

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760520

研究課題名 (和文) 電気磁気効果による超薄膜の磁性制御

研究課題名 (英文) Control of interface magnetism of ultrathin film using magneto-electric effect

研究代表者

白土 優 (SHIRATSUCHI YU)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：70379121

研究成果の概要 (和文)：

電気磁気効果を発現する $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/強磁性積層膜の、結晶構造と界面磁性について検討した。高い垂直交換バイアスの発現には、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と強磁性層の面内原子配列、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶性が重要であることが分かった。垂直交換バイアスとして、約 0.3 erg/cm<sup>2</sup>を達成し、従来の最高の値を実現した。これらの結果から、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、レアメタルフリー低消費電力不揮発メモリに向けた有望な材料であることを見出した。

研究成果の概要 (英文)：

Interface magnetism and structure in  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ferromagnetic thin film were investigated. It is found that for a high perpendicular exchange bias, the similar in-plane atom arrangement between  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ferromagnetic layer and the crystalline quality of  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were important. The perpendicular exchange bias of approximately 0.3 erg/cm<sup>2</sup> was achieved which is a highest value among the reported values. On the basis of the obtained results, it was shown that  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was a promising material for the rare-metal free non-volatile memory with low power consumption.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，金属物性

キーワード：スピニエレクトロニクス， $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，垂直交換バイアス，レアメタルフリー

## 1. 研究開始当初の背景

ユビキタスネット社会の発展にともない、取り扱うデジタル情報量は爆発的に増加している。このため、デジタル情報を取り扱うメモリの高性能化は、社会的要請となっている。現在のメモリの主流は、ダイナミックランダムアクセスメモリ (DRAM)、スタティックランダムアクセスメモリ (SRAM) などの半導体メモリであるが、これらのメモリは待機

時にも常に電力を必要とする揮発型メモリであり、低消費電力化の観点から、不揮発メモリの開発が必須とされている。磁気を用いたメモリである磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) は、デジタル情報を磁性体の磁化方向に対応させるため、待機時に電流を必要としない不揮発メモリである。さらに、MRAH は、高速・大容量・耐久性などを兼ね備えた、ユニバーサルメモリである。しかしながら、

現行の MRAM は、大容量化にともなう消費電力の増大、レアメタルの使用などから、解決すべき課題は多い。これらの課題に対する一つの解決策は、MRAM を電圧駆動型に改良することであり、電圧駆動型 MRAM を実現するための材料開発が盛んに行われている。本研究では、電圧駆動 MRAM として、研究代表者らが提案する  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の電気磁気効果を用いた手法を実現するために、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた高い界面効果の実現と、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスピニエレクトロニクス材料としての可能性について探索した。

## 2. 研究の目的

研究代表者らが提案する  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた新規電圧駆動 MRAM には、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を反強磁性体として用いた際の、高い交換磁気異方性と電気磁気効果の発現が必須である。本研究では、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/強磁性積層膜を作製し、その界面磁性について検討することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 高品位 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜と $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/強磁性積層膜の作製

薄膜作製には、分子線エピタキシー法および、反応性スパッタリング法を用いた。分子線エピタキシー法を用いた薄膜作製では、金属薄膜作製後に、超高真空中で酸化処理を行うことで、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を作製した。

$\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/強磁性積層膜として、本研究では、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co/(Cr, Pt or Au) 薄膜を作製した。また、界面効果の制御を目的として、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co 界面に、1-2 原子層の Au 層を挿入した薄膜についても検討した。

### (2) ナノ構造評価方法

作製した薄膜のナノ構造評価には、表面の原子配列に敏感な反射高速電子線回折法、表面ラフネス測定に原子間力顕微鏡、結晶性評価に X 線回折法を用いた。また、断面構造評価に透過型電子顕微鏡を用いた。

### (3) 界面磁性評価方法

界面磁性評価方法として、独自開発した低温対応磁気光学 Kerr 効果 (MOKE) 測定装置および、超伝導量子干渉磁束計・振動試料型磁力計による磁化測定を用いた。MOKE 測定に用いた測定装置は、温度可変測定のためのクライオスタットを設置することで、0.1°C の温度変化にも対応できる特殊装置である。

## 4. 研究成果

### (1) $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および強磁性層の膜面内原子配列の影響

$\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 薄膜上に積層した Co 薄膜の結晶配向性に対する交換バイアスの影響について検討した。結果として、Co 薄膜が多結晶の

場合、交換バイアス磁場は約 50 Oe と低いが、Co 薄膜を fcc(111)あるいはhcp(0001)配向させることで、交換バイアスは約 300 Oe となり、約 6 倍に上昇する(図 1)。この結果は、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は hcp ベースの結晶構造を有するため、Co が fcc(111)および hcp(0001)配向した場合、膜面内での原子配列が類似するため、Cr イオンと Co との交換結合が容易に起こるためであると考えられる。

