

Large perpendicular magnetic anisotropy in Fe/MgAl₂O₄ heterostructures

Qingyi Xiang^{1,2}, Ruma Mandal², Hiroaki Sukegawa², Yukiko K. Takahashi² and Seiji Mitani^{1,2}

¹Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8577, Japan

²National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

MgAl₂O₄ is considered a promising alternative barrier material to MgO for magnetic tunnel junctions (MTJs) due to its tunable lattice constant¹. The interface-induced perpendicular magnetic anisotropy (PMA) at an MgAl₂O₄ interface is a crucial property for applications of perpendicularly magnetized MTJs (p-MTJs). Based on a recent theoretical calculation,² the areal PMA energy density of ~1.3 mJ/m² was predicted at an Fe/MgAl₂O₄(001) interface, which is nearly comparable to that at an Fe/MgO(001) interface (~1.5–1.7 mJ/m²). However, a much smaller PMA energy density ~0.4 MJ/m³,³ comparing with ~1.4 MJ/m³ in Fe/MgO,⁴ has been experimentally reported in Fe/MgAl₂O₄(001) where the MgAl₂O₄ layers were prepared by post-oxidization of an Mg-Al metallic layer. Therefore, further improvement in the PMA energy of ultrathin-Fe/MgAl₂O₄(001) interfaces is expected if a sharp interface is obtained by suppressing atomic intermixing and over-oxidation through process optimization. In this study, we report achievement of large PMA at an Fe/MgAl₂O₄ by introducing electron-beam deposition of MgAl₂O₄.⁵

Stacks of Cr buffer(30)/Fe(0.7)/MgAl₂O₄($t_{\text{MAO}} = 2$ or 3 nm) (unit in nm) multilayers were epitaxially grown on an monocrystalline MgO(001) substrate by electron-beam evaporation. The Cr and Fe were post-annealed at 800°C and 250°C, respectively. The MgAl₂O₄ were post-annealed at various temperatures between 350°C and 500°C to modify the interface conditions. Magnetic properties were investigated using a vibrating sample magnetometer(VSM) and VSM incorporated with superconducting quantum interference device (SQUID). The ultrafast magnetization dynamics property was measured by the time-resolved magneto-optical Kerr effect (TR-MOKE) method.

Figure 1 shows the M - H curve of an optimized Fe (0.7 nm)/MgAl₂O₄($t_{\text{MAO}} = 2$ or 3 nm) interface with a large PMA energy up to ~1.0 MJ/m³, comparable to the reported value for an Fe (0.7 nm)/MgO⁴ (~1.4 MJ/m³). We also found that the PMA energy and saturation magnetization (M_s) were not very sensitive to measurement temperature, where from 100K to 300K, K_i drops from ~2.0 mJ/m² to ~1.7 mJ/m². The effective damping constant was also evaluated to be ~0.02 by TR-MOKE under high magnetic fields. This study demonstrated robust interface PMA in ultrathin-Fe/MgAl₂O₄, which is useful for p-MTJ applications.

This study was partly supported by the ImPACT program of the Council for Science, Technology and Innovation (Cabinet Office, Government of Japan) and JSPS KAKENHI Grant Number 16H06332.

Reference

- 1) H.Sukegawa, H. Xiu, T. Ohkubo, T. Furubayashi, T. Niizeki, W. Wang, S. Kasai, S. Mitani, K. Inomata, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.* **96**,212505(2010)
- 2) K. Masuda and Y. Miura, *ArXiv*:1803.10428 (2018).
- 3) J. Koo, H. Sukegawa, and S. Mitani, *Phys. Status Solidi RRL* **8**, 841 (2014).
- 4) J.W. Koo, S. Mitani, T.T. Sasaki, H. Sukegawa, Z.C. Wen, T. Ohkubo, T. Niizeki, K. Inomata, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 192401 (2013).
- 5) Q.Xiang, R. Mandal, H. Sukegawa, Y.K. Takahashi and S.Mitani, *Appl. Phys. Express.* **11**, 063008. (2018)

