制的秩序とその操作に関する第 6 回研究会、2018 年

⑦ 野崎友大, 「元素置換した電気磁気材料 Cr₂O₃ 薄膜の磁気特性」、H29 スピニクス特別研究会、2017 年

⑧ 野崎友大, 「プラズマエミッションコントローラを用いた反応性スパッタ法による Cr₂O₃ 薄膜の作製」、強制的秩序とその操作に関する第 5 回研究会、2017 年

⑨ Tomohiro Nozaki, “Parasitic magnetization in doped Cr₂O₃ antiferromagnetic film”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年

⑩ Tomohiro Nozaki, “Cr₂O₃ BASED MAGNETOELECTRIC FERRIMAGNET TOWARD

MRAM APPLICATIONS”, The 28th Magnetic Recording Conference, TMRC2017, 2017 年

⑪ Tomohiro Nozaki, “Electric manipulation of perpendicular exchange bias using magnetoelectric Cr₂O₃ thin films”, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2017, 2017 年

⑫ Tomohiro Nozaki, “Control of volume magnetization in magnetoelectric antiferromagnet Cr₂O₃ thin film by doping”, IEEE International Magnetic Conference, Intermag Europe 2017, 2017 年

⑬ Tomohiro Nozaki, “Manipulation of lateral ferromagnetic domain by Pt insertion layer in Cr₂O₃/Co exchange coupled thin film system”, IEEE International Magnetic Conference, Intermag Europe 2017, 2017 年

⑭ Tomohiro Nozaki, “Double hysteresis loop driven by exchange coupling in Cr₂O₃/Pt/Co positive exchange coupled thin film system”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年

⑮ Tomohiro Nozaki, “Voltage control of magnetization using magnetoelectric antiferromagnet Cr₂O₃ sputtered thin film”, International Workshop on Computational Science 2017, 2017 年

⑯ Tomohiro Nozaki, “High blocking temperature of perpendicular exchange bias in Al-doped Cr₂O₃/Co exchange coupled thin film system”, 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2016 年

⑰ Tomohiro Nozaki, “Control of magnetoelectric switching energy in Cr₂O₃ films”, 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2016 年

⑱ 野崎友大, 「電気磁気材料 Cr₂O₃ 薄膜を用いた磁化の電界制御」、第 23 回みちのく磁性談話会、2016 年

⑲ Tomohiro Nozaki, “Spacer layer effect on magnetic properties of Cr₂O₃/Co exchange coupling system”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年

⑳ 野崎友大, 「Al 置換による電気磁気材料 Cr₂O₃ 薄膜の磁気異方性向上」、第 40 回日本磁気学会学術講演会、2016 年

㉑ Tomohiro Nozaki, “Electric switching of Magnetization using Magnetoelectric Cr₂O₃ film”, The 27th Magnetic Recording Conference, 2016 年

㉒ 野崎友大, 「デバイス応用に向けた Cr₂O₃ 電気磁気薄膜材料開発の現状」、日本磁気学会 第 59 回スピニエレクトロニクス専門研究会/第 57 回 化合物新磁性材料専門研究会、2016 年

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年：
国内外の別：

〔その他〕

①プレスリリース「クロム酸化物反強磁性体薄膜の微弱磁化を自在に制御する技術を開発～従来不可能だった数ナノメートル厚の反強磁性スピンの電圧反転も視野に～」2018.10.12.
(<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2018/10/press20181011-eng-pr-impact.html>)

②プレスリリース「反強磁性体スピンの反転に必要な電圧を大幅低減—交換結合ヘテロ構造電圧書き込み磁気記録デバイスに道筋—」2017.6.1.
(<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2017/06/press20170531-04.html>)

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし