The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	α-Cr_2O_3 薄膜を用いた垂直交換バイアス
Author(s)	白土, 優; 中谷, 亮一
Citation	まてりあ. 2011, 50(9), p. 393-396
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/89980
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ミニ特集

『磁性材料分野における脱希少元素の試み』

α–Cr_2O_3 薄膜を用いた垂直交換バイアス

白土　優* 中谷亮一**

1. はじめに

反強磁性体と強磁性体の界面には，交換磁気異方性と呼ばれる界面磁気異方性が発現する[(1)(2)]．交換磁気異方性は界面効果であるため，一般的には，反強磁性薄膜と強磁性薄膜の積層膜，反強磁性体で被覆された強磁性ナノ粒子などのナノ材料において観測される．交換磁気異方性は，実験的には，磁化曲線の磁場軸方向へのシフト，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，交換磁気異方性の一方向性に起因する効果である．交換バイアスは，残留磁化状態での強磁性層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(Magnetic Random Access Memory; MRAM)，磁気ヘッドなどに用いられているスピンバルブ薄膜，磁気トンネル接合(Magnetic Tunnel Junction; MTJ)膜に広く用いられている．これらの素子では，デバイス動作は磁気抵抗効果が担っており，磁気抵抗効果は，数 nm 厚さの非磁性層を挟む 2 枚の強磁性層の磁化の相対的な角度が電気抵抗の変化として検出される効果である．交換バイアスは，一方の強磁性層に作用させることで，参照層の磁化方向を固定させることに利用されている．

従来は，素子中の強磁性層の磁化方向が膜面内方向であったため，交換バイアスの方向も膜面内方向であった．最近では，MRAM の大容量化，低消費電力化などのために，磁化方向を膜面垂直方向とすることが必要とされており，これにともなって，交換バイアスの方向も膜面垂直方向とした，垂直交換バイアスが必要とされている．垂直交換バイアスを発現させるための反強磁性層として，CoO[(3)]，MnIr[(4)]，MnFe[(5)]などが報告されている．最近，我々は，高い垂直交換バイアスを発現できる新しい反強磁性体として，α–Cr_2O_3(0001)薄膜を報告した[(6)–(8)]．本稿では，α–Cr_2O_3(0001)薄膜を用いた垂直交換バイアスと，MTJ 素子に用いられている MnIr による垂直交換バイアスを比較し，α–Cr_2O_3(0001)薄膜の課題と展望について述べる．

2. α–Cr_2O_3(0001)薄膜を用いた垂直交換バイアス

α–Cr_2O_3 は，コランダム構造を有する反強磁性体であり，Cr^{3+} スピンは c 軸方向に平行である．各 Cr 層内で Cr^{3+} スピンは強磁性的に配列し，隣接層毎にスピン方向が反平行となることで，反強磁性体となる[(9)]．この特性から，α–Cr_2O_3 薄膜を(0001)配向させることで，膜面内の Cr^{3+} スピン方向を膜面垂直方向とすることが可能となり，高い垂直交換バイアスが期待できる．

図 1 に，我々が作製した Pt/Co/α–Cr_2O_3 薄膜に対する，垂直交換バイアス磁場と保磁力の温度依存性を示す．Pt 層，Co 層，α–Cr_2O_3 層の層厚は，それぞれ，5.0, 0.8, 50 nm である．本薄膜は，室温で垂直磁気異方性を示すことを，確認している．薄膜作製方法，測定方法等の詳細は，別紙[(7)]を参照されたい．保磁力は，温度低下により上昇し，約 171 K で急激に低下する．また，保磁力の急激な低下は，垂直交換バイアスの急激な発現をともなう．発現した垂直交換バイアス磁場は，約 215 kA/m であり，飽和磁化を用いて一方向磁気異方性エネルギー J_K に換算すると，約 0.29 mJ/m^2 となる．この値は，低温ではあるが，垂直交換バイアスの値として，これまでに報告されている最高値である．垂直交換バイアス発現後，さらに温度を低下させると，交換バイアス磁場は低下する．これは，180 K 以下で Cr^{3+} スピンが c 軸方向から傾く，spin canting が生じ[(10)]，Cr^{3+} スピンの膜面垂直方向の成分が低下したことによるものと考えられる．Cr^{3+} の spin canting については，現在，詳細な検討を進めている．

次に，図 1 に示した保磁力と垂直交換バイアスの急激な変化について，Meiklejohn と Bean によって提唱された交換磁気異方性モデル(以下，M–B モデル)[(1)(2)]を用いて考察する．**図 2**(a)に，M–B モデルで用いられる各パラメータを模式的に示す．なお，図には，本研究で用いる薄膜が垂直磁

* 大阪大学講師；大学院工学研究科(〒565–0871 吹田市山田丘 2–1)
** 大阪大学教授；大学院工学研究科
Perpendicular Exchange Bias by α–Cr_2O_3 Thin Film; (Yu Shiratsuchi, Ryoichi Nakatani(Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)
Keywords: *α–Cr_2O_3 thin film, perpendicular exchange bias, exchange anisotropy, antiferromagnetic material*
2011年 5 月12日受理

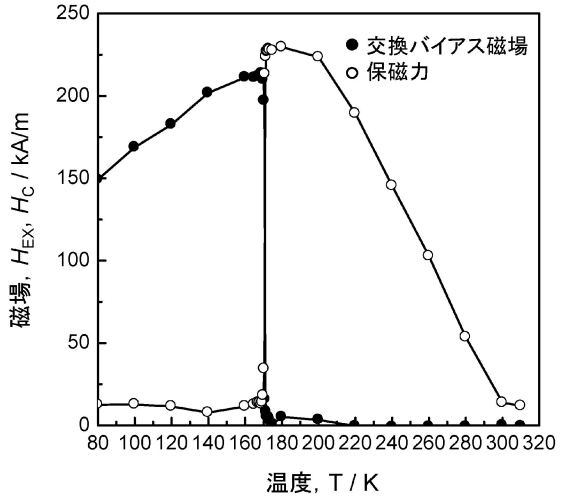


図1　Pt/Co/α–Cr_2O_3(0001)薄膜の交換バイアス磁場と保磁力の温度依存性．磁場印加方向は，膜面垂直方向とした．Pt, Co, α–Cr_2O_3 層の層厚は，それぞれ，5.0, 0.8, 50 nm である．

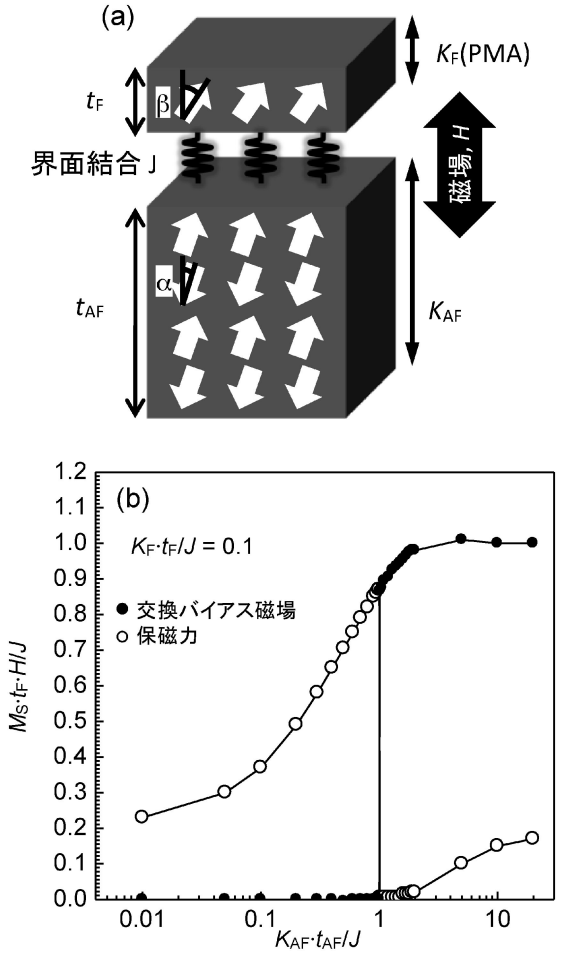


図2　(a) M–B モデルに基づく数値計算のための反強磁性/強磁性2層膜の模式図．(b) $K_F \cdot t_F/J = 0.1$ とした場合の，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J$ に対する交換バイアス磁場と保磁力の変化．

