

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360264

研究課題名(和文)低消費電力スピントロニクスに向けた金属/絶縁体界面での垂直磁気異方性

研究課題名(英文) Perpendicular magnetic anisotropy at metal/insulator interface toward spintronics devices with low power consumption

研究代表者

中谷 亮一 (Nakatani, Ryoichi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60314374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：低消費電力スピントロニクスデバイスへの応用を目指して、強磁性金属/反強磁性酸化物積層膜の界面磁気異方の発現メカニズムと電界による界面磁気異方性制御について検討した。主な結果として、(1)反強磁性体としてCr2O3を用いた交換磁気異方性は、強磁性層組成、Cr2O3の結晶性によって変化すること、(2)約1原子層のPt界面層の挿入による新規な温度依存性を発現すること、(3)強磁性層/Cr2O3界面に存在する界面非補償反強磁性スピンのピン止め効果を示した。さらに、Cr2O3の電気磁気効果を基本原理として、電界による交換磁気異方性の極性反転が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Toward spintronic devices with low power consumption, we investigated the interface magnetic anisotropy of metallic ferromagnet (FM)/oxide antiferromagnet stacked film. In particular we focused on the microscopic mechanism and the electric-field control of the exchange anisotropy at the FM/Cr2O3 interface. Main results are (1) the exchange anisotropy energy density changes with the ferromagnetic layer composition and the crystalline quality of the Cr2O3 layer, (2) the new type of temperature dependence of exchange anisotropy, i.e. the high temperature regeneration was found in the Pt/Co/0.2-nm-thick Pt/Cr2O3/Pt stacked film, (3) the interfacial uncompensated Cr spins are un-reversed with the FM spin reversal. We also developed the electric-field induced switching of the exchange anisotropy based on the magneto-electric effect of Cr2O3.

研究分野：磁性材料

キーワード：スピントロニクス 磁性薄膜 強磁性 反強磁性 界面 電界効果

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスは、電子のスピンと電荷を同時に利用する学問分野であり、スピントロニクスを利用することで、磁気記録デバイスなどの電子デバイスの飛躍的な高機能化が可能になる。スピントロニクスデバイスの主な課題は、(1)高集積化に対応するために、スピン方向を膜面垂直方向とすること、(2)低消費電力駆動に向けて、電圧(電界)によるスピン制御を可能にすることにある。強磁性金属層/酸化物反強磁性層の積層構造は、界面磁気異方性によって強磁性スピンを膜面垂直方向に出来ると共に、酸化物層の絶縁性を利用して界面磁気異方性の電界制御が可能であり、上記の課題を解決できる有望な系である。しかしながら、強磁性金属層/酸化物反強磁性層の膜面垂直方向の界面磁気異方性とその電界制御については、(研究開始当初は)ほとんど報告されておらず、その制御メカニズムについても明らかにされていなかった。こうした中、申請者の研究グループでは、強磁性層としてCo、酸化物反強磁性層としてCr₂O₃を用いた系で、高強度の界面磁気異方性が発現することを見出し、その発現メカニズムとともに電界制御について検討することを主眼として研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では、金属強磁性層/Cr₂O₃積層構造を基本構成として、以下の項目について重点的に研究を行うこととした。特に、他研究と異なる本研究の独自の観点として、絶縁層に反強磁性体を用いることで、反強磁性秩序に起因する垂直交換磁気異方性も利用した独自のアプローチを行った。

(1) 金属強磁性層/Cr₂O₃界面での垂直磁気異方性、垂直交換磁気異方性の発現メカニズム

本項目に関する具体的な研究項目として、下記を行った。

強磁性層を合金化することで、強磁性層組成に対する垂直磁気異方性エネルギーと垂直交換磁気異方性エネルギーの変化

Co/Cr₂O₃界面にスピン偏極可能なPt層を挿入した際の交換磁気異方性エネルギーの変化

Cr₂O₃層の結晶性に対する垂直交換磁気異方性エネルギーの変化

軟X線を用いた界面非補償反強磁性スピンの検出とその挙動解明。

(2) Co/Cr₂O₃界面での交換磁気異方性の電界制御

本項目については、研究開発当初は、Cr₂O₃薄膜において交換磁気異方性の電界制御については、国内外で観測されていなかったことから、電界による交換磁気異方性の極性反転を目標とした。

