Electrical Detection of Changes in Voltage-induced Magnetic Anisotropy in Magnetic Tunnel Junctions

T. Nozaki^{*,**}, Y. Shiota^{*}, M. Shiraishi^{*}, T. Shinjo^{*}, and Y. Suzuki^{*}

^{*} Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka, 560-8531, Japan

^{**} PRESTO, JST, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

The changes in voltage-induced magnetic anisotropy were investigated in an epitaxial magnetic tunnel junction structure. Perpendicular magnetic anisotropy of the ultrathin FeCo layer could be confirmed from the saturation properties of the TMR curve measured under in-plane magnetic fields. The saturation field was clearly changed by the application of bias voltages, which implies that the change in voltage-induced anisotropy was achieved in the magnetic tunnel junction structure.

Key words: voltage-induced magnetic anisotropy change, magnetic tunnel junction

強磁性トンネル接合における電圧誘起磁気異方性変化の電気測定

野崎隆行^{*,**}・塩田陽一^{*}・白石誠司^{*}・新庄輝也^{*}・鈴木義茂^{*}

^{*} 大阪大学大学院基礎工学研究科, 大阪府豊中市待兼山町 1-3 (〒560-8531)

^{**} 科学技術振興機構 さきがけ, 埼玉県川口市本町 4-1-8 (〒332-0012)

1. はじめに

スピントロニクスに代表されるナノスケール磁性素子においては、磁化方向制御をいかに低消費電力で実現するかが重要な技術課題となる。スピントランスファー効果の発見^{1),2)}は1つの大きなブレークスルーであり、素子サイズが縮小されるほど必要な電流量が小さくなる特性から有効な解として研究開発が進められている。一方で、半導体産業において電界駆動型のCMOSが成功を収めているように、電圧印加、もしくはそれにより発生する電界によって磁化方向制御が可能となれば、スピントロニクス分野においても飛躍的な低消費電力化が期待される。

電圧による磁気特性の制御はこれまでにさまざまな実験的試みが報告されている。例えば磁歪を利用した応力による磁気異方性制御³⁾⁻⁵⁾、磁性半導体におけるキュリー点制御^{6),7)}および磁気異方性制御⁸⁾、層間交換結合における量子干渉効果の制御⁹⁾、マルチフェロイック材料¹⁰⁾やその複合構造(強誘電体/金属接合を含む)¹¹⁾⁻¹⁶⁾などが挙げられる。さらに最近発見された興味深い現象として、Weisheit らはFePt 薄膜 / 液体電解質 / 電極構造において、電圧印加による磁気異方性変化を報告している¹⁷⁾。我々はこの現象を固体素子に適用すべく、Au / 超薄膜 Fe (Co) / MgO / Polyimide / ITO 接合を作製し、超薄膜 Fe(Co)の垂直磁気異方性を電圧印加によって制御することに成功した^{18),19)}。これらの電圧誘起磁気異方性変化の起源は、電極 / 絶縁体界面の蓄積電荷によって 3d 軌道の電子数が変化した際に、異なる磁気量子数を有する軌道間の占有比率が相対的に変化する効果と考えているが、現在も理論的な議論が進められている段階である²⁰⁾⁻²³⁾。

我々が作製した構造は、スピントロニクス分野において重要な基礎デバイスであるMgO トンネル磁気抵抗 (TMR) 素子²⁴⁾⁻²⁶⁾とはほぼ同じ構造である点が応用面から重要なポイントであり、トンネル接合素子化した場合においても同様の現象が観測できるのかは興味深い。そこで本研究では、Au / 超薄膜 FeCo / MgO / Fe 構

造からなるエピタキシャル強磁性トンネル接合を作製し、トンネル磁気抵抗(TMR)効果を介した電気測定による電圧誘起磁気異方性変化の観測を試みた。

2. 実験方法

エピタキシャル強磁性トンネル接合は、2 cm 角 MgO(001)基板上に分子線エピタクシー(MBE)法を用いて作製した。素子構造は基板側より、MgO(10) / Cr(5) / Au(50) / ultrathin Fe₈₀Co₂₀ (*t*_{FeCo}) / MgO (*t*_{MgO}) / Fe(10) / Au(5) (単位: nm)である。到達真空度は 6×10^{-8} Pa, MgO 成長中の真空度は 2×10^{-7} Pa であった。成長はすべて室温で行ったが、Au バッファ層のみ平坦性向上のため室温成長後に 200 °C での熱処理を施している。FeCo 合金層の作製は Fe および Co ソースからの同時蒸着により行った。1 基板上に異なる膜構成の素子が同時作製できるように、1 cm 角の範囲にリニアシャッターを用いて FeCo 層、および MgO 層がダブルウェッジ構造となるように設計した。

Fig. 1 Schematic illustration of the MTJ structure.