化膜であることを考慮して，強磁性層の磁化方向，反強磁性層のスピン方向を膜面垂直方向として記した．図に示した各パラメータを用いて，系の単位面積当たりの磁気エネルギー $t \cdot E$ は，

$$t \cdot E = -M_S \cdot t_F \cdot \cos\beta + K_F \cdot t_F \cdot \sin^2\beta + K_{AF} \cdot t_{AF} \cdot \sin^2\alpha - J \cdot \cos(\beta - \alpha) \quad (1)$$

となる．式(1)中の第1項は，Zeeman エネルギー，第2, 3項は，それぞれ，強磁性層および反強磁性層の磁気異方性エネルギー，第4項は界面結合エネルギーを表す．本研究では，垂直磁化膜を対象とするため，強磁性層の磁気異方性エネルギーとして，垂直磁気異方性エネルギーを用いた．Tsunoda らによる方法[11]に倣い，式(1)を界面結合エネルギー J で規格化し，種々の $K_{AF} \cdot t_{AF}/J$ に対して計算される磁化曲線から，保磁力と交換バイアス磁場を算出した結果を図2(b)に示す．計算では，$K_F \cdot t_F/J = 0.1$ とした．保磁力は，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J$ の増加とともに上昇し，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J = 1$ で急激に低下する．一方，交換バイアス磁場は，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J < 1$ ではゼロであるが，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J = 1$ で急激に発現した後，徐々に上昇し，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J > 5$ でほぼ一定となる．この結果は，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J < 1$ では，反強磁性層の磁気異方性エネルギーが界面結合エネルギーに対して低く，強磁性層の磁化反転の際に反強磁性層のスピンが追随して反転するためであり，この領域では，交換磁気異方性は保磁力の上昇として観測される．一方，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J > 1$ では，強磁性層の磁化が反転した場合でも，反強磁性層のスピンが反転しないため，強磁性層に交換バイアスが作用する．図1に示した実験結果は，図2(b)に示した計算結果と定性的に一致し，我々が観測した保磁力と交換バイアス磁場の急激な変化は，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J$ が温度によって変化し，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J \approx 1$ となる温度で生じたものとして解釈される．なお，図2(b)に示した結果は，強磁性層の磁気異方性エネルギーを変化させた場合でも本質的に変化しない．

M–B モデルを用いた解釈を，α–Cr_2O_3 膜厚(式(1)の t_{AF} に対応)を変化させることで検証する．**図3**に，Pt 膜厚，Co 膜厚をそれぞれ，5.0 nm, 0.8 nm で一定とし，α–Cr_2O_3 膜厚を変化させた薄膜に対する交換バイアスの温度依存性を示す．図3には，交換バイアス磁場を J_K に置き換えて示した．α–Cr_2O_3 膜厚の増加により，交換バイアスの発現温度が上昇し，M–B モデルによる予測と定性的に一致する．また，各 α–Cr_2O_3 膜厚での交換バイアス発現温度以下では，J_K は類似した温度依存性を示す．180 K 以上での J_K の低下は，Brillouin 関数により計算される自発磁化の温度依存性と良い一致を示すことから，前述した 180 K 以下での spin canting の効果と合わせて，J_K の温度依存性は，反強磁性層のスピン方向の変化によって記述できることが示唆される．

図3に示した結果は，$K_{AF} \cdot t_{AF}/J$ の t_{AF} を変化させた場合に対応し，上記の議論から，J を変化させることでも，交換バイアスの発現温度が変化することが予測される．詳細は別紙[12]に譲るが，Co/α–Cr_2O_3 界面に数原子層厚さの Pt 層を挿入することで J を制御し，M–B モデルと一致する交換バイアスの発現温度の変化を観測している．

