

# 具有纳米氧化层的磁性隧道结的热稳定性研究<sup>\*</sup>

冯玉清<sup>1)</sup> 侯利娜<sup>2)</sup> 朱 涛<sup>1)†</sup> 姚淑德<sup>2)</sup> 詹文山<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院物理研究所与凝聚态物理中心磁学国家重点实验室 北京 100080)

<sup>2)</sup>北京大学技术物理系 北京 100871)

(2005 年 2 月 2 日收到 2005 年 2 月 28 日收到修改稿)

研究发现在磁隧道结的反铁磁层和被钉扎铁磁层之间插入一层纳米氧化层,可以使磁隧道结的退火温度增加了 40℃,即明显地提高了磁隧道结的温度稳定性.通过卢瑟福背散射实验直接观察到产生这一效应的原因是该纳米氧化层有效地抑制了 Mn 元素在退火过程中的扩散,从而使 TMR 值在较高的退火温度下得以保持.

关键词:磁性隧道结,隧穿磁电阻,热稳定性,纳米氧化层

PACC: 7340G, 7340R, 6610C

## 1. 引 言

近年来,对磁性隧道结(MTJ)的研究吸引了越来越多的注意.这不仅因为学术研究上的重要意义,而且因为其潜在的巨大应用价值,如 MTJ 可以用于磁性随机存储器(MRAM),磁头和高灵敏磁场传感器等等<sup>[1-5]</sup>.尤其是 MRAM,具有非挥发、高速、高密度、低能耗、抗辐射性能好等诸多优良特性,作为下一代随机存储器,表现出巨大的市场竞争潜力.但目前其商业化生产还有一些困难,因为在传统的半导体生产工艺线上将 MTJ 和 CMOS 结合时,其后期处理时需要一个 400—450℃ 的热处理过程<sup>[6]</sup>,该过程将严重破坏磁性隧道结的性能.普通磁性隧道结的热稳定性较差,在高于 300℃ 热处理时,其隧穿磁电阻(TMR)值就开始迅速减小<sup>[7]</sup>.一般地,MTJ 的 TMR 取决于铁磁电极的自旋极化率<sup>[8]</sup>,同时,势垒层和铁磁电极间的界面性质等因素亦会影响到 TMR 值得大小.虽然高温退火后,TMR 降低的原因还没有完全弄清楚,但是势垒层处界面附近的扩散或结构的改变必然会影响磁性隧道结的特性<sup>[9-11]</sup>.为解决所遇到的难题,一方面需要改进传统半导体的加工工艺,降低后续热处理的温度,另一方面则是设法提高 MTJ 的热稳定性.本文报道了在磁隧道结的反铁磁

层上插入很薄的一层纳米氧化层(nano oxide layer, NOL),使得磁隧道结退火温度的提高,进一步采用卢瑟福背散射直接观察到退火前后的元素变化,明确了该纳米氧化层具有抑制 Mn 等元素的扩散作用,从而明显地改善了 MTJ 的热稳定性.

## 2. 实验过程

实验所用的 MTJ 样品采用日本真空的超高真空三室磁控溅射仪(ULVAC TMR R&D Magnetron Sputtering System),在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上制得.典型的 MTJ 结构为:Substrate(Sub)/Ta(5)/Ni<sub>79</sub>Fe<sub>21</sub>(20)/Cu(7)/Ir<sub>22</sub>Mn<sub>78</sub>(12)/Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(4)/Al(1.3)/Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(10)/Cu(20)/Ta(5),括号内单位为 nm.沉积时本底真空度低于  $3 \times 10^{-6}$  Pa,衬底温度为室温,隧穿势垒层为先沉积 1.3 nm 的金属 Al,然后用 Ar/O<sub>2</sub> 混合气体等离子体氧化 110s.利用光刻和离子束刻蚀工艺,制得矩形和圆形隧道结,其面积和直径分别为从  $15 \times 30$  到  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$  和  $\phi 20 \mu\text{m}$  到  $\phi 40 \mu\text{m}$ .对于具有 NOL 的 MTJ 样品则是在 Ir<sub>22</sub>Mn<sub>78</sub>/Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> 之间插入一层 2nm 的 Ni<sub>79</sub>Fe<sub>21</sub>,然后在纯 O<sub>2</sub> 气氛下自然氧化 10min 得到.样品的热稳定性是通过在真空中退火处理来研究.退火时真空度小于  $5 \times 10^{-5}$  Pa,所加磁场为  $8 \times 10^4$  A/m,退火时间为 1h.样品的 TMR 采用标准四探

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50171078 和 50471054)和中国科学院海外杰出学者基金资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: tzh@aphy.iphy.ac.cn

针法测得,测量时的偏置电压为 1mV.

卢瑟福背散射(RBS)实验采用的是 2.023 MeV He<sup>+</sup>束流,束斑面积为 2×2 mm<sup>2</sup>,从 0°入射角垂直入射样品表面.样品固定在高精度三维定角仪上,其精确度为 0.01°,这样可以准确控制样品和 He<sup>+</sup>束流之间的相对位置.实验采用的是单个金硅面垒探测器,探测角度为 165°,最小能量分辨率为 15keV.

### 3. 实验结果与讨论

图 1 为含有 NOL 的磁性隧道结在不同温度退火后的典型 TMR 曲线.如图所示,未退火时隧穿磁电阻为 18.7%,320℃退火后 TMR 值大大提高,达到 37.4%.这可能是由于退火后势垒层性质得到改善<sup>[12]</sup>.另外,势垒层与铁磁电极层的界面在退火过程中得到改善也是一个重要原因.而 350℃退火后 TMR 值迅速降低,只有 4%,其原因后面将做进一步讨论.

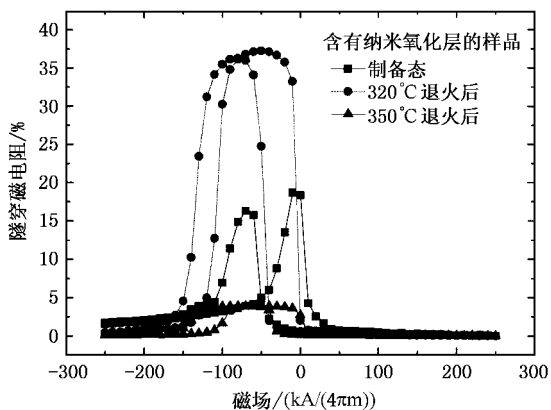


图 1 具有纳米氧化层的磁性隧道结样品在不同温度退火后的 TMR 曲线.(■)(●)和(▲)分别表示未退火,在 320℃退火和在 350℃退火后样品

图 2 为含有及不含有 NOL 的磁隧道结的 TMR 值随退火温度  $T_A$  的变化关系曲线.图中的每条曲线均为采用相应的同一个隧道结在不同温度下退火后测量的结果.如图所示,200℃退火后 TMR 值有较小上升,对样品不含 NOL 的磁隧道结,在退火温度为 280℃时 TMR 达到最大值 32%,退火温度为 320℃时 TMR 下降到 18%,这和已有的报道结果一致<sup>[13]</sup>.对具有 NOL 的磁隧道结样品,在退火温度为 320℃时 TMR 达到最大值 37.4%,随退火温度的升高,TMR 值迅速降低.因此含有 NOL 的隧道结与普通隧道结相比,最高 TMR 对应的退火温度  $T_A$  上升

了大约 40℃,而且最大的 TMR 值也有一定的提高.为了更好地分析具有 NOL 的磁隧道结的热稳定性提高的机理,我们采用卢瑟福背散射方法仔细研究了样品退火前后的结构变化.

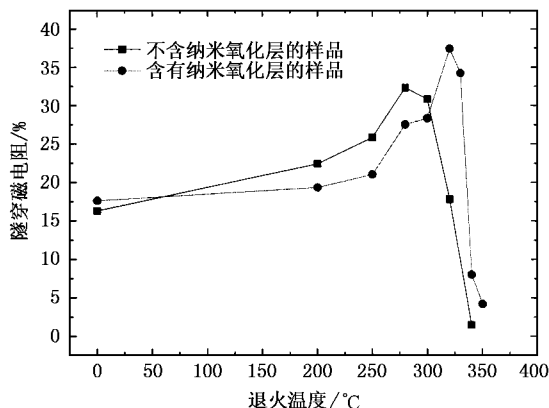


图 2 TMR 随退火温度  $T_A$  的变化关系曲线 (●)和(■)分别表示含有和不含有纳米氧化层的样品

图 3 为制备态(或退火前)的磁隧道结样品的 RBS 实验结果和模拟曲线,其中模拟曲线由 RUMP 软件根据结构参数计算得出<sup>[14]</sup>.由图可见,模拟谱和实验点符合得非常好.图 3(a)为不含纳米氧化层样品的 RBS 能谱,其结构为 Sub/Ta(5)/NiFe(10)/Cu(5)/IrMn(12)/NiFe(2)/CoFe(4)/Al(1.3)-Oxide/CoFe(4)/Ta(5).由低能端起,最左边为衬底中 Si 的峰,中间的两个峰对应的是 Ni,Fe,Co,Mn 和 Cu 由于其元素质量相近而叠加在一起形成的叠加峰,高能端的两个峰,则是相应 Ir 和 Ta 元素的叠加峰,后面我们还将具体分析这些峰.图 3(a)左上角插图为分析束 He<sup>+</sup>,样品和探测器相对位置示意图,所有 RBS 实验都满足该条件.图 3(b)为含有纳米氧化层样品的 RBS 能谱,其结构为 Sub/Ta(5)/NiFe(20)/Cu(7)/IrMn(12)/NiFe(2)-Oxide(NOL)/CoFe(4)/Al(1.3)-Oxide/CoFe(4)/Cu(20)/Ta(5).与图 3(a)中样品不同的是,除了含有纳米氧化层以外,该样品还多了一个 20nm 的 Cu 顶电极层.RBS 谱中的峰位和元素种类及其深度有关,所以 RBS 谱上也多了两个峰:一个是这 20nm 的 Cu 峰,一个是由于底层和顶层的 Ta 之间间距变大,原本叠加在一起 Ta 峰分离开来,变成单独的两个峰.

对于磁隧道结样品,起主要作用的是上、下两个铁磁电极层,为了着重研究退火前后元素的扩散,我们将退火前后的通道数在 350—400 之间的 RBS 曲线中的第一主峰放在一起做比较,它是由两个 Fe

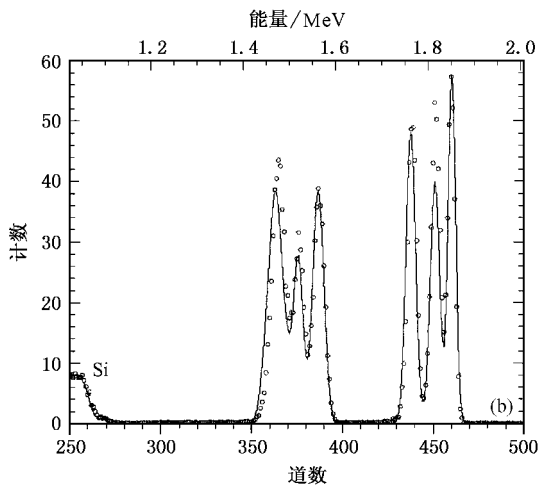
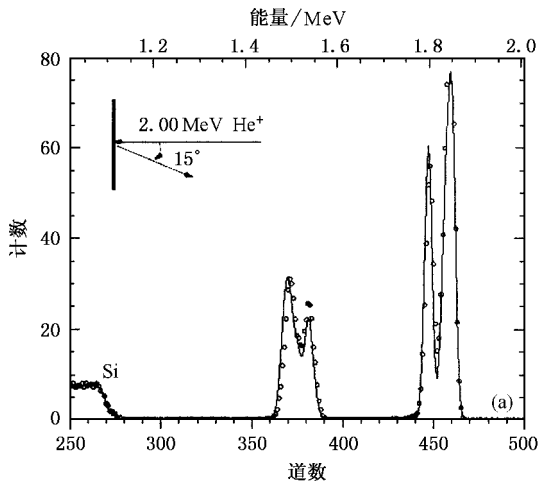


图3 不含有(a)和含有(b)纳米氧化层样品的RBS能谱(实线表示由RUMP软件得到的模拟谱线,空心点(○)表示样品的实验点)

峰,一个Ni、Mn、Co和Cu峰叠加后形成的两个峰,其中两个Fe峰分别来自于NiFe缓冲层和CoFe铁磁层中的Fe元素.右边为Co峰,左边为NiFe缓冲层和Mn元素的叠加峰.图4为不含NOL的磁隧道结样品的RBS曲线在退火320℃前后的变化,根据峰位的移动,可以判断相关元素在深度分布上的变化.由图可见,退火后峰明显变宽,这反应了退火后相关层界面上元素出现明显的扩散,相应元素深度分布范围变宽.

图5为含有NOL的磁隧道结样品退火320℃前后的RBS谱线.图中,退火后峰位几乎没有位移,表明纳米氧化层明显抑制了Mn等元素的扩散,特别是向上扩散到CoFe层中,所以含有NOL的磁隧道结在320℃退火后还具有很高的TMR值.

一般认为,经过较高温度退火后,反铁磁层中的

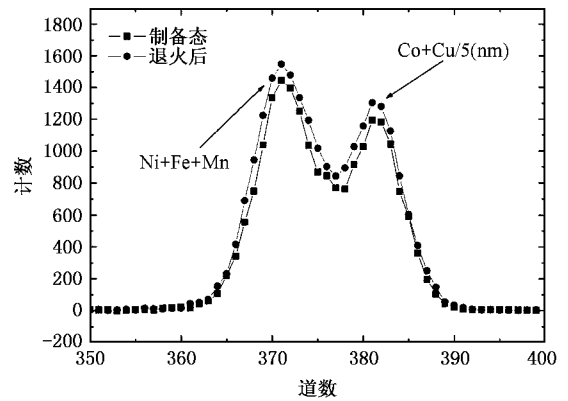


图4 退火前后不含NOL的磁隧道结样品的RBS能谱比较

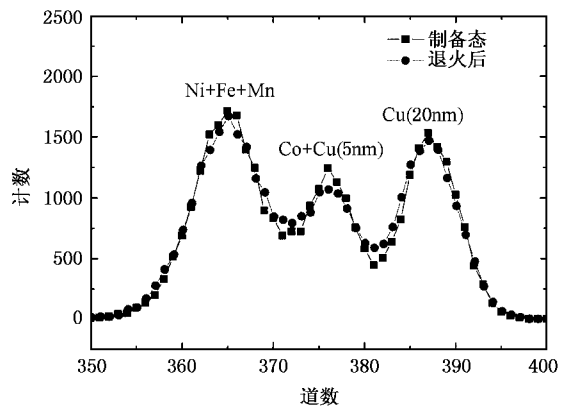


图5 退火前后含有NOL的磁隧道结样品的RBS能谱比较

Mn会扩散到被钉扎的铁磁层中,从而使隧穿磁电阻值降低<sup>[15,16]</sup>.我们普通的隧道结样品的RBS数据与文献的报道是一致的.其中反铁磁IrMn层中的Mn元素向上扩散到铁磁层CoFe中,这样就有可能降低其极化率,从而导致TMR值在磁隧道结的退火温度超过300℃后迅速下降.因此,在反铁磁层和被钉扎的铁磁层之间插入纳米氧化层作为反扩散势垒,从而可以阻止反铁磁层中的Mn元素扩散到铁磁层中,这一点从具有NOL的磁隧道结样品的RBS谱中非常清楚看到.表明在磁隧道结中的IrMn/CoFe之间引入很薄的NOL有效地抑制了反铁磁层中的Mn元素向铁磁钉扎层中的扩散,从而提高了磁隧道结的退火温度,即含有NOL的磁性隧道结与普通磁隧道结相比有更好的热稳定性.下面进一步的工作将围绕改变NOL的材料,及优化NOL的制备条件,并结合其他表面分析手段进一步研究磁隧道结的热稳定性.

## 4. 结 论

本文研究发现在磁隧道结的反铁磁层和被钉扎铁磁层之间( $\text{IrMn}/\text{CoFe}$ )插入一层纳米氧化层,可以

较大地提高其退火温度.采用卢瑟福背散射实验直接观察到没有纳米氧化层的磁隧道结,在高温退火后  $\text{Mn}$  元素扩散到铁磁层中导致 TMR 值下降,而通过在磁隧道结中插入该纳米氧化层可以有效地抑制  $\text{Mn}$  的扩散,达到提高 MTJ 的温度稳定性的目的.

- [ 1 ] Tehrani S , Chen E , Durlam M , DeHerrera M , Slaughter J M , Shi J and Kerszykowski G 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5822
- [ 2 ] Du J , Chen J , Wu X S *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S236 ( in Chinese ) 杜 军、陈 景、吴小山等 1999 物理学报 **48** S236 ]
- [ 3 ] Freitas P P , Cardoso S , Sousa R , Ku W J , Ferreira R , Chu V and Conde J P 2000 *IEEE Trans. Magn.* **36** 2796
- [ 4 ] Zhu T , Zhan W S , Shen F , Zhang Z , Xiang X H , Landry G and Xiao J Q 2003 *Chin. Phys.* **12** 665
- [ 5 ] Wang T X , Wei H X , Li F F , Zhang A G , Zeng Z M , Zhan W S and Han X F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3895 ( in Chinese ) 王天兴、魏宏祥、李飞飞、张爱国、曾中明、詹文山、韩秀峰 2004 物理学报 **53** 3895 ]
- [ 6 ] Tehrani S , Slaughter J M , Chen E , Duralam M , Shi J and DeHerrera M 1999 *IEEE Trans. Magn.* **35** 2814
- [ 7 ] Kikuchi H , Sato M and Kobayashi K 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6055
- [ 8 ] Julliere M 1975 *Phys. Lett. A* **54** 225
- [ 9 ] Lee J H , Jeong H D , Kyung H , Yoon C S , Kim C K , Park B G and Lee T D 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 217
- [ 10 ] Ando Y , Kubota H , Hayashi M , Kamijo M , Yaito K , Yu C C , Han X F and Miyazaki T 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* , Part 1 **39** 5832
- [ 11 ] Liu C Y , Xu Q Y , Ni G , Sang H and Du Y W 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1897 ( in Chinese ) 刘存业、徐庆宇、倪 刚、桑 海、都有为 2000 物理学报 **49** 1897 ]
- [ 12 ] Sousa R C , Sun J J , Soares V , Freitas P P , Kling A , da Silva M F and Soares J C 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5258
- [ 13 ] Ochiai T , Tezuka N , Inomata K , Sugimoto S and Saito Y 2003 *IEEE Trans. Magn.* **39** 2797
- [ 14 ] Yoshiaki K and Yukio O 1985 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **9** 291
- [ 15 ] Cardoso S , Freitas P P , de Jesus C and Soares J C 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6058
- [ 16 ] Cardoso S , Ferreira R and Freitas P P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3792

# Thermal stability of the magnetic tunnel junctions with nano-oxide layers<sup>\*</sup>

Feng Yu-Qing<sup>1)</sup> Hou Li-Na<sup>2)</sup> Zhu Tao<sup>1)†</sup> Yao Shu-De<sup>2)</sup> Zhan Wen-Shan<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

<sup>2)</sup> *Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871, China*

( Received 2 February 2005 ; revised manuscript received 28 February 2005 )

## Abstract

The thermal stability is improved in a magnetic tunnel junction with a nano-oxide layer induced between the antiferromagnetic and pinned ferromagnetic layers, in which the annealing temperature is increased about 40°C. By using Rutherford backscattering spectroscopy, it has been found that the interdiffusion of Mn atoms, responsible for the decrease of TMR during the annealing process, is suppressed across such nano-oxide layer.

**Keywords** : Magnetic tunnel junction, tunneling magnetoresistance, thermal stability, nano-oxide layer

**PACC** : 7340G, 7340R, 6610C

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50171078 and 50471054 ) and the Outstanding Overseas Chinese Scholars Fund of Chinese Academy of Sciences.

<sup>†</sup> E-mail : tzhu@aphy, iphy. ac. cn