

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360287

研究課題名(和文) 強磁性体金属 - 酸化物界面で生じる磁気異方性エネルギーとその電界制御の研究

研究課題名(英文) Study on voltage control of interface anisotropy energy at ferromagnetic - oxide interfaces

研究代表者

喜多 浩之(KITA, Koji)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00343145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：強磁性体CoFeBのナノ薄膜と酸化物の界面では、電界の印加によって界面磁気異方性エネルギーが変化する。本研究では界面の構成元素やその化学状態がこの現象に与える効果を調査した。電界への応答の大きさは表面酸化量に対して敏感に変化し、酸素が強磁性体金属を覆わない程度に酸化を制限したときに最大化された。また、酸化膜の種類を変えると、CoFeBとの反応性の違いに由来してCoFeB表面酸化の進行が変わり、酸化反応が進行しにくい酸化物との界面で電界応答性が増大された。さらに酸化膜としてTiO_xを用いて電圧を印加すると、Tiの化学状態の変化に起因すると思われる磁気異方性の不揮発的な変調の発現が見出された。

研究成果の概要(英文)：Electric-field-induced manipulations of interface magnetic anisotropy energy have been reported for the interfaces between ferromagnetic CoFeB nanometer-thick-layers and oxides. In this study we investigated the impacts of both constituent elements and their chemical states of CoFeB/oxide interfaces. The magnitude of response to the applied electric-field was found to be sensitive to the degree of CoFeB surface oxidations and maximized when the oxidation was limited and the oxygen atoms do not cover the whole surface. Since the reactivity with CoFeB depends on the employed oxide, the response to the applied electric-field was enhanced when we selected an oxide with less reactivity with CoFeB. In addition, we also found an emergence of non-volatile change of magnetic anisotropy energy only by electric-field application by employing TiO_x as the oxide layer, which is attributable to the variable chemical states of Ti allowed in the oxide.

研究分野：電子デバイス材料工学

キーワード：強磁性体 界面磁気異方性 垂直磁化 印加電圧 不揮発性メモリ 絶縁膜 電界応答

1. 研究開始当初の背景

室温において、磁場を用いずに電圧印加だけで磁化を書き換える手段の確立が磁気デバイスの電子デバイスとしての応用のために期待されている。中でも強磁性体金属と絶縁体の界面で生じる界面磁気異方性エネルギー(K_{int})を電界効果によって変調する手法が注目されている。

強磁性体薄膜には、形状異方性の効果により一般には面内磁化が生じる一方、界面では垂直方向の K_{int} が生じることがある。そのため膜厚を薄くすることで界面効果が支配的となると垂直磁化が得られ、これを用いた高MR比の磁気トンネル接合が実現されている[1]。近年、この K_{int} が電界によって増減するとの報告がなされ[2]、この現象の解明へ向けた研究が進められている。 K_{int} は主に、酸素原子と結合した強磁性金属原子の 3d 軌道が面内方向と面外方向とで分裂し、両者の占有率に差が生じることに由来すると考えられている。そこで電界を印加し、強磁性体中の電子密度を増減させれば K_{int} が変化すると考えるのは自然である[3]。そこで、この効果の増大のための技術指針が必要であるのだが、これまでの報告は PMA スタックとして最適化された CoFe(B) と MgO の界面についての実験データのみであり、電界応答性を決定する因子は未解明であった。

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、 K_{int} の電界応答を最大化するための界面構造設計の指針を得ることが本研究の目的である。唯一の手掛かりは、界面の強磁性体金属原子と O の結合形成が K_{int} の起源になるという前述のモデルである。そこで本研究では、界面を構成する元素間の結合が鍵との考えに基づき、界面を構成する元素の種類を変えたり、界面の強磁性体元素の酸化状態を注意深く変えて、電界に対する応答性を高めるための要件の解明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 界面形成プロセスによる界面磁気異方性エネルギーの電界応答性の変化

K_{int} の電界応答性が界面構造に敏感であるとすれば、スタックの形成条件次第で大きく変化すると予想される。そこで本研究では特にスタックのアニール温度や意図的な表面酸化の効果を検討した。

熱酸化を施した Si 基板の上に、バッファ層としての Ta、膜厚~1nm 前後の $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{B}_{0.2}$ (以降 CoFeB と表記)、さらに絶縁膜となる MgO または Al_2O_3 を同一チャンパー中で真空を破ることなく成長させた後、種々の条件でのアニール処理を行った。磁化特性の評価には極カー測定を用いた。一部の試料につい

ては、CoFeB 成膜後に意図的に種々の圧力の O_2 雰囲気中に表面を暴露した。電界印加のため、絶縁膜表面に半透明の Au を蒸着してゲート電極とした。電界応答性は、みかけの印加電界に対する K_{int} の変化 ($\alpha = \Delta K_{int} / \Delta E$) によって評価した。

(2) 絶縁膜材料の変更による界面磁気異方性エネルギーの電界応答性への影響

K_{int} の電界応答性は界面を構成する元素に応じて敏感に変化することが予想される。そこで本研究では特に絶縁膜材料を変えてその効果を検討した。ここで絶縁膜材料としては、 Al_2O_3 、MgO、 SiO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 の各種の酸化物、及び AlF_3 、 MgF_2 フッ化物を適用した。フッ化物は、カチオンと同時にアニオンも変化させたときの影響を観察する目的で適用した。

この実験では、上記(1)と同様のトップゲート型のスタックに加え、積層順を逆にしたバックゲート型のスタックの双方を採用した。バックゲート型では、Si 電極をゲート電極として用い、Si 熱酸化膜とその上に積層した各種の絶縁膜を挟んで CoFeB 及び Ta を成長させている。バックゲート構造では絶縁膜の成長条件を変えても CoFeB 層へのダメージを抑制できることのほか、 K_{int} の起源となる界面が表面から浅い位置にあって X線光電子分光 (XPS) で直接観察し易いというメリットがある。またバックゲート構造での磁化特性は異常ホール効果を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 界面形成プロセスの効果の検討

① バッファ層金属の拡散による界面磁気異方性及びその電界応答の変化

本研究ではまず典型的な材料系である MgO/CoFeB/Ta を取り上げ、その界面磁気異方性及びその電界効果に対する、素子形成条件の影響の定量的な解析を行うことから着手した。熱処理条件を変えたときの高分解能ラザフォード後方散乱(HR-RBS)測定による深さ方向の元素分布の違いを調べる一方、それらの試料の磁化特性を比較した。図1は深さ方向の元素分布の熱処理条件による違いを表わす。アニール温度を上げると熱処理時の拡散によってバッファ層として導入される Ta が MgO/CoFeB 界面へ侵入する。これらのスタックの磁化特性を評価すると、Ta の侵入と同期して界面磁気異方性が急激に低下した(データ省略)。また、これにほぼ比例して電界効果も低下することが分かった。これがアニール条件を制約する因子であり、以降の検討では、温度を $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ に限定して行うこととした。

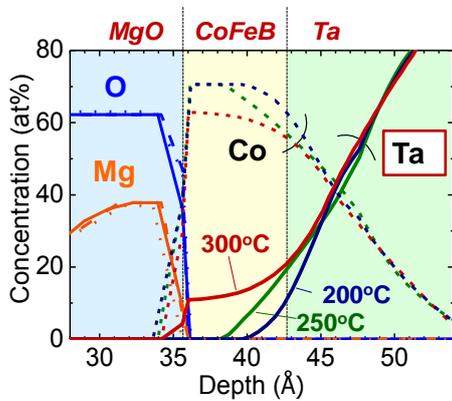


図1 HR-RBSによるTa/CoFeB/MgOスタックの各元素の深さ方向プロファイルのアニール温度による違い。

② CoFeB 表面酸化量の与える効果から推定する最適な界面構造

トップゲート構造で Al_2O_3 を絶縁膜とした際の電界応答性を評価した典型的な結果を図2に示す。このスタックにおける CoFeB 表面の酸化状態を意図的に変えるため、CoFeB 成膜直後に $10 \sim 10^3 \text{ Pa}$ の様々な圧力の O_2 に暴露して界面酸化を僅かに進行させた。その結果、過剰な酸化は K_{int} の低下と共に電界応答性も劣化するのだが、 10 Pa の O_2 中での極めて弱い表面酸化ではむしろ電界あたりの K_{int} 変化量 α が增大していることが観察された。即ち僅かな酸化条件の違いが著しく α に影響する (図3)。