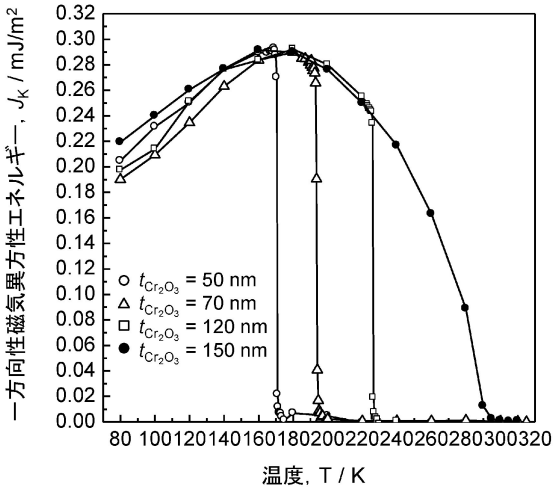


図3　α–Cr_2O_3 層厚を変化させた Pt/Co/α–Cr_2O_3(0001) 薄膜の J_K の温度依存性．Pt および，Co 層の層厚は，5.0, 0.8 nm とした．

なお，本稿では，交換バイアスの発現温度を，通常用いられるブロッキング温度とは区別して使用した．これは，ブロッキング温度が反強磁性層スピン方向の熱擾乱に対する安定性，すなわち，ブロッキング現象の意味を含み[13]，一方，本稿で議論した交換バイアスの消失は，$K_{AF}\cdot t_{AF}/J$ の変化で議論出来ることから，メカニズムが異なるためである．

3.　MnIr を用いた垂直交換バイアスとの比較と課題

本章では，α–Cr_2O_3 薄膜を用いた垂直交換バイアスと，MTJ 素子に用いられている MnIr 薄膜を用いた垂直交換バイアスを比較し，α–Cr_2O_3 薄膜を用いた垂直交換バイアスの課題と今後の展望について述べる．比較項目として，(1)一方向磁気異方性エネルギー J_K，(2)交換バイアス発現のための反強磁性層の臨界膜厚と，交換バイアスの発現温度（MnIr の場合は，ブロッキング温度）について述べる．

(1)　一方向性磁気異方性エネルギー J_K

垂直交換バイアスの強度は，強磁性層の界面スピン方向によって変化することが示されており，高い垂直交換バイアスの発現には，界面スピン方向が，強磁性層，反強磁性層ともに膜面垂直方向であることが望ましい．MnIr のスピン配列は，不規則層では，Triple–Q 構造，$L1_2$ 規則相では T1 構造を有することが知られており[14]，交換バイアスの発現に有効とされる(111)配向膜では，スピン方向が完全に膜面垂直方向とならず，スピン方向に膜面内方向成分が生じる．実際に，MnIr を反強磁性層として用いた場合の J_K は，膜面内交換バイアスの場合には，1 mJ/m² を超える高い値が報告されている[15]が，垂直交換バイアスに対する J_K は，[Pt/Co]/MnIr 積層膜では，0.1 mJ/m² 以下であることが多い．このため，Co/MnIr 界面への Pt 層，Fe–Co 薄膜の挿入による垂直交換バイアスの上昇が試みられている[16][17]．特に，Co/MnIr 界面に $Fe_{80}Co_{20}$ 薄膜を挿入することで，室温で約 0.22 mJ/m² の J_K が達成されている[17]．これらの結果は，強磁性層として Co を用いた場合，Co/MnIr 界面の界面磁気異方性の方向は，膜面内方向であるため[16]，界面層の挿入により，垂直磁気異方性を上昇させることが，高い垂直交換バイアスの発現指針となっているためである．

一方，反強磁性層として α–Cr_2O_3(0001)薄膜を用いた場合には，前節で述べたように，低温ではあるが，約 0.29 mJ/m² の垂直交換バイアスが発現する．これは，α–Cr_2O_3(0001)薄膜では，Cr スピン方向が c 軸方向であるため，膜面垂直方向のスピン方向を反映した結果であると考えられる．α–Cr_2O_3(0001)薄膜を用いた場合も，Co/α–Cr_2O_3 界面への Pt 層の挿入により，垂直交換バイアスが上昇する．実際に，Co/α–Cr_2O_3 界面に約 1 原子層厚さの Pt 層の挿入により，約 0.39 mJ/m² に上昇することを見出している[12]．しかしながら，垂直交換バイアスの上昇メカニズムについては，MnIr 層を用いた場合と同様に，Co 層の垂直磁気異方性の上昇によると結論付けるには，尚早と思われる．例えば，Co/α–Cr_2O_3(0001)積層膜では，Co 層の磁化容易方向が膜面内方向である場合でも，膜面垂直方向の交換バイアスが膜面内方向の交換バイアスよりも高く，Co/α–Cr_2O_3 界面の界面磁気異方性の方位が，膜面垂直方向であることを示唆する結果も得られている[8]．すなわち，Co/MnIr 界面の界面磁気異方性とは，本質的に界面磁気異方性の方位が異なる可能性がある．