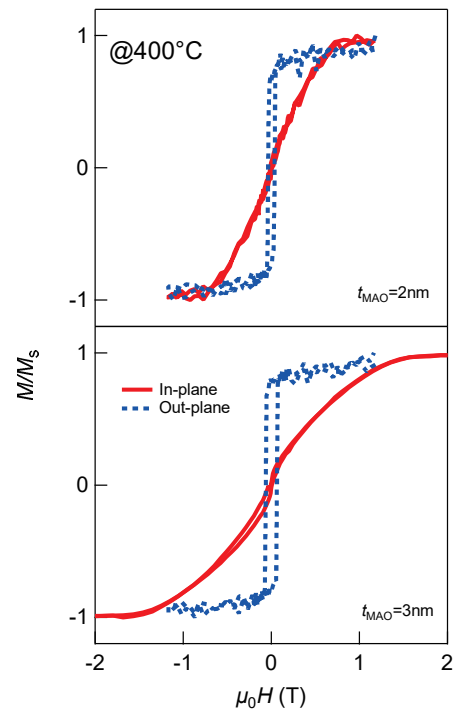


Figure 1 M-H curves for samples annealed at 400°C with $t_{\text{MAO}} = 2$ and 3 nm.

Fe/MgAl₂O₄ 界面の垂直磁気異方性(PMA)と W 挿入による PMA 増大に関する理論研究

増田啓介, 三浦良雄
(物材機構)

Theoretical study on perpendicular magnetic anisotropy at Fe/MgAl₂O₄ interface

Keisuke Masuda and Yoshio Miura

(NIMS)

磁気トンネル接合 (MTJ) を磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) に応用する際, 高い磁気抵抗比 (MR 比) に加え, 微細化に伴う熱安定性の確保が重要となるため, 薄膜の膜面垂直方向に磁化する垂直磁気材料が必要不可欠となっている. これまでにバルクとして大きな結晶垂直磁気異方性を有する強磁性体 ($D0_{22}$ Mn₃Ga, $D0_{22}$ Mn₃Ge, $L1_0$ MnGa, $L1_0$ FePt 等) が MTJ の電極材料として検討されてきたが, 現時点では CoFeB や bcc Fe を超える高い MR 比が得られていない. 一方, CoFeB/MgO [1] や Fe/MgO [2] では, 界面状態の寄与により 1.5~2.0 mJ/m² 程度の比較的大きな界面垂直磁気異方性が得られている. このような経緯から強磁性体と酸化物の界面における界面垂直磁気異方性が注目を集めてきた.

スピネルバリア MgAl₂O₄ を用いた Fe/MgAl₂O₄/Fe MTJ [3] は界面での格子整合性が大変良いという大きな利点を有し, 既に室温で 300% 程度の大きな MR 比 [4] も得られている. Fe/MgO の場合と同様, Fe/MgAl₂O₄ の界面磁気異方性について複数の実験が行われており [5,6], Fe/MgO よりも若干小さいものの垂直磁気異方性が得られることが報告されている. Fe/MgO の垂直磁気異方性については複数の理論研究が行われ, その理論的な理解が進んでいる一方, Fe/MgAl₂O₄ に対しては本研究以前に理論研究が行われておらず, 垂直磁気異方性の起源, および Fe/MgO との差についての理解が不十分であると考えられる.

