



Title	反強磁性 $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 薄膜を用いた垂直交換バイアスと磁気異方性の変化
Author(s)	白土, 優; 中谷, 亮一
Citation	大阪大学低温センターだより. 2011, 154, p. 7-13
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/8564">https://hdl.handle.net/11094/8564</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」

拠点リーダー：掛下 知行（工学研究科）

## 事業推進者

氏 名	所属・役職	GCOEでの役割
掛下 知行	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	拠点リーダー、拠点形成計画の総括、先進材料に関する教育プロジェクト、研究プロジェクトの総括
荒木 秀樹	工学研究科付属原子分子イオン制御理工学センター・教授	教育企画・実施担当、原子分子レベルでの構造欠陥の物理的評価法の確立と信頼性向上のための最適材料設計
宇都宮 裕	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	広報企画・実施担当、加工プロセスによる材料の高機能化法確立
桐原 聡秀	接合科学研究所附属スマートプロセス研究センター・准教授	研究企画担当、光造形法によるフォトリソグラフィおよびフラクタルの創製
白土 優	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・講師	広報企画・実施担当、磁性先進材料デザイン法の構築
節原 裕一	接合科学研究所（加工システム研究部門）・教授	運営企画担当、新しい加工エネルギー源ならびに高度プロセス制御法の開発、材料創製への応用と高機能化
田中 敏宏	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	教育企画・実施総括、環境調和型材料の開発とリサイクル・再資源化プロセスの構築
土谷 博昭	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	教育企画・実施担当、構造・機能融合型表面創製に向けた電気化学ナノ加工プロセスの構築
寺井 智之	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	自己点検・評価担当、先進磁性材料の高機能化
中嶋 英雄	産業科学研究所第2研究部門（材料・ピーム科学系）・教授	研究企画担当、材料のポーラス化による高機能化
永瀬 丈嗣	超高压電子顕微鏡センター・講師	自己点検・評価担当、超高压電子顕微鏡を用いた照射損傷に関する研究
中谷 亮一	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	教育企画・実施担当、高集積磁気記録用材料の設計・開発とデバイス化
中野 貴由	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画担当、ナノ組織制御による先進構造材料・生体再建用構造材料の開発と信頼性評価
平田 好則	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	自己点検・評価担当、プラズマ・レーザを用いた新規電子デバイスの創製
廣瀬 明夫	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	広報企画・実施総括、構造・機能先進材料の実用化プロセスの開発と高機能化
福田 隆	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授	運営企画担当、相変態を用いた新規機能性材料・デバイスの創製
藤井 英俊	接合科学研究所（機能評価研究部門）・教授	研究企画担当、構造・機能先進材料の摩擦攪拌接合技術の確立
藤本 慎司	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画総括、構造・機能材料の耐環境性評価と表面改質、生体再建用材料の生体適合性の電気化学的検討
藤原 康文	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	研究企画総括、光デバイス用材料の設計・開発とデバイス化
望月 正人	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画担当、溶接構造物・鉄鋼材料などの構造化デザインと破壊特性評価
保田 英洋	超高压電子顕微鏡センター・教授	自己点検・評価担当、最先端電子顕微鏡技術によるナノ粒子材料物性の解析と新規学問体系の樹立
安田 秀幸	工学研究科（知能・機能創成工学専攻）・教授	自己点検・評価総括、磁場を用いた材料生産プロセスの構築
安田 弘行	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授	教育企画・実施担当、電子線・磁場を用いた材料評価法の確立と信頼性評価

印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者  
 太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

# 反強磁性 $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 薄膜を用いた 垂直交換バイアスと磁気異方性の変化

工学研究科 †白土 優

中谷 亮一（内線7489）

† E-mail: shiratsuchi@mat.eng.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

交換磁気異方性は、強磁性体と反強磁性体を接合させた際に、その界面で発現する磁気異方性である<sup>[1],[2]</sup>。交換磁気異方性は、界面磁気異方性であることから、バルクの強磁性体と反強磁性体の接合構造では観測されず、薄膜などのナノスケールの材料で観測され、実験的には、磁化曲線のシフトあるいは、保磁力の増加として観測される。特に、磁化曲線のシフトは、交換バイアスと呼ばれ、強磁性体の磁化方向を一方向に固定できることから、磁気ランダムアクセスメモリ、磁気ヘッドなどの磁気デバイスで広く活用されている。

磁気ランダムアクセスメモリなど、交換バイアスが利用される多くの磁気デバイス中では、磁化方向を薄膜の膜面内に平行とした、面内磁化膜が利用されている。このため、磁化方向の固定に用いられる交換バイアスも膜面内方向である。しかしながら、磁気デバイスの高集積化、高速化、低消費電力化などの観点から、磁気デバイス中の磁性体の磁化方向は、薄膜の膜面に垂直方向とすることが共通認識となっており、現在、垂直磁化膜を用いたデバイス開発が盛んに行われている。これらのデバイス中では、交換磁気異方性もまた、膜面垂直方向とすることが必要であるが、現在、報告されている膜面垂直方向の交換バイアス（垂直交換バイアス）の強度は、膜面内の効果と比較して低い。報告されている垂直交換バイアスの中で、 $0.1 \text{ erg/cm}^2$ オーダーの垂直交換バイアスを発現させることが出来る反強磁性体として、 $\text{CoO}$ <sup>[3]</sup>,  $\text{MnIr}$ <sup>[4]</sup>,  $\text{MnPd}$ <sup>[5]</sup>が報告されているが、特に Mn 系反強磁性体は、Ir, Pd などの希少金属を含むため、高い垂直交換バイアスを誘起でき、希少金属を用いない新たな反強磁性薄膜の開発が必要とされている。こうした状況の中、我々は、反強磁性体として、 $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜を用いて、低温ではあるが  $0.3 \text{ erg/cm}^2$  の垂直交換バイアスを発現させることに成功している<sup>[6],[7]</sup>。 $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$  は、高い垂直交換バイアスを発現できることに加えて、コランダム構造と Cr スピンの配列から、電気磁気効果を示すことが知られている。このため、 $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$  薄膜は、従来外場による制御が困難であった界面効果を、電界により制御できることを可能にする新規材料として、注目を集めている<sup>[8]</sup>。本稿では、高い垂直交換バイアスを示す  $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜を用いて、 $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜 / 強磁性薄膜界面の界面磁性について検討した結果について述べる。具体的には、垂直交換バイアスに対する強磁性薄膜の磁化容易方向の影響と、

交換バイアスの発現による磁化容易方向の変化について述べる。

## 2．垂直磁気異方性の制御

Mn 系反強磁性体を用いた場合、反強磁性層と強磁性層間の交換結合の方向が、膜面内方向であるため<sup>[9]</sup>、垂直交換バイアスを発現させるには、強磁性層の垂直磁気異方性が必要となる。これは、Mn 系反強磁性層のスピンの方向が膜面内方向成分を有していることによる。これに対して、本研究で使用する  $-\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜では、Cr スピン方向が  $c$  軸に平行であるため<sup>[10]</sup>、強磁性層の磁化容易方向に依存せず、界面交換結合が膜面垂直方向となることが予測される。すなわち、

$-\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜を用いた垂直交換バイアスは、強磁性層の垂直磁気異方性を必要としない。本研究では、強磁性層として垂直磁気異方性エネルギーを磁性層膜厚によって制御できる人工格子薄膜を用いて、垂直交換バイアスの発現に対する強磁性層の磁化容易方向への影響について検討した。本節では、人工格子薄膜として Co/Pt 2 層膜を用い、垂直磁気異方性を Co 膜厚により変化させた結果について示す。本研究では、薄膜構成を、Pt(111)/Co(111)/ $-\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ / $-\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ sub. とし、 $-\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜の膜厚を 30 nm とした結果について示す。

図 1(a) に、Co 膜厚を 1.0 nm とした薄膜の室温における磁化曲線を示す。磁場印加方向を膜面垂直方向とした場合、膜面内方向の磁化曲線と比較して、残留磁化比が高く、保磁力が低い。このことは、薄膜が垂直磁気異方性を有することを意味する。

Co 膜厚に対する垂直磁気異方性エネルギーの変化について、定量的に検討するために、薄膜の実効的な垂直磁気異方性エネルギー  $K_{\text{PMA}}$  を、次式で定義する。

$$K_{\text{PMA}} \cdot t_F = \left( \int H dM \right)_{H \parallel \text{Film}} - \left( \int H dM \right)_{H \perp \text{Film}} \quad (1)$$

ここで、 $t_F$  は、強磁性層の膜厚、 $H$  は磁場、 $M$  は磁化を意味する。上式で定義される、 $K_{\text{PMA}} \cdot t_F$  は、正值の場合、磁化容易方向が膜面垂直方向であり、負値の場合、磁化容易方向が膜面内であることを意味する。(1) 式中で、 $K_{\text{PMA}} \cdot t_F$  を用いた理由は、本研究で用いた Co/Pt 薄膜では、界面で Pt がスピン偏極することが可能であり、強磁性層膜厚として Co 層膜厚を用いることができないためである。(1) により算出された  $K_{\text{PMA}} \cdot t_F$  の Co 膜厚による変化を、図 1(b) に示す。Co 膜厚の低下にともない、 $K_{\text{PMA}} \cdot t_F$  は上昇し、Co 膜厚が約 1.2 nm で負から正に変化する。すなわち、Co 膜厚が 1.2 nm 以下で磁化容易方向が膜面垂直方向となる。この変化は、実効的な磁気異方性エネルギーを、体積項、表面項、界面項のそれぞれの寄与によるとした、次式

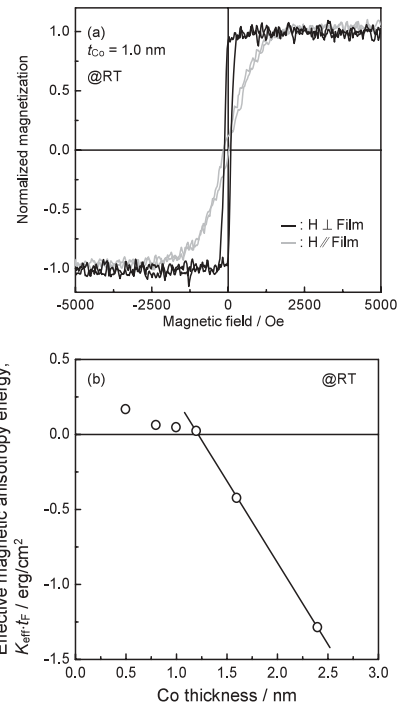


図 1(a) Co 膜厚を 1.0 nm とした薄膜の室温での磁化曲線。黒、灰色の実線は、それぞれ、磁場印加方向を膜面垂直方向および、膜面内方向とした場合の磁化曲線を示す。

(b) 実効的な垂直磁気異方性のエネルギーの Co 膜厚依存性。図中の実線は、(2) 式を用いたフィッティング結果を示す。

を用いて定量化することができる。

$$K_{PMA} \cdot t_F = \left( K_V + \frac{1}{t_F} \cdot K_{I1} + \frac{1}{t_F} \cdot K_{I2} \right) \cdot t_F \quad (2)$$

式中の  $K_V$  は反磁界エネルギー  $-2 M_s^2$  を含む体積項、 $K_S$  は表面項、 $K_{I1}$ 、 $K_{I2}$  は界面項を示す。界面項を 2 項に分離させた理由は、本研究で作製した薄膜が、Co/  $-\text{Cr}_2\text{O}_3$  界面と Co/Pt 界面の異なる界面を有するためである。図 1(b) 中に、(2) 式により表される直線を合わせて示した。これらの結果から、本研究で作製した薄膜の  $K_V$  および、 $(K_{I1} + K_{I2})$  はそれぞれ、 $-1.09 \times 10^7 \text{ erg/cc}$ 、 $0.66 \text{ erg/cm}^2$  となる。これらの値は、典型的な垂直磁化膜である Co/Pt 人工格子膜に対する報告値に近い値を示しており<sup>[11]</sup>、このことは、Co/  $-\text{Cr}_2\text{O}_3$  界面での界面磁気異方性も Co/Pt 界面と同じオーダーの垂直磁気異方性を示すことを示唆する。

以上のように、本研究で作製した Pt(111)/Co(111)/  $-\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜の垂直磁気異方性は、Co 膜厚によって制御可能であることが分かる。以下では、磁化容易方向が膜面垂直方向となる Co 膜厚が 1.0 nm および、磁化容易方向が膜面内方向となる Co 膜厚が 1.6 nm の 2 種類の薄膜を用いて、垂直交換バイアスに対する磁化容易方向の影響について検討する。

### 3. 交換バイアスの発現による磁化容易方向の変化

図 2 に、Co 膜厚を 1.0 nm および、1.6 nm とした薄膜の 20 K における磁化曲線を示す。冷却方法は、薄膜を一度 340 K まで昇温した後、+30.0 kOe の磁場を測定方向に印加した状態で冷却することとした。なお、 $-\text{Cr}_2\text{O}_3$  の Néel 温度は、307 K であることが報告されている<sup>[12]</sup>。図から分かるように、薄膜の磁化容易方向に依存せず、膜面垂直方向の磁化曲線が磁場方向にシフトしており、垂直交換バイアスが発現する。一方で、膜面内方向の交換バイアスは、薄膜の磁化容易方向が膜面内である場合でも、数 10 Oe と低い。このことは、上述のように、 $-\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜内で、Cr スピンが膜面垂直方向に配列しているに起因している。この結果は、垂直交換バイアスの発現に薄膜の垂直磁気異方性を必要としないことを意味しており、強磁性層と  $-\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜の界面での交換結合の方向が、膜面垂直方向であることを強く示唆する。

また、図 2(a) に示すように、Co 膜厚を 1.0 nm とした薄膜では、室温で明確な垂直磁気異方性を示すにもかかわらず、交換バイアスの発現により、膜面垂直方向の残留磁化が低下する。一方、膜面内方向の残留磁化

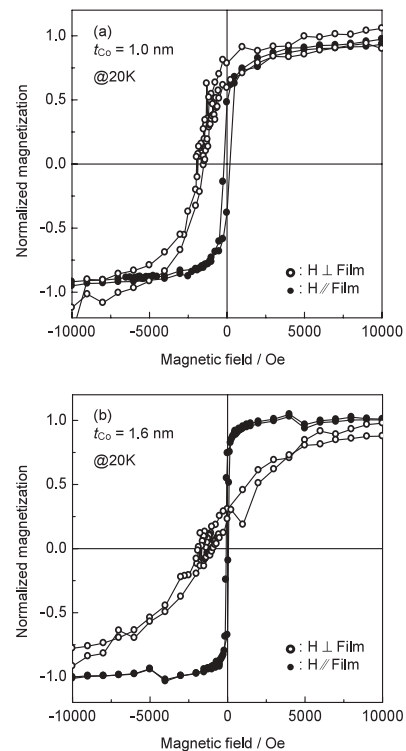


図 2 20 K における磁化曲線。○、● はそれぞれ、磁場印加方向を、膜面垂直方向、膜面内方向とした場合の磁化曲線を示す。Co 膜厚は、(a) 1.0 nm (室温で垂直磁化膜)、1.6 nm (室温で面内磁化膜) とした。



が上昇していることが分かる。これらの残留磁化の変化は、室温での磁化容易方向が膜面内であるCo膜厚が1.6 nmの薄膜では観測されない。これらの結果は、薄膜が垂直磁気異方性を有している場合でも、交換バイアスの発現により、磁化容易方向が膜面内方向に傾くことを示唆する。以下では、交換バイアスの発現による磁化容易方向の変化について、残留磁化と保磁力の温度依存性を用いて詳細な検討を進める。

図3(a)に、Co膜厚を1.0 nmとした薄膜における、垂直交換バイアスと膜面垂直方向の保磁力の温度依存性を示す。図から分かるように、温度低下により、約80 Kで垂直交換バイアスが発現し、垂直交換バイアスの発現にともない、膜面垂直方向の保磁力は低下する。この結果は、Meiklejohn-Beanの交換磁気異方性モデル(M-Bモデル)<sup>[1],[2]</sup>による予測と一致する。M-Bモデルでは、交換バイアスの発現による磁化容易方向の変化は考慮されていないため、M-Bモデルとの一致から直ちに、磁化容易方向が変化したと結論することはできない。次に、交換バイアスの発現による、膜面内方向の磁化挙動の変化について検討する。図3(b)に、膜面内方向の保磁力と残留磁化の温度依存性を示す。膜面内方向の残留磁化と保磁力はともに、80 K以上ではゼロであるが、80 K以下で温度低下とともに上昇する。図3(a)から分かるように、交換バイアスの発現温度も80 Kであることから、膜面内方向の残留磁化と保磁力の上昇は、交換バイアスの発現に付随していることが分かる。交換バイアスによる磁化容易方向の変化の原因として、例えば、(1)界面の磁気フラストレーション<sup>[13]</sup>、(2)  $\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001) 薄膜内でのCrスピン方向の変化<sup>[14]</sup> : spin canting効果があげられる。前者は、本研究で用いた系に限らず、交換バイアスを発現する系で起こり得る現象であり、強磁性層と反強磁性層界面に界面ラフネスが存在する場合、強磁性層と反強磁性層の磁気異方性の競合によると説明されている<sup>[13]</sup>。実際に、Co膜厚を低下させる等の手法で垂直磁気異方性を上昇させた薄膜では、膜面垂直方向の残留磁化の低下が観測されないことから、本研究で作製した薄膜においても、界面磁気フラストレーションの可能性が示唆される。一方、この結果は、(2) spin cantingモデルを否定する結果ではなく、 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001) 薄膜膜厚を増加させ、垂直交換バイアスの発現温度を上昇させた薄膜では、180 K以下で垂直交換バイアスが低下することを見出ししており<sup>[6]</sup>、180 K以下で、spin cantingによりCrスピンが変化していることを示唆する。180 K以下でのCr spin cantingは、バルクの  $\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001) でも観測されている<sup>[14]</sup>。

Crスピンと強磁性層の磁化が、線形に交換結合している場合、磁化容易方向の変化は、Crのspin

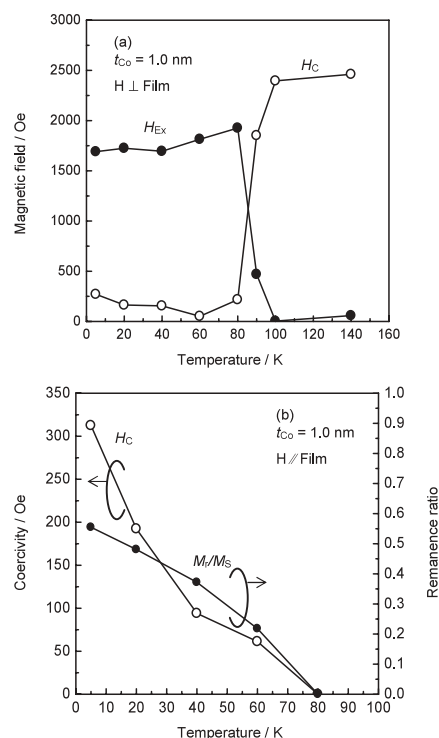


図3 (a) 膜面垂直方向の交換バイアス (●) と保磁力 (○) の温度依存性。(b) 膜面内方向の保磁力 (○) と残留磁化比 (●) の温度依存性。Co膜厚は、1.0 nm (室温で垂直磁化膜) とした。

canting)によっても誘起できることから、今後は、両者の相関を含めたより詳細な界面磁性の検討が必要である。また、図3に示した結果は、磁場印加方向を膜面垂直方向と膜面内方向の2方向に限定したため、交換バイアス発現後の磁化容易方向を決定するには至っていない。今後は、交換バイアス発現後の磁化容易方向を詳細に決定することも必要である。