(2)　交換バイアス発現のための反強磁性層の臨界膜厚と交換バイアスの発現温度

前章での議論では，M–B モデルを元に，$K_{AF}\cdot t_{AF}/J \approx 1$ を交換バイアス発現条件として，定性的に議論したが，M–B モデルでは，交換バイアスを過大評価することが知られている．実際に，α–Cr_2O_3 の結晶磁気異方性として，バルク α–Cr_2O_3 に対する理論計算値[18]，$K_{AF} = 830\,(T - T_N)^{0.87}$ (J/m³)を仮定し，図 3 に示した結果を評価すると，交換バイアス発現温度では，$K_{AF}\cdot t_{AF}/J_K \approx 0.1$ となる．この条件は，MnFe, MnNi などの Mn 系反強磁性体を用いた実験結果と，ほぼ一致する[19][20]．

MnIr などの Mn 系反強磁性体では，結晶磁気異方性 K_{AF} が強磁性体と比較して，10^3–10^4倍高いことから[21]，高い界面結合エネルギーの下でも反強磁性層厚を低下させることが可能である．実際に，一般的な反強磁性層の膜厚は数 10 nm 以下であるが，α–Cr_2O_3 薄膜を用いた薄膜では，Néel 温度と K_{AF} が低く，約 0.3 mJ/cm² の高い J_K の下では，α–Cr_2O_3 層厚の低下は困難である．

α–Cr_2O_3 の Néel 温度は，交換バイアスの発現温度にも，強く影響する．バルク α–Cr_2O_3 の Néel 温度は，310–312 K であるため[22]，上述した α–Cr_2O_3 層厚，交換結合エネルギー J の制御では，交換バイアスは最大でも約 310 K で消失するものと考えられる．実際に，α–Cr_2O_3 層厚を増加による $K_{AF}\cdot t_{AF}$ を上昇，Pt 界面層による交換結合エネルギーの制

御では，交換バイアスの消失温度は，最大でも，約300 Kである．一方，MnIrのNéel温度は，Mn組成が10–30 at%では，約600–750 Kであり[23]，垂直交換バイアスのブロッキング温度も約350 Kが報告されている[24]．

これらの課題に対する1つの対応策は，MR素子構造の最適化にあると思われる．MnIrを用いたMR素子では，反強磁性層が電流経路となるため，Joule熱による発熱が問題となり，高いブロッキング温度が必要とされ，また，磁気ヘッドの場合にはギャップ長の低減のために低膜厚化が必要となる．一方，α–Cr_2O_3を用いた素子では，α–Cr_2O_3が絶縁体であるため，α–Cr_2O_3層を電流経路の一部とすることは難しく，α–Cr_2O_3層が電流経路とならないMR素子構造を工夫する等，電流によるJoule熱を回避とともに，低膜厚化に対する解決策を検討する必要があると思われる．

4. ま　と　め

次世代垂直磁化MTJ素子等に必要となる垂直交換バイアスを発現させる反強磁性薄膜として，α–Cr_2O_3薄膜の可能性について述べた．α–Cr_2O_3は，現在，交換バイアス薄膜に主として用いられるMnIrと異なり，貴金属を含まず，クラーク数上位の元素のみで構成される．また，MnIrが用いられる要因の一つは，高い交換バイアスとともに，高耐食性にあるが，α–Cr_2O_3は酸化物であることと，Fe–Cr合金の表面に形成される酸化保護層として機能することから，高い耐食性を示すことも魅力的な点であろう．一方で，α–Cr_2O_3薄膜を用いた薄膜では，高い垂直交換バイアスが実現できるが，α–Cr_2O_3薄膜のNéel温度が低いことが課題となる．今後は，α–Cr_2O_3薄膜による交換磁気異方性の詳細の解明とともに，最適MR素子構造の検討などを進める予定である．