FeCo 膜は 0.4~0.7 nm, MgO 膜は 1.6~2.5 nm の範囲で連続的に膜厚変化させた。構造の解析は反射電子線回折(RHEED)により行った。また、連続膜におけるヒステリシス曲線を確認するために、上部Fe/Au層を取り除いた試料についても別途作製し、極カー効果測定を行った。この場合にはFeCo上のMgO厚を10 nmに設計している。

作製したTMR膜には電子線リソグラフィおよびArイオンミリングを用いて微細加工を施し、素子断面積 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の微小トンネル接合素子とした。

TMR 曲線の測定はソースメーター(Keithley 2400)による2端子測定により行った。バイアス電圧の符号は上部電極側が正となる配置を正バイアスと定義した。

3. RHEED 観察

図2に基板MgOの[100]方向((a)と(c))、および[110]方向((b)と(d))から電子線を入射させた場合の超薄膜FeCo層((a)と(b))、およびMgO障壁層((c)と(d))の反射電子線回折(RHEED)像の例を示す。ただし、どちらの膜に関してもウェッジ状に成長させているため、観測領域における厳密な膜厚は不明である。非常に超薄膜なFeCo層であるが、明瞭なストリークパターンが確認でき、Auバッファ層上に(001)配向で比較的平坦にエピタキシャル成長していることが分かる。MgO障壁層に関しても同じく(001)配向でエピタキシャル成長し、bcc-Fe層の場合と同様にFeCo[100]//MgO[110]の関係で成長していることが確認できる。しかしながら、厚膜Fe層上に成長させたMgO障壁層のRHEED像²⁴⁾と比較すると不明瞭でスポットライクな回折パターンとなっており、超薄膜磁性層上への成長であることで表面平坦性、および結晶性の劣化が生じていると推察される。これは後に示すように、本接合におけるトンネル磁気抵抗比が従来の厚膜Fe/MgO/Fe接合と比較して非常に小さいことの一因となっていると考えられる。

Fig. 2 RHEED patterns of ultrathin FeCo ((a) and (b)) and MgO barrier ((c) and (d)) layers. The incident electron beam is along the [100] ((a) and (c)) and [110] ((b) and (d)) azimuth of the MgO substrate, respectively

4. 超薄膜 FeCo 層のヒステリシス測定

TMR 曲線による評価を行う前に、AuとMgOにサンドイッチされたFeCo超薄膜の磁気特性評価を目的として、連続膜における極カー効果測定を行った。図3にFeCo膜厚 $t_{\text{FeCo}} = 0.5, 0.55, 0.58$ nm の場合のヒステリシスを示す。 $t_{\text{FeCo}} = 0.58$ nm の場合、Au上の超薄膜Feと同様に垂直磁気異方性を有する面内磁化膜となっているが¹⁸⁾、Feの場合と比較して垂直磁気異方性が大きいため、約40 Oeのより小さい垂直磁場印加によって飽和した。さらに、 $t < 0.55$ nm 以下では明瞭な角型性のヒステリシスが現れ、垂直磁化膜となることが確認された。

Fig. 3 Dependence on thickness of polar Kerr hysteresis loops of ultrathin FeCo layer sandwiched by Au and MgO layers.

5. TMR 曲線に対するバイアス電圧印加効果

超薄膜FeCo層を下部電極とするトンネル接合素子のTMR特性、およびTMR測定を介したバイアス電圧印加による磁気異方性変化に関して議論する。

図4(a)に $t_{\text{FeCo}} = 0.4$ nm, $t_{\text{MgO}} = 2$ nm 構成のTMR素子に対し、面内方向($H \parallel \text{FeCo}[100]$)に外部磁場を印加した場合のTMR曲線を示す。この測定での印加バイアス電圧は30 mVであり、平行磁化状態時の抵抗は約34.5 k Ω 、測定電流は約1 μA であった。素子抵抗が十分に高いため、接触抵抗、配線抵抗等の影響は無視できる。観測されたTMR比は約10%と、(001)配向したFeCo/MgO/Feにおけるコヒーレントトンネリング効果から期待される値よりも非常に小さい。これは後述する磁化過程の一因であるが、3節で触れたように超薄膜FeCo上のMgOの結晶性の影響が大きいと考えている。

上述したように、 $t_{\text{FeCo}} < 0.55$ nm においてはFeCoは垂直磁化膜であるため、残留磁化状態においてFeCo層と上部厚膜Fe層は相対角度が90度となっており、最大のトンネル抵抗値を示す。FeCo膜にとって困難軸となる面内方向に2000 Oe程度の磁場を

Fig. 4 (a) TMR curve of the MTJ with the ultrathin FeCo free layer (0.4 nm). External magnetic field was applied in the in-plane direction, $H \parallel \text{FeCo}[100]$. (b) Bias voltage dependence of normalized TMR curves in small magnetic field ranges. The magnetic field was swept from +15000 to 0 Oe.