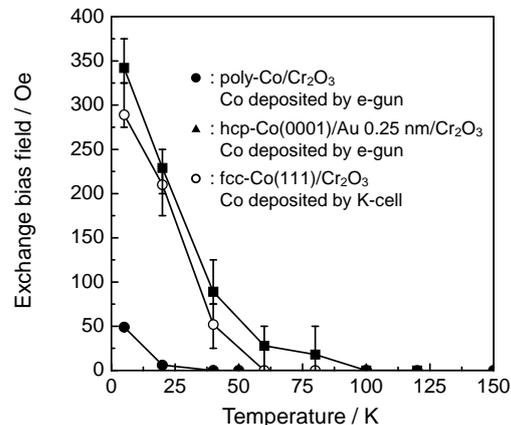


図 1 Co 層の結晶配向性を変化させた  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co 積層膜における垂直交換バイアス。Co 層が fcc(111)あるいは hcp(0001)配向することで、高い垂直交換バイアスが実現できる。

### (2) 強磁性層の磁化方向の影響

$\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co 積層膜の上部層として、Cr および Au を用いて、Co 層の磁化容易方向が垂直交換バイアスに与える影響について検討した。上部層として、Cr 層を用いた場合、Co の磁化容易方向は膜面内方向となり、垂直交換バイアスと直行する。一方、上部層として Au を用いた場合は、Co 層の磁化容易方向は膜面垂直方向となり、垂直交換バイアスの方向と一致する。Co の磁化容易方向を変化させた場合でも、垂直交換バイアス磁場に優位な変化は観測されず、この結果は、垂直交換バイアスには、反強磁性層である  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層内の Cr スピンの方向が強く影響することを示唆する。また、この結果から、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co 積層膜の界面交換結合は、Cr スピン方向に平行となる膜面垂直方向であること、および、従来の反強磁性/強磁性薄膜と異なり、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co 界面においても垂直磁気異方性が誘起されることが示唆される。

### (3) $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の結晶性の影響

$\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 薄膜の作製方法として、反応性スパッタリング法を用いることで、 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 薄膜の結晶性を大幅に改善することに成功した。結果として、発現する垂直交換バイアスの強度を、1-2 桁上昇させることに成功し、約 2700 Oe の値が得られた(図 2)。この値は、現在報告されている垂直交換バイアスの値の中

で、最高の値である。この結果から、 $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ 薄膜は、レアメタルフリー低消費電力不揮発メモリの構成材料として有望であることを示すことが出来た。

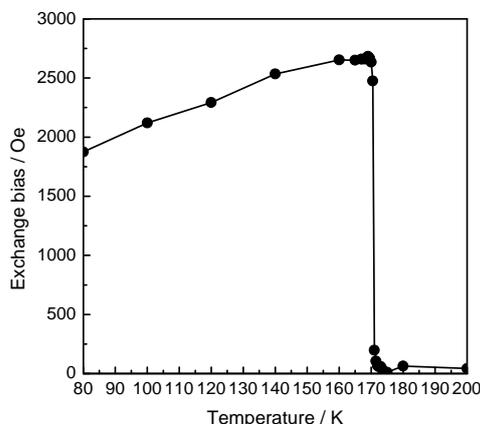


図2 反応性スパッタリング法によって作製した $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Co}$ 積層膜の垂直交換バイアス。最高で、約2700 Oeの交換バイアスが発現しており、この値は、垂直交換バイアスとして報告されている最高値である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計11件)

- ① 白土 優, 納富隼人, 及川博人, 藤田敏章, 中谷亮一, Competition of perpendicular magnetic anisotropy and exchange magnetic anisotropy in Pt/Co/ $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  thin film, Journal of Applied Physics, Vol. 109, 07C101-1 - 07C101-3, 2011年. 査読有.
- ② 白土 優, 河原信一, 納富隼人, 荒河一渡, 森博太郎, 中谷亮一, Effect of crystallinity of Co layer on perpendicular exchange bias in Au-capped ultrathin Co film on  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  thin film, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 323, 579-586, 2011年. 査読有.
- ③ 及川博人, 納富隼人, 藤田敏章, 白土 優, 中谷亮一, 信学技報 (ICICE Technical Report), Vol. 110, 7-11, 2011年. 査読無.
- ④ 白土 優, 藤田敏章, 及川博人, 納富隼人, 中谷亮一, High Perpendicular Exchange Bias with a Unique Temperature dependence in Pt/Co/ $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  Thin Films, Applied Physics Express, Vol. 3, 113001-1 - 113001-3, 2010年. 査読有.
- ⑤ 白土 優, 河原信一, 納富隼人, 中谷亮一,

Interface magnetism of Au/Co/ $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  epitaxial film with perpendicular magnetic anisotropy and perpendicular exchange bias, IEEE Transaction on Magnetics, Vol. 46, 1618-1621, 2010年. 査読有.