本稿で紹介した研究は，及川博人氏，納富隼人氏，藤田敏章氏（大阪大学大学院生）との共同研究によるものである，また，得られた研究結果について，佐久間昭正教授，三俣千春博士（以上，東北大学）には大変有益なご議論を頂いた．ここに期して，謝意を表す．

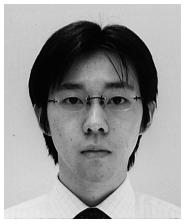
文　　献

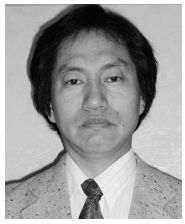
（1）W. H. Meiklejohn and C. P. Bean: Phys. Rev., **102**(1956), 1413–1415.
（2）W. H. Meiklejohn and C. P. Bean: Phys. Rev., **105**(1957), 904–913.
（3）S. Maat, K. Takano, S. S. P. Parkin and E. E. Fullerton: Phys. Rev. Lett., **87**(2001), 087202.
（4）S. Dijken, M. Besnier, J, Moritz and J. M. D. Coey: J. Appl. Phys., **97**(2005), 10K114.
（5）X. Ji, H. Ju, D. E. McCready and K. M. Krishnan: J. Appl. Phys., **98**(2005), 116101.
（6）Y. Shiratsuchi, T. Nakatani, S. Kawahara and R. Nakatani: J. Appl. Phys., **106**(2009), 033903.
（7）Y. Shiratsuchi, T. Fujita, H. Oikawa, H. Noutomi and R. Nakatani: Appl. Phys. Exp., **3**(2010), 113001.
（8）Y. Shiratsuchi, H. Noutomi, H. Oikawa, T. Fujita and R. Nakatani: J. Appl. Phys., **109**(2011), 07C101.
（9）L. M. Corliss, J. M. Hantings, R. Nathans and G. Shirane: J. Appl. Phys., **36**(1965), 1099–1100.
（10）X. He, Y. Wang, N. Wu, A. N. Caruso, E. Vescovo, K. D. Belashchenkko, P. A. Dowbem and C Binek: Nature Mater., **9**(2010), 579–575 and supplemental information.
（11）M. Tsunoda, Y. Tsuchiya, T. Hashimoto and M. Takahashi: J. Appl. Phys., **87**(2000), 4375–4388.
（12）Y. Shiratsuchi, T. Fujita, H. Noutomi, H. Oikawa and R. Nakatani: IEEE Trans. Magn., accepted.
（13）H. Xi: J, Magn. Magn. Mater., **288**(2005), 66–75.
（14）C. Mitusmata, A. Sakuma and K. Fukamichi: Phys. Rev. B., **68**(2003), 014437.
（15）K. Imakita, M. Tsunoda and M. Takahashi: J. Appl. Phys., **85**(2004), 3812–1814.
（16）J. Sort, F. Garcia, B. Rodmaq, S. Auffret and B. Dieny: J. Magn. Magn. Mater., **272–276**(2004), 355–356.
（17）Y. F. Liu, J. W. Cai and S. L. He: J. Phys. D: Appl. Phys., **42**(2009), 115002.
（18）E. S. Dayhoff: Phys. Rev., **107**(1957), 84–91.
（19）M. Takahashi and M. Tsunoda: J. Phys. D: Appl. Phys., **35**(2002), 2365–2376.
（20）D. Mauri, E. Kay, D. Scholl and J. K. Howard: J. Appl. Phys., **62**(1987), 2929–2932.
（21）A. Sakuma: J. Magn. Magn. Mater., **187**(1998), 105–112.
（22）D. N. Astrov: Sov. Phys. JETP, **13**(1961), 729–733.
（23）T. Yamaoka, M. Mekata and H. Takai: J. Phys. Soc. Jpn., **31**(1971), 301.
（24）J. Sort, B. Dieny and J. Nogués: Phys. Rev. B, **72**(2005), 104412.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

白土　優
2004年7月　大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了
2004年8月　大阪大学大学院工学研究科助手
2007年4月　大阪大学大学院工学研究科助教
2011年4月　現職
専門分野：磁性薄膜，磁気物性
◎磁性超薄膜，多層膜，ナノ粒子の作製と応用に関する研究に従事．現在は，界面効果を用いた超薄膜の磁性制御に関する研究を中心に取り組んでいる．

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★


白土　優


中谷亮一