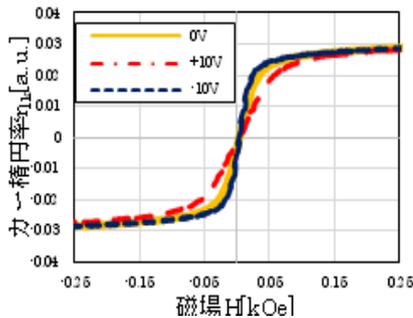


図2 Ta/CoFeB/ Al_2O_3 (4 nm)/ HfO_2 (30 nm)/Au スタックに対する電界効果の観測の例。 HfO_2 は絶縁性を高めるために積層している。電圧の正負は Au 側に対する電圧の正負に対応する。

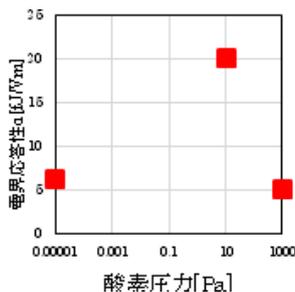


図3 CoFeB 成膜後に意図的に種々の圧力の酸素に暴露した場合の電界応答性 α の違い。 α は表面酸化に極めて敏感であることが分かる。

ここで XPS により Co2p 内殻スペクトルに現れる金属 Co と酸化 Co ピークの強度比から、 O_2 暴露による CoFeB 上の酸化量を概算した結果、たとえ 10^3 Pa の高い酸素分圧に暴露して過剰に表面酸化を行った後であっても、表面に残る酸素原子は原子一層 (CoFeB 表面を酸素で覆った場合) に満たないことが判明した。これはアニール時に CoFeB 層表面が還元されて表面に結合した酸素原子の多くは Al_2O_3 側へと移動してしまうことによることも見受けられた。このことは、Co や Fe の表面を酸素原子で終端した典型的なモデル界面 (例えば[3]を始め多くの理論計算で想定されるもの) は、 α の最大化のためには酸化量としては過剰であり、むしろこれよりも還元的な条件下で界面を形成することによって金属結合を含む界面を形成する方が適切であることが示唆される。

同様に、CoFeB 上への MgO 成膜条件を変更して意図的に CoFeB 表面が過剰酸化または酸化不足となる界面を作った場合も、表面酸化が過剰となるにつれて電界効果が低下することが確かめられた (データ省略)。

(2) 絶縁膜種の変更により界面磁気異方性エネルギーの電界応答性に現れる違い

① 酸化物種による影響

次に絶縁膜として種々の酸化物を適用したところ、 SiO_2 では磁気異方性が大幅に劣化してしまい適切な成膜条件を見出すことはできなかった。これは SiO_2 では CoFeB との相互拡散が速いためと予想された。これに対し、 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 については、多少の大小はあるものの、同オーダーの α を観察することができた。これは、酸素と CoFeB の界面結合が重要な役割を果たし、第二近接となるカチオンの直接的な影響は限定的であることを示唆する。

これらの4種の酸化物のスタックについて α を比較したところ、相対的に ZrO_2 が優れ、 Y_2O_3 が劣る結果となった (図4)。どちらも 3d 電子を持つ元素を含み、3d 電子軌道の存在が直接的に悪影響を与えるわけではない。両者の差を生じる原因として考えられるのは、CoFeB との反応性の大きな違いである。図5に示す通り、Zr3d XPS から ZrO_2 では金属的な Zr の結合が僅かに含まれていることが示唆され、その割合が Y3d や Al2p に比べて著しく大きい。この解析では各酸化物の膜厚をそろえているため、材料間の光電子脱出深さの違いの考慮は必要であるが、それを考慮しても尚、顕著な差が界面の化学状態にあると結論できる。前項で述べたとおり、過剰な酸化は劣化原因となるため、それを抑制し易い ZrO_2 が有利となると考えることができる。このように酸化物の選択による α の違いは界面の反応性の僅かな違いによってもたらされる差と考えるのが妥当である。

さらに、絶縁膜にフッ化物を用いて、酸素よりも電気陰性度の大きいフッ素を界面へ導入することを試みたが、ここまでのところ期待するほどの界面磁気異方性は観察できていない。この改善の可能性の検証は今後の課題として残っている。