#### 4. 終わりに

本稿では、垂直磁化を有する磁気デバイスに用いられる垂直交換バイアスを発現する反強磁性体として、従来のMn系反強磁性体と異なる  $\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜を用いた薄膜の界面磁性について述べた。特に、我々が報告した約  $0.3 \text{ erg/cm}^2$  の高い垂直交換バイアスを発現できる薄膜を用いて、垂直交換バイアスに対する強磁性層の磁化容易方向の影響、交換バイアスの発現にともなう磁化容易方向の変化について述べた。反強磁性層として  $\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜を用いた薄膜では、垂直交換バイアスの発現は、強磁性層の磁化容易方向に依存せず、この結果は、垂直交換バイアスが  $\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜内でのCrスピン方向によって決定されていることを示唆する。さらに、室温での磁化容易方向が膜面垂直方向である薄膜において、垂直交換バイアスの発現にともない、磁化容易方向が変化する可能性を示唆した。今後は、交換バイアス発現後の磁化容易方向の決定および、界面での磁気フラストレーション、 $\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜内でのCrのspin cantingとの関係について検討する必要がある。

本研究の一部は、大阪大学グローバルCOEプログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」(拠点リーダー、掛下知之教授) 科学研究費補助金 若手研究(B)(課題番号 21760520)の研究費支援のもとに実施された。

#### 文献

- [ 1 ] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. 102, 1413 ( 1956 )
- [ 2 ] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. 105, 904 ( 1957 )
- [ 3 ] S. Maat, K. Takano, S. S. P. Parkin, E. E. Fullerton, Phys. Rev. Lett., 87, 087202 ( 2001 )
- [ 4 ] Y. F. Liu, J. W. Cai and S. L. He, J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 115002 ( 2009 )
- [ 5 ] N. H. Dung, N. P. Thuy, N. A. Tuan, N. T. Long and N. N. Phuoc, J. Magn. Magn. Mater., 320, 3334 ( 2008 )
- [ 6 ] Y. Shiratsuchi, T. Fujita, H. Oikawa, H. Noutomi and R. Nakatani, Appl. Phys. Exp., 3, 113001 ( 2010 )
- [ 7 ] Y. Shiratsuchi, H. Noutomi, H. Oikawa, T. Fujita and R. Nakatani, J. Appl. Phys., 109 in press ( 2011 )
- [ 8 ] P. Borisov, A. Hochstrat, X. Chen, W. Kleemann and C. Binek, Phys. Rev. Lett., 94, 17203 ( 2005 )
- [ 9 ] F. Garcia, J. Sort, B. Rodmacq, S. Auffret and B. Dieny, Appl. Phys. Lett., 83, 3537 ( 2003 )
- [ 10 ] L. M. Corliss, J. M. Hastings, R. Nathans and G. Shirane, J. Appl. Phys., 36, 1099 ( 1965 )

- [ 11 ] M. T. Johnson, R. Jungblut, P. J Kelly and F. J. A. den Broeder, J. Magn. Magn. Mater., 148, 118 ( 1995 )
- [ 12 ] D. N. Astrov, Sov. Phys. JETP, 13, 729 ( 1961 )
- [ 13 ] E. Jiménez, J. Sort, J. Nogués, N. Mikuszeit, J. M. García-Martín, A. Hoffmann, B. Dieny and R. Miranda, Phys. Rev. B 80, 014415 ( 2009 )
- [ 14 ] X. He, Y. Wang, N. Wu, A. N. Caruso, E. Vescovo, K. D. Baleshchenko, P. A. Dowben and C. Binek, Nat. Mater., 9, 579 ( 2010 ) and supplemental information.