印加すると、FeCo 層の磁化は面内に飽和し、それに伴う抵抗値の飽和が観察される。この飽和磁場は FeCo 層の垂直磁気異方性磁場を反映した値であると考えられる。なお、磁場符号反転後、約 ± 70 Oe 付近に見られる急峻な抵抗の減少は、上部厚膜 Fe 層の磁化反転に起因する抵抗変化であると考えられる。次に、バイアス電圧印加による TMR 曲線の変化、特に +2000 Oe からゼロ磁場までの飽和特性に着目し、電圧印加による垂直磁気異方性変化について詳細に調べた。 ± 600 mV の範囲でバイアス電圧を変化させた場合の TMR 曲線を図 4(b) に示す。ここで、トンネル抵抗および TMR 比の大きさはバイアス電圧印加によって変化することから、TMR 曲線の形状変化のみに着目するために抵抗最大値を 1、最小値を 0 とした規格化抵抗を縦軸としている。参考として、+600 mV 下でのトンネル抵抗、および TMR 比の値はそれぞれ 30 k Ω 、および 6.6% であった。

図 4(b) より、バイアス電圧印加による明瞭な飽和磁場のシフトが確認できる。例えば抵抗がほぼ飽和していると考えられる規格化抵抗が 0.15 (図 4(b) 中点線) となる磁場値を比較してみると、その変化量は ± 600 mV 間で約 455 Oe に達している。飽和磁場変化の符号に関しては、正(負)バイアス電圧により減少(増大)している。これは、正(負)バイアス印加によって垂直磁気異方性が減少(増大)したと考えることができ、我々の以前の実験結果と一致している^{18), 19)}。測定電流によって発生する磁場もヒステリシスシフトの原因となりうるが、今回の試料は抵抗が非常に大きく、測定電流が最大となったバイアス電圧 +600 mV 下(測定電流 20 μA)においても、アンペール則より見積もられる電流磁場は 1 Oe 以下であり、このような大きなシフトを誘起する原因とはなり得ない。この点からも、観測された飽和磁場変化はバイアス電圧印加による垂直磁気異方性変化を観察したものであると考えられる。

ここで、得られた飽和磁場シフトから、電圧印加によって生じた界面磁気異方性エネルギー変化の大雑把な見積もりを試みる。上述したように、+600 mV と -600 mV のバイアス印加下では飽和磁場に約 455 Oe の差が見られた。これが異方性磁場 H_K の変化

(ΔH_K) であると考え、以下の式より垂直磁気異方性エネルギー K_F の変化(ΔK_F)を計算することができる。

$$\Delta K_F = M_S \Delta H_K / 2$$

ここで M_S は CoFe 層の飽和磁化(1.44 T @ 0.55 nm)である¹⁹⁾。見積もられる ΔK_F は 26 kJ/m³ であり、界面磁気異方性エネルギー変化 ΔK_S に換算すると 13 $\mu\text{J}/\text{m}^2$ となる。これは、電界に対する異方性エネルギー変化が線形であると仮定すると、1 V/nm の電界で 22 $\mu\text{J}/\text{m}^2$ の界面磁気異方性エネルギー変化が誘起される計算となる。我々の以前の実験では、今回見積もられた変化量の約 5 倍程度の大きな効果が観測されていた^{18), 19)}。この違いの理由は以下の 2 点の影響が考えられる。まず以前の Au/ultrathin Fe/MgO/Polyimide/ITO 構造では、電圧印加に対して異方性変化にヒステリシス的な挙動が観察されており、MgO / Polyimide 界面にトラップされた電荷の存在が示唆されていた(参考文献 18 の Supplementary information を参照)。この場合、トラップ電荷からの付加的な電界が加わり、異方性変化量を大きく見積もっていた可能性が有る。その点で清浄な界面を有すると期待されるトンネル接合構造の場合、より本質的な電界効果の評価が可能であると期待される。しかし一方で、今回試みた MR 曲線の飽和特性からの評価の場合、MR 曲線が上下磁性層の相対角度依存するため飽和磁場の定義が不明確となり、半定量的な評価の域を超えない点が問題である。より厳密な定量的評価を行うためには、TMR 効果を介した電気的な強磁性共鳴測定などを利用して共鳴周波数から異方性磁場を見積もり、バイアス電圧印加効果を詳細に調べることが有効な手段であると考えられる²⁷⁾。

6. まとめ

Au / 超薄膜 FeCo / MgO / Fe 構造からなるエピタキシャルトンネル接合素子を作製し、トンネル磁気抵抗効果を介した電圧誘起磁気異方性変化の観察を試みた。垂直磁化

膜 FeCo(膜厚 0.4 nm)を下部電極とする MTJ 構造の面内磁場下 TMR 測定において、FeCo 膜の異方性磁場を反映したトンネル抵抗の飽和特性が確認された。バイアス電圧印加下での飽和特性の変化を詳細に調べた結果、正(負)バイアス印加による垂直磁気異方性の減少(増加)が確認された。飽和磁場の変化より半定量的に見積もられた界面磁気異方性エネルギー変化量は 1 V/nm の電界あたり 22 $\mu\text{J}/\text{m}^2$ であった。スピントロニクス応用デバイスにおいて最も重要な構造の 1 つであるトンネル接合素子において電圧による異方性制御が可能であることが示された点は、今後の電圧駆動型スピントロニクス素子の開発に向けて非常に大きな進展であると考えている。

謝辞 本研究の遂行にあたり、金沢大学の辻川氏、小田氏、三重大学の中村氏、東北大学の白井氏には理論的な側面から有益なご助言を頂きましたことを感謝いたします。本研究の一部は科研費基盤研究 A(19206002)、およびグローバル COE プログラム「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出」の支援の下行われた。

References

- 1) J. C. Slonczewski: *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, L1 (1996).
- 2) L. Berger: *Phys. Rev. B* **54**, 9353 (1996).
- 3) V. Novosad, Y. Otani, A. Ohsawa, S. G. Kim, K. Fukamichi, J. Koike, K. Maruyama, O. Kitakami, and Y. Shimada: *J. Appl. Phys.* **87**, 6400 (2000).
- 4) S. Nakagawa, M. Yamada, and N. Tokuriki: *IEEE Trans. Magn.* **42**, 1715691 (2006).
- 5) M. Overby, A. Chernyshov, L. P. Rokhinson, X. Liu, and J. K. Furdyna: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192501 (2008).
- 6) H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani: *Nature* **408**, 944 (2000).
- 7) D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura, and H. Ohno, *Science* **301**, 943 (2003).
- 8) D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani, Y. Nakatani, F. Matsukura, and H. Ohno: *Nature* **455**, 515 (2008).
- 9) C. -Y. You, S. D. Bader: *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, 488 (1999).
- 10) 例えば W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott: *Nature* **442**, 759 (2006).
- 11) P. Borisov, A. Hochstrat, X. Chen, W. Kleemann, and C. Binek: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 117203 (2005).
- 12) Y. -H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S. -J. Han, Q. He, N. Balke, C. -H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P. -L. Yang, A. Fraile-Rodriguez, A. Scholl, S. X. Wang, and R. Ramesh: *Nature Mater.* **7**, 478 (2008).
- 13) C. -G. Duan, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymlal: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 047201 (2006).
- 14) S. Sahoo, S. Polisetty, C. -G. Duan, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymlal, and C. Binek: *Phys. Rev. B* **76**, 092108 (2007).
- 15) F. Zavaliche, T. Zhao, H. Zheng, F. Straub, M. P. Cruz, P. -L. Yang, D. Hao, and R. Ramesh: *Nano Lett.* **7**, 1586 (2007).
- 16) W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, and N. D. Mathur: *Nature Mater.* **6**, 348 (2007).
- 17) M. Weisheit, S. Fähler, A. Marty, Y. Souche, C. Poinsignon, and D. Givord: *Science* **315**, 349 (2007).
- 18) T. Maruyama, Y. Shiota, T. Nozaki, K. Ohta, N. Toda, M. Mizuguchi, A. A. Turapurkar, T. Shinjo, M. Shiraishi, S. Mizukami, Y. Ando, and Y. Suzuki: *Nature Nanotech.* **4**, 158 (2009).
- 19) Y. Shiota, T. Maruyama, T. Nozaki, T. Shinjo, M. Shiraishi, and Y. Suzuki: *Appl. Phys. Exp.* **2**, 063001 (2009).
- 20) C. -G. Duan, J. P. Velez, R. F. Sabirianov, Z. Zhu, J. Chu, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymlal: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 137201 (2008).
- 21) K. Nakamura, R. Shimabukuro, Y. Fujiwara, T. Akiyama, T. Ito, and A. J. Freeman: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 187201 (2009).
- 22) M. Tsujikawa, and T. Oda: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 247203 (2009).
- 23) H. Zhang, M. Richter, K. Koepf, I. Opahle, F. Tasnádi, and H. Eschrig: *New J. Phys.* **11**, 043007 (2009).
- 24) S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando, and Y. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L588 (2004).
- 25) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando: *Nature Mater.* **3**, 868 (2004).
- 26) S. S. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S. H. Yang: *Nature Mater.* **3**, 862 (2004).
- 27) T. Nozaki, Y. Shiota, M. Shiraishi, T. Shinjo, and Y. Suzuki: *Appl. Phys. Lett.* **96**, 022506 (2010).

2009年10月15日受理, 2009年12月16日再受理, 2010年3月17日採録