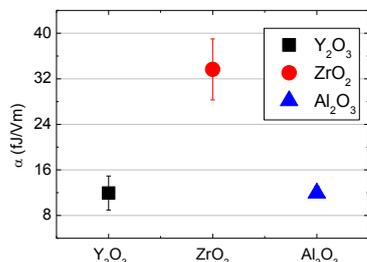


図4 Ta/CoFeB/MO_x スタックの K_{int} の電界応答性 α ($=\Delta K_{int}/\Delta E$) の MO_x による違いの推定。エラーバーは磁化 $Ms \times t_{eff}$ の推定誤差が大きいことによる。(MO_x = Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂)

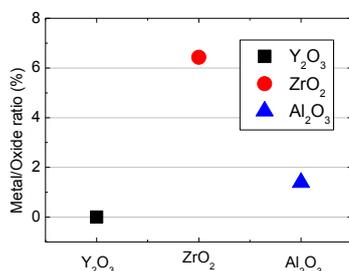


図5 Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂ を CoFeB 上に積層したときの Al2p, Zr3d, Y3d の各 XPS 内殻光電子スペクトルにおける金属ピークと酸化物ピークの比。各酸化物の膜厚はすべて 2 nm に調整した。

② CoFeB/TiO_x スタックにおける不揮発的な磁気異方性変化の発現

酸化物を変えたスタックを作製する中で、予想外の発見が得られた。TiO_x を絶縁膜に用いた際には、電界印加による磁気異方性変化が不揮発的に長時間にわたって残る効果が見られ、これはこれまでに報告のない新しい発見であった。まだ基礎的な知見のみが得られた段階であるが、今後、この効果については詳細な調査へと展開したい。

TiO_x は化学状態に自由度があり、成膜条件によって多くの酸素空孔を含み得る酸化物である。そのため電界印加による界面近傍の化学状態変化が想像される。事実、TiO_x 中で可逆的に化学状態の局所的な変化が生じることでいわゆる抵抗変化メモリとして動作することも知られている。このことが、観察された不揮発的な変化の原因になっていると推測するのが妥当である。

電界開放後にも不揮発的に K_{int} 変化が残留することから、垂直磁場中で観察される飽和

磁場 H_{sat} の増減は図6のように直前に印加した電界の向きで決まり、且つその不揮発的な変化幅 (ΔH_{sat}) は図7のとおり電界の大きさに応じて変化する。 K_{int} が増大すると垂直磁気異方性が強まり、 H_{sat} が減少するという関係に注意されたい。電界による異方性変化の方向は、ゲート電極に正の電圧を印加すると TiO_x 中で正に帯電した酸素空孔が界面近傍で減り、負の電圧を印加すると増えるという変化が想像され、それぞれが K_{int} の増大と減少を引き起こすと予想される。また、印加時間を ~百 μsec へ短くしたパルス電界に対しても応答がみられることから、構造の設計次第で高速動作への応用にも期待できる。

このような電界による化学状態変化は、従来提唱されてきた界面における電荷の僅かな蓄積、空乏が K_{int} に影響を与えるという電界効果の理解とはまったく異なる機構である。これは電界応答性を増大させる上での新しい指針を与える可能性が期待できる。

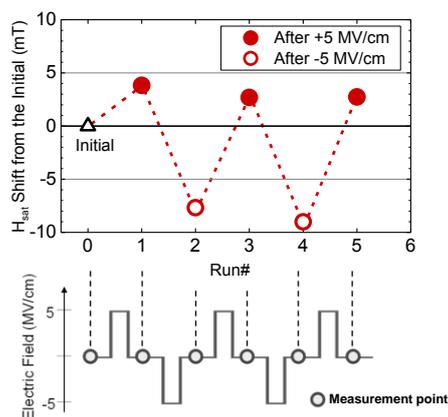


図6 向きを繰り返し変化させながら電圧を印加/開放して観察される Ta/CoFeB/TiO_x スタックの飽和磁場 H_{sat} の不揮発的な変化の様子。

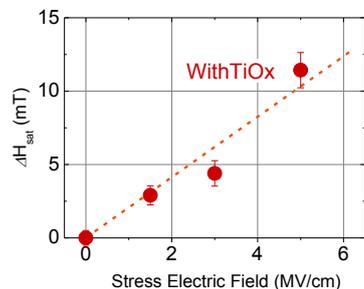


図7 Ta/CoFeB/TiO_x スタックでみられる H_{sat} の不揮発的な変化量 (ΔH_{sat}) の直前に印加した電界への依存性。

参考文献

- [1] S. Ikeda *et al.*, *Nature Mater.* 9, 721 (2010), D. C. Worledge *et al.*, *APL* 98, 022501 (2011) など。
- [2] T. Maruyama *et al.*, *Nature Nanotech.* 4,