3. 研究の方法

試料作製には、研究代表者のグループで薄膜作製実績のある超高真空マグネトロンスパッタリング法を用いた。作製した試料の基本構成は、Pt/Co(/Pt)/Cr₂O₃/バッファ層/基板である。各層の膜厚は、後述する軟X線を用いた測定の場合には、表面層を超薄膜化する必要がある。また、電界効果測定の場合には、Cr₂O₃層厚を150nm以上にするなど、各計測に合わせて適切な設計とした。バッファ層材料とその製膜条件についても、Cr₂O₃層の結晶性制御のために、Cr₂O₃層の結晶性に合わせて適切な条件を用いた。

作製した薄膜の結晶構造評価には、反射高速電子線回折、X線回折、X線反射率を用い、磁気特性評価には、各検討項目に合わせて、振動試料型磁力計を用いた磁化測定、磁気光学Kerr効果測定、軟X線磁気円二色性(XMCD)測定、異常Hall効果測定を用いた。XMCD測定は、高輝度光科学研究センターによる課題実施承認を受けて、Spring-8 BL25SUにおいて行われた。また、異常Hall効果測定のために、作製した薄膜をフォトリソグラフィ法とArイオンミリング法を用いて、マイクロドット形状あるいはHallバー形状に微細加工した。

4. 研究成果

(1) 金属強磁性層/Cr₂O₃界面での垂直磁気異方性と垂直交換磁気異方性の強磁性層組成依存性。

金属強磁性層/金属非磁性層界面での垂直磁気異方性は、強磁性層の組成によって変化することが知られている。本研究でも、強磁性層組成を系統的に変化させることで、垂直磁気異方性エネルギーと垂直交換磁気異方性エネルギーの強磁性合金組成による変化について検討することで、垂直磁気異方性と垂直交換磁気異方性の発現要因についての知見を得ることとした。

強磁性層として、Co-Ni合金を用い、Ni組成を0、10、20、50、70、90、100at%で変化させた。図1に、(a)Pt/Co-Ni/Cr₂O₃/Pt薄膜の磁気異方性エネルギー(左軸：体積項、右軸：表面項)のNi組成依存性および、(b)Ni組成を10、20、50at%とした場合の垂直交換磁気異方性エネルギーの温度依存性を示す。(Y. Shiratsuchi et al., IEEE Trans. Magn. 48, 2012, 2885.より)

磁気異方性エネルギー項の内、体積項、表面項は共に、Ni組成の増加と共に絶対値が低下しており、Niリッチ組成(Ni 50at%より大きい)では、垂直磁気異方性を発現しないことが分かった。この結果は、Pt/Co-Ni多層膜で報告されている結果と同様であり、Co-Ni/Cr₂O₃界面でも同様のメカニズムが作用していることが示唆される。

また、垂直磁気異方性を発現する組成領域では、図1(b)に示したように、交換磁気異方性エネルギーはNi組成に対して依存しない。

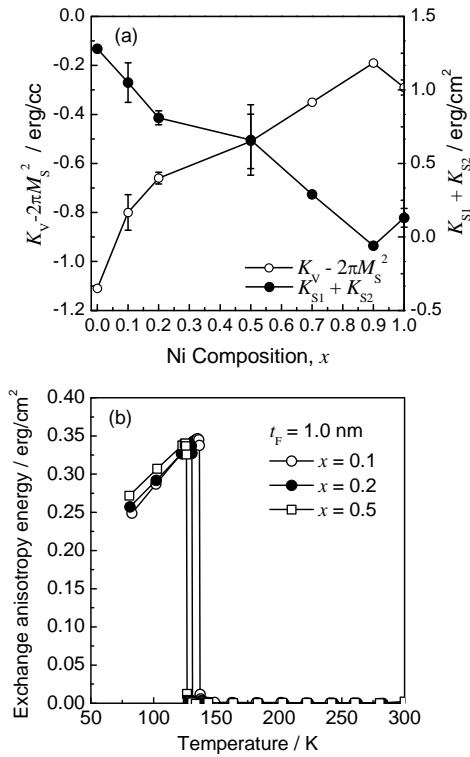


図 1 Pt/Co-Ni/Cr₂O₃/Pt 薄膜における (a) 磁気異方性エネルギー（体積項，表面項）の Ni 組成依存性と (b) Co リッチ Co-Ni 合金薄膜を用いた際の垂直交換磁気異方性エネルギーの温度依存性． [Y. Shiratsuchi et al., IEEE Trans. Magn. 48, 3023, 2885.]

この結果は，反強磁性層として金属反強磁性体を用いた場合とは異なり，交換磁気異方性エネルギーが，Cr₂O₃ 層の界面磁化（後述）あるいは結晶性（後述）によって支配されていることを示唆する新しい知見である．

(2) Co/Pt/Cr₂O₃ 薄膜における垂直交換磁気異方性の高温再発現．

交換磁気異方性の発現メカニズムの解明に向けて，強磁性層 / 反強磁性層界面にスピン偏極可能な非磁性層である Pt を挿入することで，交換磁気異方性の強度ならびに温度依存性の変化について検討した．図 2 に，界面 Pt 層厚さを 0.2 nm とした場合の交換バイアス磁場と保磁力の温度依存性を示す．（Y. Shiratsuchi et al., Appl. Phys. Express 6, 2013, 123004. より）

一般的には，交換バイアスはブロッキング以下の低温領域で発現し，ブロッキング温度以上で消失する．図 2 に示した結果は，交換バイアス磁場が約 240 K で消失した後，約 275 K 以上の高温領域で再発現する特徴的な結果を示している．また，交換バイアス磁場の消失，再発現とともに，保磁力も同様に变化していることから，交換バイアスの消失，再発現はともに，反強磁性層の磁気異方性エネルギーと交換磁気異方性エネルギーの競合によって生じていることが示唆される．こ

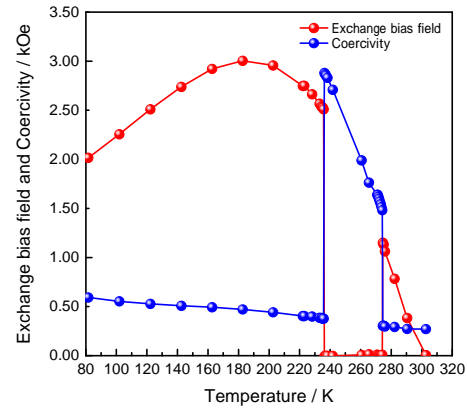


図 2 界面 Pt 層厚さを 0.2 nm とした Pt/Co/Pt/Cr₂O₃/Pt 積層膜の交換バイアス磁場と保磁力の温度依存性． [Y. Shiratsuchi et al., Appl. Phys. Express 6, 2013, 123004.]

の現象は，本研究で初めて発見させた現象であり，本現象の微視的なメカニズムについては明らかになっておらず，交換バイアスの発現メカニズムと共に今後も検討を続ける．

(3) Cr₂O₃ 薄膜の結晶性による交換磁気異方性エネルギーの変化．

Cr₂O₃ 薄膜を用いた交換磁気異方性エネルギーの定量的支配因子の解明に向けて，Cr₂O₃ 層の結晶性を，単結晶，双晶，一軸配向膜の 3 種類で変化させ，垂直交換磁気異方性エネルギー密度の変化について検討した．Cr₂O₃ 層の結晶性は，下地層材料ならびにバッファ層の形成条件によって変化させた．代表的な例として，サファイア基板上にエピタキシャル成長させた単結晶 Cr₂O₃ 薄膜，Pt バッファ層上に積層した双晶 Cr₂O₃ 薄膜，一軸配向 Cr₂O₃ 薄膜に対する，交換磁気異方性エネルギーの温度依存性を，図 3 に示す．なお，3 種類の薄膜のいずれも，Cr₂O₃ 層は膜面垂直方向に (0001) が成長していることを確認している．

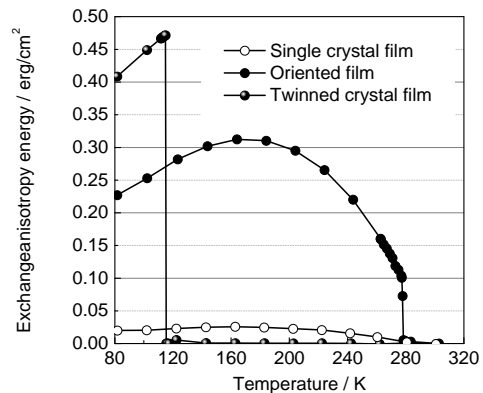


図 3 単結晶，双晶，一軸配向構造を有する Cr₂O₃ 薄膜を有する Pt/Co/Cr₂O₃ 薄膜の交換磁気異方性の温度依存性．

交換磁気異方性エネルギーは、単結晶、一軸配向膜、双晶の順に高くなり、それぞれ、最高値として約 0.47 erg/cm², 0.31 erg/cm², 0.02 erg/cm²となった。Cr₂O₃層の結晶性による交換磁気異方性エネルギーの変化は、下地層材料が異なる場合でも同様の傾向を示すことから、観測された変化は、交換磁気異方性エネルギーが Cr₂O₃層内の欠陥（結晶粒界など）の影響を強く受けることを示唆する。

(4) 軟X線磁気円二色性による界面非補償Crスピンの検出とその挙動。

交換磁気異方性の発見は1950年代に遡るが、交換磁気異方性の発見当初から、界面に存在する非補償反強磁性スピンとそのピン止め効果について長く議論が続いている。本研究で用いている Cr₂O₃はもっとも単純なスピン構造を有する反強磁性体の一つであり、また、従来の面内スピン系と異なり垂直スピン系を有することから、界面反強磁性スピンの挙動を検討するには理想的な系となり得る。本研究では、軟X線を用いたXMCD測定を、特に界面敏感な検出手法で行うことで、界面非補償反強磁性スピンの検出、その挙動について検討した。

図4(a)に、180 Kで測定したCo L_{2,3}吸収端と

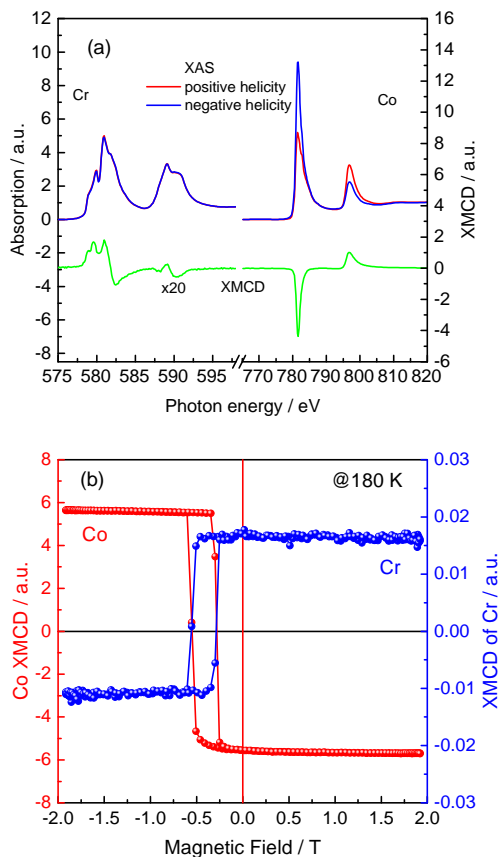


図4 Pt/Co/Cr₂O₃/Pt 薄膜の(a) XASならびに XMCD スペクトルと(b)Co とCr に対する元素選択磁化曲線[Y. Shiratsuchi et al., Phys. Rev. Lett. 109, 2012, 077202.]

Cr L_{2,3} 吸収端での軟 X 線吸収スペクトル (XAS)ならびに XMCD スペクトルを示す。(Y. Shiratsuchi et al., Phys. Rev. Lett. 109, 2012, 077202. より)XAS 形状は、バルク Cr₂O₃ に対して報告されている値と同様であり、Cr の価電子状態がバルクと同等であることが分かる。また、反強磁性体は単独では磁化を発現しないため XMCD は観測されないが、強磁性層を積層することで、図4(a)に示したように明確な XMCD シグナルが観測され、界面で非補償な反強磁性スピンの誘起されていることを示している。また、光子エネルギーを元素の吸収端で固定して測定した元素選択磁化曲線(図4(b))では、Cr スピンが Co スピンと同時に反転しており、界面非補償 Cr スピンが Co スピンと交換結合していることが分かる。さらに、図4(b)に示した Cr に対する元素選択磁化曲線は、上下の飽和値が異なっており、この結果は、長年議論されてきた界面非補償反強磁性スピンの存在を示す直接的な結果である。

(5) Co/Cr₂O₃ 界面での交換磁気異方性の電界による方位反転。

本研究課題では、金属強磁性層 / 酸化物反強磁性層界面の界面磁気異方性の起源解明と共に、電界による界面磁気異方性制御を主眼とした。本研究では、電界による界面磁性制御として、Cr₂O₃の特徴を活かし、電気磁気効果に立脚した交換磁気異方性の方位反転について検討した。なお、電界による交換磁気異方性の制御は、本研究開始時点では、バルク Cr₂O₃を用いた系で唯一の報告があったが、デバイス化に必須である薄膜系では実現されていなかった。下記に示すように、本研究により、Cr₂O₃薄膜を用いた電界による交換磁気異方性の方位反転を達成した。

図5に、電気磁気冷却 (Magnetoelectric field cooling: MEFC) 時の電界を +1200 kV/cm,

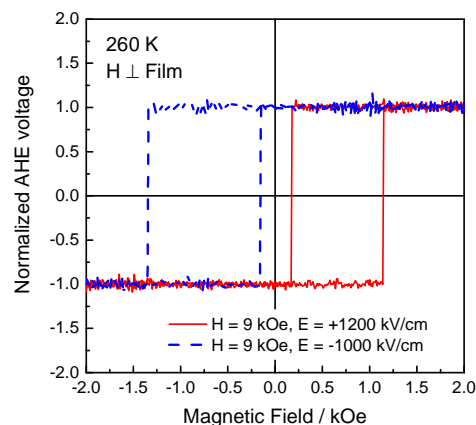


図5 電磁気冷却後の異常 Hall 効果曲線。電界によって交換磁気異方性の極性が反転している。[K. Toyoki et al., J. Appl. Phys. 117, 2015, 17D912.]

-1000 kV/cm とした場合の異常ホール効果曲線（磁化曲線に相当）を示す。(K. Toyoki et al., J. Appl. Phys. 117, 2015, 17D912.より) MEFC 時の磁場は+9 kOe とした。MEFC 時の電界が-1000 kV/cm の場合、磁化曲線が負方向にシフトしている。これは、MEFC 時に電界を印加しない通常の磁場中冷却後の磁化曲線と同様であり、交換バイアスが強磁性層との界面交換結合によって支配されていることを示唆する。一方、MEFC 時の電界を+1200 kV/cm とすると、磁場を+9 kOe で固定しているにもかかわらず、磁化曲線のシフト方向が正方向に反転しており、交換バイアスが反転していることが分かる。これは、電気磁気効果によるエネルギー利得が強磁性スピンの界面交換結合によるエネルギー損失を上回ることによって、界面反強磁性スピンの向きを反転させたこととして解釈される。実際に、MEFC 時の磁場強度を低下させると、交換バイアス反転に必要な電界強度は、磁場の逆数に比例して増加し、電気磁気効果による交換バイアスの極性反転を支持する結果が得られた。

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 14 件)

Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi, Atsushi Kobane, Shotaro Harimoto, Satoshi Onoue, Hikaru Nomura and Ryoichi Nakatani, Switching of perpendicular exchange bias in Pt/Co/Pt/ α -Cr₂O₃/Pt layered structure using magneto-electric effect, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 117, 2015, pp. 17D902(3pp). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4918940>

Kentaro Toyoki, Takashi Nishimura, Shotaro Harimoto, Yu Shiratsuchi and Ryoichi Nakatani, Magnetic domain wall energy in N/Co superlattice, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 査読有, Vol. 372, 2014 pp. 41-46. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.07.046

Yu Shiratsuchi, Kentaro Toyoki, Yuuta Nakano, Satoshi Onoue, Yuichiro Takechi, Chiharu Mitsumata, and Ryoichi Nakatani, High-temperature regeneration of perpendicular exchange bias in Pt/Co/Pt/ α -Cr₂O₃/Pt thin film system, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 6, 2013 pp.123004 (4pp). DOI: 10.7567/APEX.6.123004

Yu Shiratsuchi, Hiroto Oikawa, Yuichiro Takechi, Hayato Noutomi and Ryoichi Nakatani, Influence of

ferromagnetic layer composition on perpendicular exchange anisotropy in Pt/Co_{1-x}Ni_x/ α -Cr₂O₃ thin films, IEEE Transaction on Magnetics, 査読有, Vol. 48, 2012, pp. 2885-2888.

DOI: 10.1109/TMAG.2011.2158073

Yu Shiratsuchi, Hayato Noutomi, Hiroto Oikawa, Tetsuya Nakamura, Motohiro Suzuki, Toshiaki Fujita, Kazuto Arakawa, Yuichiro Takechi, Hiroto Mori, Toyohiko Kinoshita, Masahiko Yamamoto and Ryoichi Nakatani, Detection and in-situ switching of un-reversed interfacial antiferromagnetic spins in a perpendicular exchange-biased system, Physical Review Letter, 査読有, Vol 109 2012, pp. 077202 (5pp).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.077202>

Yu Shiratsuchi, Tetsuya Nakamura, Koehei Wakatsu, Satoru Maenou, Hiroto Oikawa, Yasuo Narumi, Kou Tazoe, Chiharu Mitsumata, Toyohiko Kinoshita, Hiroyuki Nojiri and Ryoichi Nakatani, Isothermal switching of perpendicular exchange bias by pulsed magnetic field, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 100, 2012, pp. 262413 (4pp).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4731643>

[学会発表](計 62 件)

豊木研太郎, 白土 優, 播本祥太郎, 小羽根 淳志, 野村 光, 中谷 亮一, Pt/Co/ α -Cr₂O₃/Pt 薄膜における電気磁気効果, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会 (名古屋大学) 2014 年 9 月 24 日 ~ 26 日. 白土 優, 武智雄一郎, 豊木研太郎, 中野佑太, 尾上 聡, 三俣千春, 中谷 亮一, Pt/Co/ α -Cr₂O₃/Pt 薄膜における垂直交換磁気異方性の高温再発現, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学(相模原 神奈川), 2014 年 3 月 17 日 ~ 30 日. 吉田沙織, 白土 優, 尾上 聡, 播本祥太郎, 中谷 亮一, Pt/Co/ α -Cr₂O₃/ α -V₂O₃ エピタキシャル薄膜における垂直交換磁気異方性, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学(相模原 神奈川), 2014 年 3 月 17 日 ~ 30 日.

Yu Shiratsuchi, Antiferromagnetic material for low-power consumption magnetic recording devices(招待講演), Las Vegas, U.S.A, 2013 年 12 月 2 日 ~ 6 日.

Yu Shiratsuchi, Yuichiro Takechi, Yuuta Nakano, Satoshi Onoue, and Ryoichi Nakatani, Enhancement of perpendicular exchange bias in Pt/Co/ α -Cr₂O₃ thin film system by

controlling crystalline quality of α -Cr₂O₃ layer, Denver, U.S.A., 2013年11月4日~8日.

白土 優, 豊木研太郎, 武智雄一郎, 中野佑太, 尾上 聡, 三俣千春, 中谷亮一, Pt/Co/Pt/Cr₂O₃/Pt 薄膜の垂直交換バイアスの温度依存性, 第37回日本磁気学会学術講演会, 北海道大学(札幌, 北海道), 2013年9月3日~6日.

Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi, Takeshi Kato, Satoshi Iwata, and Ryoichi Nakatani, Determination of optical constants of α -Cr₂O₃ thin film using magneto-optic Kerr spectrum, 2013 Japan-Taiwan symposium on polyscale technologies for biomedical and environmental science, 長万部, 北海道, 2013年9月7日~10日.

Yu Shiratsuchi, New functionality of antiferromagnet for future spinelectronics, Osaka University-MANA/NIMS Joint Symposium on Advanced Structural and Functional Materials Design (招待講演), 物質・材料研究機構(つくば市, 茨城), 2013年3月18日.

Yuichiro Takechi, Kohei Wakatsu, Takashi Nisimura, Yu Shiratsuchi and Ryoichi Nakatani, Effect of crystalline quality of α -Cr₂O₃ layer on perpendicular exchange bias in Pt/Co/ α -Cr₂O₃ (0001) thin film, International Conference of the Asian Union of Magnetism Society (ICAUMS) 2012 (奈良市, 奈良), 2012年10月2日~5日.

Yu Shiratsuchi, Hiroto Oikawa, Shin-ichi Kawahara and Ryoichi Nakatani, High perpendicular magnetic anisotropy at Co_xNi_{1-x} (x = 0.0-1.0)/ α -Cr₂O₃ interface, The 19th International Conference on Magnetism (ICM2012), 釜山, 韓国, 2012年7月8日~12日.

〔図書〕(計 2 件)

Ryoichi Nakatani, Springer, Progress in Advanced Structural and Functional Materials Design, 2012, pp. 249-259.

〔その他〕

ホームページ等

http://www.osaka-u.ac.jp/ja/news/ResearchRelease/2012/08/20120807_1

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2012/120807/

http://www.osaka-u.ac.jp/ja/news/ResearchRelease/2012/07/20120702_1

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2012/120702/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中谷 亮一 (NAKATANI, Ryoichi)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60314371

(2) 研究分担者

白土 優 (SHIRATSUCHI, Yu)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 70379121

野村 光 (NOMURA, Hikaru)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 20566258