- ⑥ 河原信一, 納富隼人, 白土 優, 中谷亮一,  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ 薄膜上に作製したCo超薄膜の磁気異方性に対するCrスピンの影響, 信学技報 (ICICE Technical Report), Vol. 109, 11-16, 2010年. 査読無.
- ⑦ 白土 優, 中谷俊博, 河原信一, 中谷亮一, Magnetic coupling at interface of ultrathin Co film and antiferromagnetic  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  film, Journal of Applied Physics, Vol. 106, 033903-1 - 033903-7, 2010年. 査読有.
- ⑧ 白土 優, 中谷俊博, 河原信一, 中谷亮一, Fabrication of Antiferromagnetic  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  Thin Film and Influence on Magnetism of Ultrathin Co Film, Journal of Magnetic Society of Japan, Vol. 33, 467-472, 2009年. 査読有.
- ⑨ 白土 優, 山下光義, 中谷亮一, 山本雅彦, Magnetic properties of  $\text{Ll}_2$ -type  $\text{CrPt}_3(111)$  film having the different order parameters, Journal of Magnetic Society of Japan, Vol. 33, 447-450, 2009年. 査読有.
- ⑩ 白土 優, 西浦文浩, 立堀賢一, 東浦彰文, 中川敦史, 中谷亮一, 月原富武, 山本雅彦, Magnetic properties of PtV encapsulating of Ni ions, Journal of Magnetic Society of Japan, Vol. 33, 473-476, 2009年. 査読有.
- ⑪ 白土 優, 中谷俊博, 中谷亮一, 山本雅彦, Superparamagnetism of ultrathin Co film on antiferromagnetic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 165, 012034-1 - 012034-6, 2009年. 査読有.

[学会発表] (計27件)

1. 藤田敏章, 納富隼人, 及川博人, 白土 優, 中谷亮一, Control of perpendicular exchange bias in Pt/Co/ $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  thin film by inserting Pt spacer layer at Co/ $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  interface, IEEE International Magnetics Conference 2011, 台湾国際会議場(台北, 台湾), 2011年4月28日.
2. 納富隼人, 及川博人, 藤田敏章, 白土 優, 中谷亮一, Noncollinearity of magnetic anisotropies in perpendicularly exchange biased Pt/Co/ $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  thin film, IEEE International Magnetics Conference 2011, 台湾国際会議場(台北,

- 台湾), 2011年4月28日.
3. 及川博人, 藤田敏章, 納富隼人, 白土 優, 中谷亮一, Sudden onset and its mechanism of high perpendicular exchange bias in Pt/Co/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film, IEEE International Magnetics Conference 2011, 台湾国際会議場 (台北, 台湾), 2011年4月28日.
  4. 及川博人, 納富隼人, 藤田敏章, 白土 優, 中谷亮一, Pt/Co/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜における高い垂直交換バイアスとその特異な温度依存性, 電気情報通信学会 MR 研究会, パナソニック (大阪), 2011年1月20日.
  5. 白土 優, 中谷亮一,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜を反強磁性体として用いた垂直交換バイアス, 金属/酸化物スピントロニクスセミナー (招待講演), 東北大学 (仙台), 2010年12月17日.
  6. 白土 優, 納富隼人, 藤田敏章, 及川博人, 中谷亮一, Competition of exchange anisotropy and perpendicular exchange anisotropy in Pt/Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) thin film, 55th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, アトランタ (アメリカ合衆国), 2010年11月15日.
  7. 白土 優, 藤田敏章, 及川博人, 納富隼人, 中谷亮一, Pt/Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜における垂直交換バイアスの発現と磁化容易方向の変化, 日本金属学会2010年秋期 (第147回) 大会, 北海道大学 (札幌), 2010年9月25日.
  8. 藤田敏章, 及川博人, 白土 優, 中谷亮一, 反応性スパッタリング法による Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜の作製と垂直交換バイアスの発現, 日本金属学会2010年秋期 (第147回) 大会, 北海道大学 (札幌), 2010年9月25日.
  9. 白土 優, 藤田敏章, 及川博人, 納富隼人, 中谷亮一, Pt/Co/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜における交換バイアス磁場の温度依存性, 第34回日本磁気学会学術講演会, つくば国際会議場 (筑波), 2010年9月7日.
  10. 納富隼人, 藤田敏章, 及川博人, 白土 優, 中谷亮一, Co/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における垂直交換バイアスに対するCo層の磁化容易方向の影響, 第34回日本磁気学会学術講演会, つくば国際会議場 (筑波), 2010年9月7日.
  11. 白土 優, Perpendicular exchange bias in Au/Co/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) thin film, The 5th Advanced Materials Research Seminar for exchange program between Gyeongsang National University and Osaka University (招待講演), 大阪大学 (大阪), 2010年7月28日.
  12. 河原信一, 納富隼人, 白土 優, 中谷亮一, Influence of Au insertion layer on perpendicular exchange bias in Au/Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, 仙台国際会議場 (仙台), 2010年7月13日.
  13. 白土 優, 窪谷悟, 中谷亮一, 山本雅彦, Control of magnetic anisotropy of Co/Cr superlattice by substrate inclination, International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, 仙台国際会議場 (仙台), 2010年7月13日.
  14. 白土 優, 2次元/3次元自己組織化を目指した磁性ナノ粒子の創製, 日本磁気学会第172回研究会 (招待講演), 中央大学 (東京), 2010年5月27日.
  15. 河原信一, 納富隼人, 白土 優, 中谷亮一, Au/Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜の磁性に対する Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面へのAu層挿入効果, 日本金属学会2010年春期大会, 筑波大学 (筑波), 2010年3月30日.
  16. 及川博人, 藤田敏章, 白土 優, 中谷亮一, 反応性スパッタリング法によるCo酸化物薄膜の作製, 第4回ポリスケールテクノロジーワークショップ, 東京理科大学 (千葉), 2010年3月5日.
  17. 納富隼人, 河原信一, 白土 優, 中谷亮一, Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜の垂直磁気異方性に対するキャップ層材料の影響, 第4回ポリスケールテクノロジーワークショップ, 東京理科大学 (千葉), 2010年3月5日.
  18. 白土 優, 河原信一, 納富隼人, 中谷亮一, Interface magnetism of Au/Co/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) epitaxial film with perpendicular magnetic anisotropy and perpendicular exchange bias, 11th Joint MMM-INTERMAG Conference, ワシントンDC (アメリカ合衆国), 2010年1月20日.
  19. 河原信一, 納富隼人, 白土 優, 中谷亮一,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜上に作製したCo超薄膜の磁気異方性に対するCrスピンの影響, 電気情報通信学会MR研究会, パナソニック (大阪), 2010年1月21日.
  20. 白土 優, 河原信一, 納富隼人, 中谷亮一, Perpendicular magnetic anisotropy and perpendicular exchange bias in ultrathin Co film on  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), 14th Academic exchange seminar between Shanghai Jiao Tong University and Osaka University (招待講演), 上海交通大学 (上海, 中国), 2009年10月29日.
  21. 河原信一, 白土 優, 納富隼人, 中谷亮一, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)/Co/Au薄膜の垂直磁気異方性と交換バイアス, 日本金属学会2009年

- 秋季大会，京都大学（京都），2009年9月16日。
22. 白土 優，河原信一，納富隼人，中谷亮一， $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜上に成長させたCo超薄膜の垂直磁気異方性，第33回日本磁気学会学術講演会，2009年9月12日。
  23. 久富和郎，白土 優，中谷亮一，荒河一渡，森博太郎， $\text{SrTiO}_3(001)$  基板上に作製されたCo超薄膜の構造と磁性，第33回日本磁気学会学術講演会，2009年9月12日。
  24. 河原信一，納富隼人，白土 優，中谷亮一，Perpendicular magnetic anisotropy and exchange bias in  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Co}/\text{Au}$  film, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 大阪大学（大阪），2009年9月1日。
  25. 白土 優，中谷俊博，河原信一，中谷亮一，Exchange coupling of ultrathin Co film and antiferromagnetic  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  , Magnetism and Optics Research International Symposium for New Storage Technology 2009（招待講演），淡路国際会議場（兵庫），2009年6月18日。
  26. 白土 優，山下光義，中谷亮一，山本雅彦，Magnetic properties of  $\text{Ll}_2$ -type  $\text{CrPt}_3(111)$  thin film having different order parameters, Magnetism and Optics Research International Symposium for New Storage Technology 2009, 淡路国際会議場（兵庫），2009年6月18日。
  27. 白土 優，久富和郎，中谷亮一，Magnetic anisotropy of ultrathin Co film on  $\text{SrTiO}_3(001)$  , Magnetism and Optics Research International Symposium for New Storage Technology 2009, 淡路国際会議場（兵庫），2009年6月18日。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

白土 優 (SHIRATSUCHI YU)  
大阪大学・工学研究科・助教  
研究者番号：70379121