- 158 (2009), Y. Shiota et al., Appl. Phys. Express 2, 063001 (2009), M. Endo et al., APL 96, 212503 (2010)など。
[3] M. K. Niranjan et al., APL 96, 222504 (2010). など。

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 6 件)

- ① K. Kita, R. H. Kikuchi, H. Hirai, and Y. Fujino, "Control of 4H-SiC (0001) Thermal Oxidation Process for Reduction of Interface State Density", ECS Transactions, 64 (8) 23 (2014), DOI: 10.1149/06408.0023ecst..
- ② R. H. Kikuchi and K. Kita, "Fabrication of SiO₂/4H-SiC (0001) Interface with Nearly-Ideal Capacitance-Voltage Characteristics by Thermal Oxidation", 61 (2) 135 (2014), DOI: 10.1063/1.4891166.
- ③ K. Kita, R. H. Kikuchi, and H. Hirai, "Understanding of Growth Kinetics of Thermal Oxides on 4H-SiC (0001) for Control of MOS Characteristics", ECS Transactions, 61 (2) 135 (2014), DOI: 10.1149/06102.0135ecst.
- ④ J. Koba and K. Kita, "Voltage-Induced Nonvolatile Change of Magnetic Anisotropy of CoFeB Ultrathin Films Stacked With Multivalent Oxides", ECS Transactions, 58 (5) 127 (2013), DOI: 10.1149/05805.0127ecst.
- ⑤ N. Miyakawa, D. C. Worledge, and K. Kita, "Impact of Ta Diffusion on the Perpendicular Magnetic Anisotropy of Ta/CoFeB/MgO", IEEE Magnetic Letters, 4, 1000104 (2013), DOI: 10.1109/LMAG.2013.2240266.
- ⑥ K. Kita, D. W. Abraham, M. J. Gajek, and D. C. Worledge, "Electric-field-control of magnetic anisotropy of Co_{0.6}Fe_{0.2}B_{0.2}/oxide stacks using reduced voltage", Journal of Applied Physics, 112, 33919 (2012), DOI: 10.1063/1.4745901.

[学会発表] (計 18 件)

- ① 大石竜輔, 喜多浩之, 「CoFeB と遷移金属酸化物 MO_x の界面磁気異方性の電界応答性に遷移金属元素 M の性質が与える影響」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 13 日, 東海大学(神奈川県・平塚市).
- ② 藤野雄貴, 菊地リチャード平八郎, 喜多浩

之, 「種々の温度における容量の過渡応答 (C-t 特性)に基づく SiC MOS 界面近傍の膜中トラップ密度の定量化」第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 13 日, 東海大学(神奈川県・平塚市).

- ③ 大石竜輔, 喜多浩之 「CoFeB/MO_x 界面磁気異方性とその電界応答性の変化に与える金属元素 M の選択の効果」第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 19 日, 北海道大学(北海道・札幌市).
- ④ 藤野雄貴, 菊地リチャード平八郎, 平井悠久, 喜多浩之 「SiC MOS 界面近傍の膜中欠陥モデルを用いた容量の過渡応答による遅い準位の定量的解析手法の提案」第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17 日, 北海道大学(北海道・札幌市).
- ⑤ Y. Fujino, R. H. Kikuchi, H. Hirai and K. Kita, "Quantitative Characterization of Border Traps with Widely-Spread Time Constant in SiC MOS Capacitors by Transient Capacitance Measurements", 2014 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials (SSDM), 2014 年 9 月 14 日, つくば国際会議場(茨城県・つくば市).
- ⑥ K. Kita, R. H. Kikuchi, and H. Hirai, "Understanding of Growth Kinetics of Thermal Oxides on 4H-SiC (0001) for Control of MOS Characteristics", 225th ECS Meeting, 2014 年 5 月 12 日, Orlando, (米国) .
- ⑦ J. Koba and K. Kita, "Voltage-induced Nonvolatile Change of Magnetic Anisotropy of CoFeB Ultrathin Films Stacked with Multivalent Oxides", 224th ECS Meeting, 2013 年 10 月 29 日, San Francisco (米国) .
- ⑧ J. Koba and K. Kita, "Voltage-induced Nonvolatile Change of Magnetic Anisotropy in TiO_x/CoFeB/Ta", 2013 Int. Conf. on Solid State Device and Materials (SSDM), 2013 年 9 月 24 日, 福岡シーホーク (福岡市・福岡県) .
- ⑨ 古場治朗, 喜多浩之, 「TiO_x/CoFeB/Ta スタックの磁気異方性の電界による不揮発な制御の実証」, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 19 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京田辺市・京都府) .
- ⑩ 宮川成人, 栗原隆帆, 喜多浩之, 「誘電体/CoFeB 界面の磁気異方性とその電圧応答に与える誘電体中アニオン種の効果」, 第 60 回 応用物理学会春季学術講演会 (2013 年 3 月 29 日, 神奈川工科大学 (神奈川県・厚木市) .
- ⑪ 栗原隆帆, 古場治朗, 宮川成人, 喜多浩之 「MO_x/CoFeB 界面磁気異方性の様々な M に対して普遍的な電圧応答」, 第 60 回 応用