本研究では, 第一原理計算を用い Fe/MgAl₂O₄ の界面磁気異方性について理論的な解析を行い, Fe/MgO の結果と比較検討をした. 我々は構造を最適化した Fe/MgAl₂O₄ および Fe/MgO の超格子に対して密度汎関数法と force theorem を適用することで界面磁気異方性係数 K_i を算出した. Fe/MgO については面内格子定数 a に比較的大きな不整合があるために, Fe に合わせた値 ($a=a_{Fe}$) と MgO に合わせた値 ($a=a_{MgO}/\sqrt{2}$) の 2 通りで計算を行った. これらの計算の結果, Fe/MgAl₂O₄ の K_i ($K_i \approx 1.2$ mJ/m²) は 2 種の Fe/MgO の K_i ($K_i \approx 1.4 \sim 1.7$ mJ/m²) よりも若干小さいことがわかった. この結果は先述の実験結果と符合するものである. 磁気異方性エネルギーの 2 次摂動解析, および界面の局所状態密度 (LDOS) 解析を行った結果, このような Fe/MgAl₂O₄ の K_i は良く知られた Bruno 則で説明可能であることがわかった [7]. また Fe/MgO に比べ小さな K_i が得られた理由については, Fermi 準位付近でのスピン反転散乱の寄与が小さいことが原因であると考えられる. 我々はさらに Fe/MgAl₂O₄ の垂直磁気異方性を向上させる方法として界面への W 原子層挿入を検討した. 計算の結果, 3~5 層の W 挿入によって K_i の値が 2~3 倍に増大することを見出した [7].

本研究の一部は科研費基盤 S (16H06332), 基盤 B (16H03852), 革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) の援助を受け行われたものである.

- 1) S. Ikeda *et al.*, Nat. Mater. **9**, 721 (2010).
- 2) J. W. Koo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103**, 192401 (2013).
- 3) H. Sukegawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 212505 (2010).
- 4) M. Belmoubarik *et al.*, Appl. Phys. Lett. **108**, 132404 (2016).
- 5) J. Koo, H. Sukegawa, and S. Mitani, Phys. Status Solidi RRL **8**, 841 (2014).
- 6) Q. Xiang *et al.*, Appl. Phys. Express **11**, 063008 (2018).
- 7) K. Masuda and Y. Miura, arXiv: 1803.10428.

Fe/CuIn_{1-x}Ga_xSe₂における界面垂直磁気異方性の理論予測

増田啓介, 葛西伸哉, 三浦良雄
(物材機構)

Theoretical prediction of perpendicular magnetic anisotropy at Fe/CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ interface

Keisuke Masuda, Shinya Kasai, and Yoshio Miura

(NIMS)

磁気トンネル接合 (MTJ) を超高密度ハードディスクドライブの読み取りヘッドや磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) へ応用する際, 高い磁気抵抗比 (MR 比) に加え, $1 \Omega\mu\text{m}^2$ 程度の低い面積抵抗 (RA) が必要である. このような目的のもと, 近年葛西ら [1] は中間バリア層に化合物半導体 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) を使用した MTJ を開発し, 高い MR 比と低い RA が同時に得られることを示した. また, この CIGS MTJ における高い MR 比は, Δ_1 波動関数のスピン依存トンネル伝導によるものであることが明らかにされた [2,3].

特に CIGS MTJ の MRAM への応用を考える際, さらなる鍵を握るのは強磁性電極の磁気異方性である. MTJ デバイスの微細化に伴う熱安定性の確保の観点から, 強磁性電極は垂直磁気異方性を持っていることが望ましい. また特に, スピン注入磁化反転 MRAM (STT-MRAM) に関しては磁化反転の臨界電流を低減させるため [4], 電圧トルク MRAM (Voltage-torque MRAM) に関しては書き込みエラー率を下げる [5] 目的で, 大きな垂直磁気異方性を有する材料が必要とされている. しかしながら CIGS MTJ の垂直磁気異方性に関する実験的, 理論的検討は本研究以前には行われてこなかった.

本研究では第一原理計算を用い, Fe と様々な半導体バリアの界面での磁気異方性について解析を行った. 半導体バリアとしては, 上記 CIGS をはじめ, その他のカルコパイライト型半導体, また閃亜鉛構造を持つ ZnSe, GaAs などの半導体も考慮に入れた. 各系について密度汎関数法と force theorem を用いて界面磁気異方性係数 K_i を算出することで界面磁気異方性を評価した. 計算の結果, 今回調べたほぼ全ての系で正の K_i が得られ, これらの系が界面垂直磁気異方性を持つことがわかった. また K_i の値と界面軌道磁気モーメントの異方性を比較した結果, これらの垂直磁気異方性が良く知られた Bruno 則で説明可能であることがわかった [6]. 特に Fe/CuInSe₂(001) においては今回考慮した系の中で最も大きな K_i ($K_i=2.3 \text{ mJ/m}^2$) が得られた. この値は, 同条件で計算した Fe/MgO での値 ($K_i=1.4 \text{ mJ/m}^2$) の約 1.6 倍に相当する. このような Fe/CuInSe₂ の大きな垂直磁気異方性の起源を明らかにするため, 我々は界面付近での局所状態密度 (LDOS) の解析を行った. その結果, この系の界面原子配置が垂直磁気異方性の鍵を握っていることが明らかになった. Fe/CuInSe₂(001) においては Fe の斜め上方に Se が位置する界面構造がエネルギー的に安定となる. この構造は Fe の真上に O が位置する Fe/MgO(001) の界面構造とは異なるものであり, これにより Se の p_z 軌道と Fe の d 軌道の特徴的な混成が生じ大きな垂直磁気異方性が得られたと考えられる [6].

本研究の一部は科研費基盤 S (16H06332), 基盤 B (16H03852), 革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) の援助を受け行われたものである.

- 1) S. Kasai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **109**, 032409 (2016).
- 2) K. Masuda and Y. Miura, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 020306 (2017).
- 3) K. Masuda and Y. Miura, J. Magn. Soc. Jpn. **42**, 37 (2018).
- 4) B. Dieny, R. B. Goldfarb, and K. J. Lee, *Introduction to Magnetic Random-access Memory* (Wiley, Hoboken, NJ, 2016).
- 5) Y. Shiota *et al.*, Appl. Phys. Express **9**, 013001 (2016).
- 6) K. Masuda, S. Kasai, Y. Miura, and K. Hono, Phys. Rev. B **96**, 174401 (2017).

Fe₃O₄/Cr 多層膜における垂直磁気異方性

大島大輝, 加藤剛志, 岩田聡
(名古屋大)

Large perpendicular magnetic anisotropy in Fe₃O₄/Cr multilayer films

D. Oshima, T. Kato, S. Iwata
(Nagoya Univ.)

はじめに

フェライトは化学的に安定で、安価であるため、永久磁石材料やコア材料として広く使用されているが、近年では磁気記録媒体、スピントロニクス材料、生体磁気材料としての応用も視野に研究が行われている。Fe₃O₄は大きなスピン分極率を持つ材料であり¹⁾、スピントロニクス材料としても有望であるが、磁気記録媒体やメモリへの応用を考えると垂直磁気異方性を有することが望ましい。今回、MgO単結晶基板上に形成したFe₃O₄とCrの多層膜構造において垂直磁気異方性が得られたので報告する。

実験方法

[Fe₃O₄ (*t* nm) / Cr (2 nm)]_{*N*}はDCおよびRFマグネトロンスパッタ法により室温で作製し、基板にはMgO (100)単結晶基板を用いた。Arガス雰囲気中でFe₃O₄ターゲットを用いて成膜した。成膜後、350 °Cで30 minアニールを行った。サンプルの磁化曲線測定には交番磁界勾配型磁力計を、結晶構造解析にはX線回折を用いた。

実験結果

Fig. 1 に作製したサンプルの膜法線および面内方向の磁化曲線を示す。磁化の値はFe₃O₄膜厚で規格化している。成膜後の多層膜の飽和磁化は50 emu/cc以下であった(ここでは示していない)が、アニールによって200 emu/cc以上の飽和磁化が得られ、垂直磁気異方性を示すことがわかった。飽和磁化、垂直磁気異方性はFe₃O₄層の厚さ*t*が厚くなるにつれ減少している様子も見られた。このことから、Fe₃O₄層はアニールにより結晶化して磁性を示すようになり、その結晶性はCr層に近いところとそうでないところで異なっていると予想される。また、Cr層との界面が垂直磁気異方性の誘導に寄与していると考えられる。Fig. 2 に*t*=3, *N*=30のサンプルにおける膜法線方向のX線回折プロファイルを示す。MgO基板とCr 200ピークの間が多層膜由来と考えられるメインピークが見られる。その隣にはサテライトピークが見られ、そこから見積もられる多層膜周期は設計値とおおよそ一致していることから、350 °Cのアニール後も多層構造を保っていると考えられる。

参考文献

1) H. T. Jeng *et al.*, Phys. Rev. B, vol. 65, 094429 (2002)

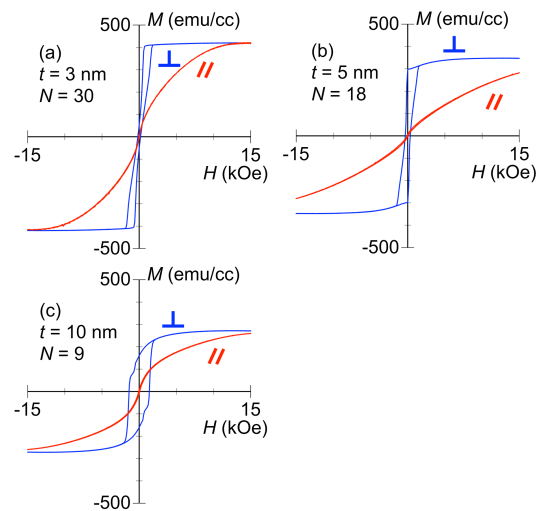


Fig. 1 Out-of-plane and in-plane *M-H* curves of [Fe₃O₄ (*t*) / Cr (2)]_{*N*}: (a) *t* = 3, *N* = 30, (b) *t* = 5, *N* = 18, and (c) *t* = 10, *N* = 9.

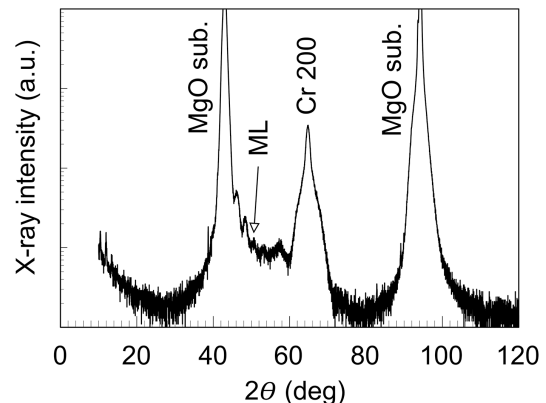


Fig. 2 Out-of-plane profile of [Fe₃O₄ (3) / Cr (2)]₃₀.

Pt/Co/Au/Cr₂O₃/Pt 積層膜における電気磁気冷却による 垂直交換バイアス反転過程

白土 優¹, 渡邊俊介¹, 米村祥吾², 中谷亮一¹

¹大阪大学大学院工学研究科, ²TDK 株式会社

Reversal process of perpendicular exchange bias by magnetoelectric field cooling for Pt/Co/Au/Cr₂O₃/Pt stacked film

Yu Shiratsuchi¹, Shunsuke Watanabe¹, Shogo Yonemura², Ryoichi Nakatani¹

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²TDK cooperation

緒言 交換バイアスは、反強磁性層／強磁性層界面での交換結合による効果であり、スピバルブ薄膜や磁気トンネル接合における参照層の磁化固定に用いられている。従来の交換バイアスは、磁場中冷却によって向きを決定された後、デバイス中で反転させることが困難とされ、このためスタティックな利用に限られてきた。この一因は、反強磁性スピンをデバイス中で可逆的に制御することが困難であることにある。近年の薄膜作製技術、スピン制御技術の発達により、Cr₂O₃をはじめとする電気磁気効果材料薄膜の作製が可能になり、電場や強磁場を用いた反強磁性スピンの可逆的な制御が可能になっている。強磁性層／Cr₂O₃層積層膜は、0.4 mJ/m²以上の垂直交換バイアス、電気磁気効果に基づく交換バイアス反転が可能系である。この系における交換バイアスの方位制御は機能実証に注力されてきたが、本現象の詳細な理解には、交換バイアスの方位反転エネルギー、反転過程などを明らかにすることが必要である。本研究では、磁区構造観察に基づいて、電気磁気冷却 (Magnetoelectric field cooling: MEFC) 過程における交換バイアス反転過程について検討した。

実験方法 試料には、c面サファイア基板上に作製した Pt(3.0)/Co(0.7)/Au(1.0)/Cr₂O₃(150)/Pt(20)積層膜を用いた。各層の括弧内の数値は、nm 単位での膜厚を表す。試料作製には、DC マグネトロンスパッタリング装置を用いた。試料作製方法、各層の結晶配向性については、過去の報告を参照されたい。作製した薄膜を、フォトリソグラフィ、Ar イオンミリング、リフトオフ法を用いて、電場印加可能なマイクロドット (直径 200 μm) に微細加工した。作製したマイクロドットに対して、磁気光学 Kerr 効果顕微鏡によって磁区構造を観察した。作製したデバイスの光学顕微鏡像と等価回路を図 1 に示す。磁区構造観察は、試料を 297 K から 280 K まで MEFC 法によって冷却した後、±1 kOe の磁場範囲で行った。交換バイアス反転のための MEFC 条件は、冷却時の印加磁場を +15 kOe で固定し、印加電界を 0 kV/cm から 600 kV/cm の範囲で変化させることとした。

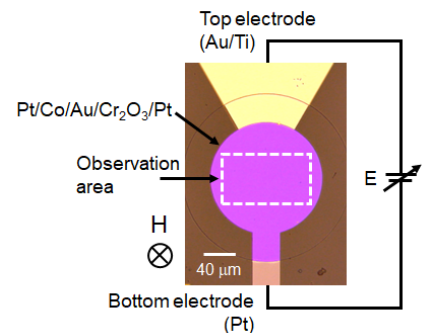


図 1 作製したマイクロドットの光学顕微鏡像と測定系の模式図。

実験結果と考察 MEFC 時の電場が 413 kV/cm 以下では交換バイアスの極性は負となり、通常の磁場中冷却と一致する。MEFC 時の電場が 420 kV/cm となると、正の交換バイアスが観測される。これは、定性的には反強磁性秩序生成時における界面交換結合と電気磁気効果によるエネルギーの競合によって説明できる。従来用いられてきたモデル²⁾は、正負の交換バイアスを発現する磁区の占有比が、両磁区のエネルギー差に対応するボルツマン分布に比例することを仮定しており、このことは正負の交換バイアスを発現している磁区の内部構造の変化がないことを仮定している。しかしながら、MEFC 後の磁区構造観察をもとに、各磁区上で測定した局所磁化曲線においては、局所的な保磁力の上昇、多段階の磁化反転が観測される。このことは、従来モデルとは異なり、MEFC 過程で生成される磁区構造が反強磁性層の界面と内部で異なることを示唆している。

参考文献 1) Y. Shiratsuchi *et al.*, J. Appl. Phys. 121, 073902 (2017). 2) M. Al-Mahwadi *et al.*, Phys. Rev. B 95, 144423, (2017).

非磁性金属 TiN 上に作製した垂直磁化コバルトフェライト膜の トンネル伝導特性

田中雅章¹, 野村幸佑¹, 奥野堯也², 本多周太³, 小野輝男², 壬生攻¹
(¹名工大工, ²京大化研, ³関西大システム理工)

Tunneling conductivity in perpendicularly magnetized cobalt ferrite films prepared on metallic TiN layers
Masaaki Tanaka¹, Kousuke Nomura¹, Takaya Okuno², Syuta Honda³, Teruo Ono², and Ko Mibu¹
(¹Nagoya Inst. Tech., ²ICR, Kyoto Univ., ³Kansai Univ.)

はじめに

強磁性絶縁体薄膜を用いたトンネル接合では、トンネルバリアの高さが電子のスピンにより異なるため、トンネル電子のスピンに依存した透過率の差が生じ、スピン偏極した電流を生成することができる。この現象はトンネル型スピフィルター効果と呼ばれ、強磁性金属を用いない新しいスピン注入源として期待できる。一方、強磁性絶縁体のコバルトフェライト CoFe_2O_4 の(001)配向薄膜は、面内に結晶格子が引き伸ばされると、大きな垂直磁気異方性を示すことが知られている²⁾。キュリー温度が高いコバルトフェライトの垂直磁化薄膜を伝導性のある下地層の上に成長させることができれば、実用的な垂直磁化型のトンネル型スピフィルター膜として期待できる。コバルトフェライトは、Co と Fe の比率を変えることでその磁気特性を変化させることができる³⁾。本研究では非磁性金属 TiN 上に Co と Fe の比率を変えたコバルトフェライト垂直磁化膜の作製を行った。また、垂直磁化を持つコバルトフェライト膜のスピフィルター効率の評価を行った。

実験方法

YAG 2 倍波レーザーを用いたパルスレーザー堆積(PLD)法で、MgO(001)基板上に非磁性金属 TiN(約 15 nm)層を製膜し、その上に Co と Fe の比率を変えた $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$)薄膜(20 nm)を 6 Pa の酸素雰囲気、300°C の基板温度で作製した。X 線回折装置で結晶構造と格子歪みの評価を行い、SQUID 磁束計を用いて磁化測定および垂直磁気異方性の評価を行った。さらにメスバウアー分光測定により局所的な磁性の評価を行った。フォトリソグラフィと Ar イオンミリングを用いて直径が数 μm の $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgO}/\text{CoFe}$ 構造の磁気トンネル接合(MTJ)素子を作製し、トンネルバリア特性およびスピフィルター効率の評価を試みた。

実験結果

TiN(001)層上では $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜は(001)方向にエピタキシャル成長しており、Co の割合が減少すると垂直方向の格子定数が小さくなることがわかった。磁化測定から TiN 層上の $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜は垂直磁気異方性を持っており、磁化曲線から見積もった $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜の垂直磁気異方性エネルギーは $0.3 < x < 0.9$ の組成では $4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 程度であることがわかった。メスバウアースペクトルから、Co の割合が減少した $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜では Co^{2+} イオンが Fe^{2+} イオンに置換せずに Fe^{3+} イオンと格子の空乏に置き換わっていることがわかった。このことから $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜は Co の割合が減少すると強磁性伝導体のマグネタイト Fe_3O_4 ではなく強磁性絶縁体のマグヘマイト $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に近づいていることがわかった。

MTJ 素子の電流電圧測定ではトンネル伝導を示す三次曲線が得られ、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜は良好なトンネル特性を示すことがわかった。

発表では格子ひずみと垂直磁気異方性との関係及び MTJ 素子のスピン分極率についても議論する。

参考文献

- 1) J. S. Moodera *et al.*, Phys. Rev. Lett. **61**, 637 (1988).
- 2) H. Yanagihara *et al.*, J. Appl. Phys. **109**, 07D122 (2011).
- 3) T. Niizeki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103**, 162407 (2013).