物理学会春季学術講演会, 2013年3月29日, 神奈川工科大学(神奈川県・厚木市).

⑫ J. Koba, T. Kuribara, N. Miyakawa, and K. Kita, "Characterization of Voltage Control of Magnetic Anisotropy up to 8 MV/cm by Using Substrate Bias Structure", 12th Joint MMM/Intermag Conference, 2013年1月13日, Chicago (米国).

⑬ N. Miyakawa, D. C. Worledge, and K. Kita, "Enhanced Voltage Control of Magnetic Anisotropy of Ta/CoFeB/MgO by Suppression of Ta Diffusion and CoFeB Surface Oxidation", 12th Joint MMM/Intermag Conference, 2013年1月13日, Chicago (米国).

⑭ K. Kita and D. C. Worledge, "Challenges and Opportunities in Voltage Control of Magnetic Anisotropy of Ultrathin Ferromagnetic Metals for Future Spintronics", International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN2012), 2012年10月22日, Brisbane (オーストラリア), 招待講演.

⑮ J. Koba, T. Kuribara, N. Miyakawa, and K. Kita, "Voltage Control of Magnetic Anisotropy of CoFeB Thin Films Stacked with Various Oxides", 2012 Int. Conf. of Asian Union of Magnetic Society (ICAUMS 2012), 2012年10月5日, 奈良県新公会堂(奈良県・奈良市).

⑯ N. Miyakawa, D. C. Worledge, and K. Kita, "Study on Interface Magnetic Anisotropy Deterioration Mechanisms in Ta/CoFeB/MgO stacks" 2012 Int. Conf. on Solid State Device and Materials (SSDM2012), 2012年9月27日, 京都国際会館(京都府・京都市).

⑰ 宮川成人, D.C. Worledge, 喜多浩之, 「CoFeB 表面酸化量による磁気異方性エネルギーの電界応答性の違い」, 第73回応用物理学会秋季学術講演会, 2012年9月13日, 松山大学(愛媛県・松山市).

⑱ 古場治朗, 栗原隆帆, 宮川成人, 喜多浩之, 「CoFeB 薄膜の磁気異方性およびその電界制御性の酸化物による違い」, 第73回応用物理学会秋季学術講演会, 2012年9月13日, 松山大学(愛媛県・松山市).

[図書] (計3件)

① Editors: S. Kar, S. Van Elshocht, K. Kita, and D. Misra, ECS Transactions Vol. 50, No. 4, "Dielectric Materials and Metals for Nanoelectronics and Photonics 10", The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA (2012年10月).

② Editors: S. Kar, M. Houssa, S. Van Elshocht, D. Misra, K. Kita, D. Landheer, H. Jagannathan, ECS Transactions Vol. 58, No. 7, "Semiconductors, Dielectrics, and Metals for Nanoelectronics 11", The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA (2013年10月).

③ Editors: S. Kar, M. Houssa, S. Van Elshocht, D. Misra, K. Kita, D. Landheer, S. A. Dayeh, H. Jagannathan, ECS Transactions Vol. 64, No. 8, "Semiconductors, Dielectrics, and Metals for Nanoelectronics 12", The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA (2014年10月).

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

研究室ウェブページ

<http://www.scio.t.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

喜多 浩之 (KITA, Koji)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号: 00343145

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし