

利用金属掩模法制备钉扎型磁性隧道结^{*}

由 臣¹⁾ 赵燕平¹⁾ 金恩姬²⁾ 李飞飞³⁾ 王天兴³⁾ 曾中明³⁾ 彭子龙³⁾

¹⁾ 天津理工学院材料科学与工程系, 天津 300191)

²⁾ 北京石油化工学院数理部, 北京 102617)

³⁾ 中国科学院物理研究所, 磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2003 年 11 月 21 日收到, 2003 年 12 月 19 日收到修改稿)

利用金属掩模法和 $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$ 合金反铁磁钉扎层, 制备了四种钉扎型的 $\text{Py}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Py}$, $\text{Py}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Py}$ 和 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 磁性隧道结. 坡莫合金的成分为 $\text{Py} = \text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$. 例如, 利用狭缝宽度为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的金属掩模, 直接制备出室温隧穿磁电阻比值为 17.2% 的磁性隧道结 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$, 其结电阻为 $76\text{ }\Omega$, 结电阻和结面积的积矢为 $76 \times 10^4\text{ }\Omega\mu\text{m}^2$, 自由层的偏转场为 1114 A/m , 并且在外加磁场 $0\text{--}1114\text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ 之间时室温磁电阻比值从零跳跃增加到 17.2% , 磁场灵敏度达到 0.1% ($10^3\text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$). 钉扎型 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Py}$ 的隧穿磁电阻实验曲线具有较好的方形度. 结果表明, 这种利用金属掩模法制备的钉扎型磁性隧道结亦可用于制备磁随机存储器等原型演示器件或其他种类原型磁敏传感器件.

关键词: 磁性隧道结, 隧穿磁电阻, 磁随机存储器, 金属掩模

PACC: 7340G, 7570A, 7210D, 7340R

1. 引言

20 世纪 70 年代初, Tedrow 和 Meservey^[1] 利用“超导体/非磁绝缘体/铁磁金属”隧道结验证了隧穿电流确实是自旋的. 1975 年法国学者 Julliere^[2] 利用金属掩模法制备出 $\text{Fe}/\text{GeO}/\text{Co}$ 磁性隧道结, 发现磁性隧道的电导与两铁磁层磁化矢量的相对取向有关. 即当两铁磁金属层 (FM) 磁化方向平行 (P) 及反平行 (AP) 时, 此 FM/I/FM 磁隧道结将具有不同的电阻值. 同时, 他给出上下两个磁电极分别处于平行和反平行状态下隧道电导改变的相对比值与磁电极自旋极化率之间的简单关系为: $\Delta G/G = 2P_1P_2/(1 + P_1P_2)$, 并给出该磁性隧道结的隧穿磁电阻的初步研究结果, 其 4.2 K 时的隧穿磁电阻比值达到 14% . 在此后的十余年里, 以日本学者宫崎照宣为代表的几个研究小组, 利用金属掩模法不断探索和优化制备磁性隧道结的实验和工艺条件, 制备出了具有室温高隧穿磁电阻比值的磁性隧道结^[3-8], 特别是 1994—1995 年磁性隧道结的研究取得突破性进展, Miyazaki 等^[9,10] 首次发现 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 磁性隧道结在 4.2 K 和室温的隧穿磁电阻比值分别达到 30% 和

18% . 尤为重要是磁电阻效应极大值时的饱和场较低 ($10^3\text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ 量级), 这使得磁性隧道结在计算机磁读出头、磁动态随机存储器 (MRAM) 和其他磁敏传感器件研制方面, 展现了广阔的应用前景和蕴涵着巨大商业价值, 引发了一个磁性隧道结和隧穿磁电阻 (TMR) 效应的研究热潮^[11-15]. 开展对 TMR 和巨磁电阻效应 (GMR) 的研究, 促进了以电子自旋输运特性为核心内容的新兴学科——自旋电子学的形成, 推动了自旋电子学新材料及新器件的研制^[14,15]. 中国科学院物理研究所、南京大学和中国科学技术大学等单位, 亦在磁性隧道结的自旋电子极化隧穿理论和材料制备等研究方面, 获得了一些重要进展^[16-26]. 目前实验室水平计算机 TMR 和 GMR 磁读出头及磁动态随机存储器可使磁记录密度有了很大的提高, 基于 TMR, GMR 的传感器也已获得多项专利并有产品问世, 这些都极大地推动了高速、高密度、高稳定、高灵敏度、不挥发、低成本的信息记录和处理技术及其新材料的发展.

磁性隧道结通常有两种制备方法, 一种是在薄膜生长过程中采用掩模技术, 如金属掩模法, 另一种是采用微细加工技术, 如光刻、电子束曝光、聚焦离子束刻蚀等设备和方法. 两者相比, 后者有利于制备微米、亚微米和纳米磁性隧道结、磁性隧道结阵列、

^{*} 天津市高等学校科技发展基金 (批准号 01-20216) 资助的课题.

TMR 磁读出头和磁动态随机存储器等,但在优化制备磁性隧道结的实验和工艺条件时,金属掩模法仍具有低成本、省时省力、见效快的优点.一般情况下,利用金属掩模法制备结区面积为 $60\text{ }\mu\text{m} \times 60\text{ }\mu\text{m}$ — $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 的磁性隧道结样品只须几个小时.因此金属掩模法制备磁性隧道结,既可用于快速优化实验和工艺条件,也可以作为采用复杂工艺和技术制备微米、亚微米或纳米磁性隧道结之前的预研制方法.

在本文中,我们采用金属掩模法制备了以 Co 和 Py($\text{Py} = \text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$)合金膜作为上下磁电极、5 nm 厚的 Ta 膜作为种子层、5 nm 厚的 Py 膜作为过渡层和导电电极的磁性隧道结,优化了四种钉扎型的 Py/ Al_2O_3 /Py, Py/ Al_2O_3 /Co, Co/ Al_2O_3 /Py 和 Co/ Al_2O_3 /Co 磁性隧道结的制备工艺,给出了磁性隧道结的优化工艺条件和典型的实验结果.

2. 实验方法

采用磁控溅射仪,首先将种子层 Ta(5 nm)过渡层兼导电电极层 Py(5 nm)钉扎层 $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$ (10 nm)和下部磁电极 M I(5 nm)其中 M I = Py 或 Co 等,通过第一个条状形的、狭缝宽度为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的金属掩模,沉积到热氧化硅 $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$ 衬底上,得到底部电极 Ta(5 nm)/Py(5 nm)/ $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$ (10 nm)/M I(5 nm).随后将样品从磁控溅射仪中取出,更换第二个方形势垒模边长为 $800\text{ }\mu\text{m}$ 的金属掩模,然后将样品送入金属铝沉积和氧化室,溅射 1 nm 厚的 Al 膜后,在 1.0 Pa 的氩气和氧气的混合气体氛围中,用等离子体氧化方法氧化 Al 膜 60—120 s,形成势垒层 Al(1 nm)- O_x .再将样品从磁控溅射仪中取出,更换第三个条状形的、狭缝宽度为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的金属掩模,最后将样品送入磁性膜沉积室,溅射上部磁电极 M II(5 nm)和导电电极 Py(20 nm)及保护层 Ta(5 nm),其中 M II = Py 或者 Co 等,形成十字形的磁性隧道结.每个金属掩模尺度为 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$.每一个 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 衬底上,可一次性制备 14 个隧道结.

最终磁性隧道结的结构为:Ta(5 nm)/Py(5 nm)/ $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$ (10 nm)/M I(5 nm)/Al(1 nm)- O_x /M II(5 nm)/Py(20 nm)/Ta(5 nm).即获得四种钉扎型结构的磁性隧道结 (1)Ta(5 nm)/Py(5 nm)/ $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$ (10 nm)/Py(4 nm)/Al(1 nm)- O_x /Py(5 nm)/Py(20 nm)/Ta(5 nm), (2)Ta(5 nm)/Py(5 nm)/ $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$ (10 nm)/Py(5 nm)/Al

(1 nm)- O_x /Co(5 nm)/Py(20 nm)/Ta(5 nm)(3)Ta(5 nm)/Py(5 nm)/ $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$ (10 nm)/Co(5 nm)/Al(1 nm)- O_x /Py(5 nm)/Py(20 nm)/Ta(5 nm)(4)Ta(5 nm)/Py(5 nm)/ $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$ (10 nm)/Co(5 nm)/Al(1 nm)- O_x /Co(5 nm)/Py(20 nm)/Ta(5 nm).以下磁隧道结薄膜厚度单位均采用纳米(nm).利用四探针法测量了室温下的隧穿磁电阻-磁场曲线和隧穿磁电阻-直流偏压曲线.

3. 实验结果和讨论

图 1 给出室温下钉扎型的四种磁性隧道结的隧穿磁电阻在 $(-40\text{—}60) \times 10^3\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场范围内随外加磁场的变化曲线.该四种钉扎型的磁性隧道结的典型结电阻和隧穿磁电阻比值及自由层反转的矫顽力分别为 $5.2\text{ }\Omega$ 和 11.3% 及 $0.48 \times 10^3\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$; $15.1\text{ }\Omega$ 和 11.3% 及 $0.88 \times 10^3\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$; $102\text{ }\Omega$ 和 9.3% 及 $1.2 \times 10^3\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$; $76\text{ }\Omega$ 和 17.2% 及 $1.4 \times 10^3\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$.图 2 给出室温下同一个磁隧道结结电流随外加直流偏压的变化曲线.通过 I - V 曲线的非线性变化形状,可以看出除了有自旋极化的隧穿电流的贡献,还有非弹性磁激子激发和声子激发导致的隧穿电流的增加效应.另外,通过拟合小尺寸隧道结 I - V 曲线,可以准确获得有关势垒高度和宽度的量化信息^[12,13].但对 $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 的磁隧道结,由于结电流的尺寸效应,通过拟合 I - V 曲线来确定势垒层的势垒高度和宽度会有较大的误差,故此处略去拟合值的讨论.

图 3 给出制备出的钉扎型的 Co/ Al_2O_3 /Py 磁性隧道结(即 Ta(5)/Py(5)/ $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$ (10)/Co(5)/Al(1)- O_x /Py(5)/Py(20)/Ta(5))室温时隧穿磁电阻在 $\pm 8 \times 10^3\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场范围内随外加磁场的变化曲线.相对其他三种钉扎型的隧道结 Py/ Al_2O_3 /Py, Py/ Al_2O_3 /Co 和 Co/ Al_2O_3 /Co, Co/ Al_2O_3 /Py 结构呈现出较好的方形度和较小的反转场,表明利用具有略高矫顽力的 Cd(类似于 CoFe 合金)做为底部被钉扎磁电极、利用具有较低矫顽力的 Py 合金(或类似于 CoFeB 和 CoFeCrB 合金等)做为顶部自由层磁电极,可以获得较高的钉扎场和较低的自由层反转场以及较好的方形度.具有这样结构的小尺寸磁隧道结可适用于作为磁随机存储器的记录单元.

图 4 给出室温下四种钉扎型磁隧道结隧穿磁电阻比值和结电阻之间的相互关系曲线.从物理上讲,每种钉扎型磁隧道结由于具有相同的尺寸和势垒层

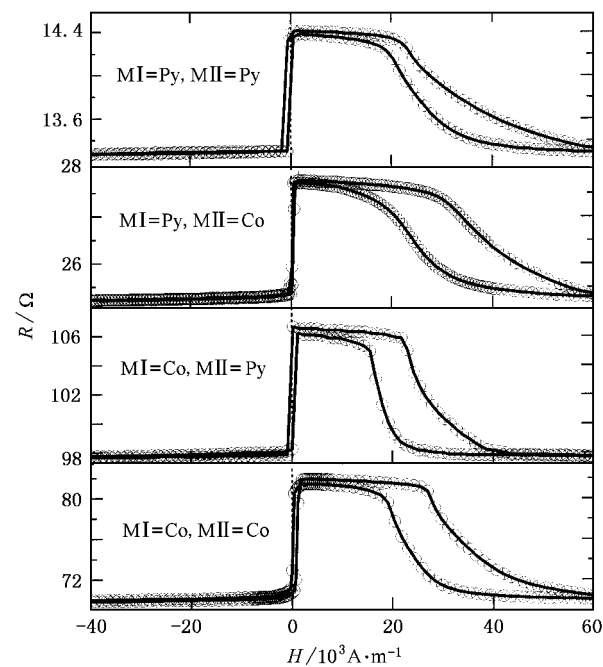


图1 室温下磁隧道结隧穿电阻随外加磁场的变化曲线

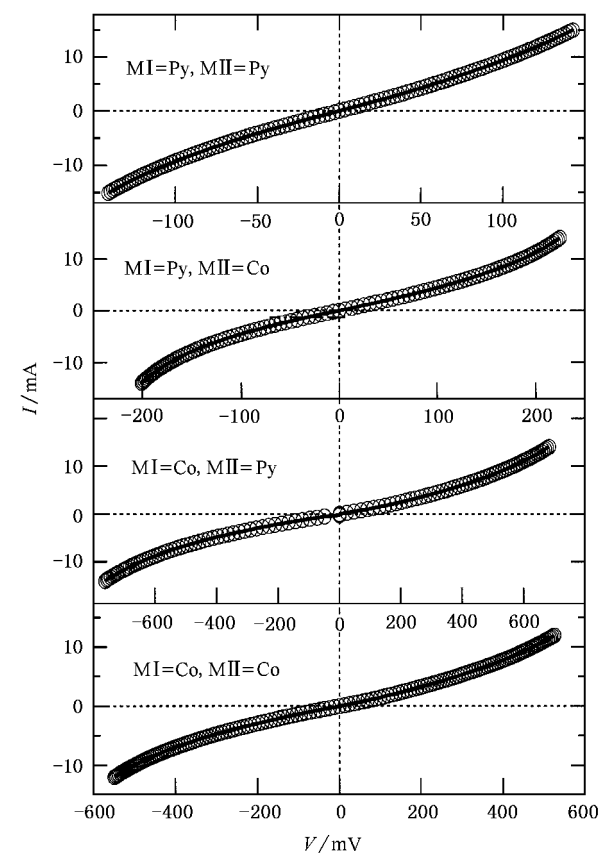


图2 室温下磁隧道结电流随外加直流偏压的变化曲线

厚度, 应该有相同或相近的结电阻和隧穿电阻比

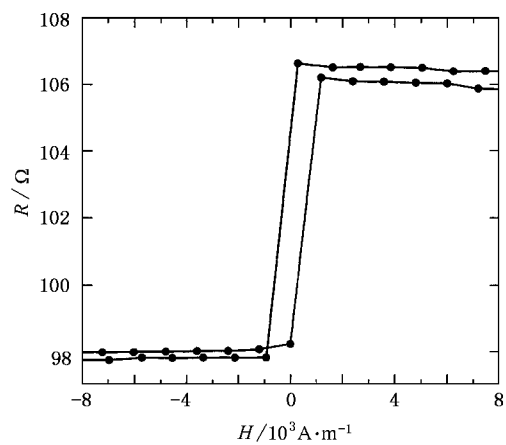


图3 室温下磁隧道结隧穿电阻随外加小磁场的变化曲线

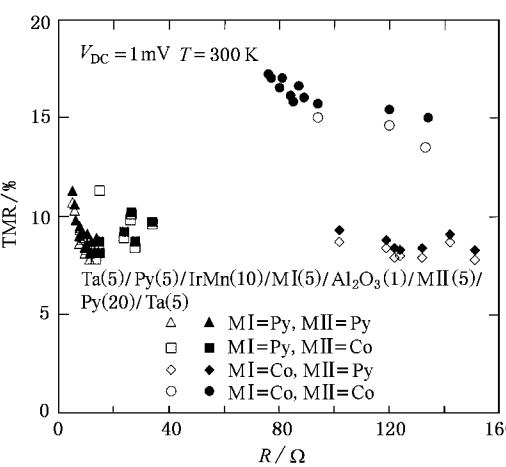


图4 室温下磁隧道结隧穿电阻比值和结电阻之间的依赖关系

值,但在我们的试验中,由于 $\text{Ml}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MII}$ 界面间存在的粗糙度以及 Al_2O_3 势垒层厚度和铝氧化程度 (Al-O_x) 均匀性上的涨落,可导致结电阻有相当程度的起伏.另外,下电极为 Co 时,由于 Al_2O_3 势垒层的过氧化可导致 Co 膜表面原子的氧化,而 CoO 绝缘层的形成会大大增加结电阻.相反,下电极为 $\text{Py} = \text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$ 时,即使 Al_2O_3 势垒层的过氧化可导致 Py 膜表面 Fe 原子的氧化 (Ni 原子相对不易氧化),而 Fe-O 层的形成不致增加结电阻较大.因此,下电极为 Co 、上电极为 Co 或 Py 时的磁性隧道结的结电阻,比底部磁电极为 Py 的磁性隧道结的结电阻要大.

在保持较高隧穿电阻比值和较低结电阻的前提下,如何解决磁隧道结结电阻的均匀性问题,是目前国际上研制磁随机存储器需要重点解决的一个具有挑战性的难题.有关这一方面的研究,需要利用光

刻技术在较大衬底和小尺寸磁隧道结的试验基础上进一步研究.

从上述金属掩模方法下的试验结果可以看出, 利用具有简单钉扎型结构的磁隧道结, 如: $\text{Ta}(5)/\text{Py}(5)/\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}(10)/\text{Py}(5)/\text{Al}(1)-\text{O}_x/\text{Py}(5)/\text{Py}(20)/\text{Ta}(5)$, $\text{Ta}(5)/\text{Py}(5)/\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}(10)/\text{Co}(5)/\text{Al}(1)-\text{O}_x/\text{Py}(5)/\text{Py}(20)/\text{Ta}(5)$, $\text{Ta}(5)/\text{Py}(5)/\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}(10)/\text{Co}(5)/\text{Al}(1)-\text{O}_x/\text{Co}(5)/\text{Py}(20)/\text{Ta}(5)$, 与具有相对复杂反铁磁交换耦合钉扎结构的、并能用于 MRAM 单元构造的磁隧道结(如: $\text{Ta}/\text{PtMn}/\text{CoFeB}/\text{Ru}/\text{CoFe}/\text{Al}-\text{O}_x/\text{Py}/\text{Ta}$ 或 $\text{Ta}/\text{Cu}/\text{Ta}/\text{IrMn}/\text{CoFeB}/\text{Ru}/\text{CoFe}/\text{Al}-\text{O}_x/\text{Py}/\text{Cu}/\text{Ta}$ 等)相比, 也具有作为磁随

机储存器演示器件或模型器件单元的基本功能.

4. 结 论

利用具有略高矫顽力的 Co (类似于 CoFe , CoFeB 和 CoFeCrB 合金等) 做为底部被钉扎磁电极, 利用具有较低矫顽力的 Py 合金做为顶部自由层磁电极的主要构成部分, 可以获得较高的钉扎场和较低的自由层反转场以及较好的方形度. 通过光刻或电子束曝光方法制备出这样结构的小尺寸磁隧道结, 将能适用于作为磁随机存储器的记录单元.

-
- [1] Tedrow P M, Meservey R 1971 *Phys. Rev. Lett.* **26** 192
- [2] Julliere M 1975 *Phys. Lett. A* **54** 225
- [3] Maekawa S, Gafvert U 1982 *IEEE Trans. Magn.* **MAG-18** 707
- [4] Nakani R, Kitada M 1991 *J. Mater. Sci. Lett.* **10** 827
- [5] Miyazaki T, Yaoi T, Ishio S 1991 *J. Magn. Magn. Mater.* **98** L7
- [6] Nowak J, Rauluszkiewicz J 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **109** 79
- [7] Yaoi T, Ishio S, Miyazaki T 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **126** 430
- [8] Plaskett T S, Freitas P P, Barradas N P *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6104
- [9] Miyazaki T, Tezuka N 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **139** L231
- [10] Moodera J S, Kinder L R, Wong T M *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3273
- [11] Sato M, Kobayashi K 1997 *IEEE Trans. Magn.* **33** 3553
- [12] Han X F, Miyazaki T *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 283
- [13] Han X F, Miyazaki T *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **63** 224404
- [14] Prinz G A 1998 *Science* **282** 1660
- [15] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A *et al* 2001 *Science* **294** 1488
- [16] Zhang X, Li B Z, Sun G *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5484
- [17] Qi Y, Xing D Y, Dong J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2783
- [18] Zheng Z M, Xing D Y, Dong J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 14505
- [19] Du J, Chen J, Wu X S *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 236 (in Chinese) [杜 军、陈 景、吴小山等 1999 物理学报 **48** 236]
- [20] Han X F 2002 *J. Mater. Sci. Technol.* **18** 497
- [21] Han X F, Li F F, Wang W N *et al* 2003 *IEEE Trans. Magn.* **39** 2794
- [22] Liu C, Wu M W, Han X F 2003 *Phys. Lett. A* **319** 205
- [23] Du J, Sheng W T, Sun L *et al* 2003 *Phys. Stat. Sol. (a)* **199** 289
- [24] You B, Sheng W, Sun L *et al* 2003 *J. Phys. D* **36** 2313
- [25] Peng Z L, Wang W N, Zhan W S *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2901 (in Chinese) [彭子龙、王伟宁、詹文山等 2003 物理学报 **52** 2901]
- [26] Han X F, Yu A C C 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 764

Fabrication of pinned magnetic tunnel junctions using a contact shadow mask method^{*}

You Chen¹⁾ Zhao Yan-Ping¹⁾ Jin En-Ji²⁾ Li Fei-Fei³⁾ Wang Tian-Xing³⁾ Zeng Zhong-Ming³⁾ Peng Zi-Long³⁾

¹⁾(Department of Materials Science and Engineering , Tianjin University of Technology , Tianjin 300191 , China)

²⁾(Department of Mathematics and Physics , Beijing Institute of Petro-chemical Technology , Beijing 102617 , China)

³⁾(State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 21 November 2003 ; revised manuscript received 19 December 2003)

Abstract

Four types of pinned magnetic tunnel junctions (MTJs) with three-key-layer structures of Py/Al₂O₃/Py , Py/Al₂O₃/Co , Co/Al₂O₃/Py , Co/Al₂O₃/Co were fabricated using a contact shadow mask method and an antiferromagnetically pinned layer of Ir₂₂Mn₇₈ . The slit width of the shadow mask is 100 μm , and the composition of permalloy is Py = Ni₇₉Fe₂₁ . For example , the MTJs of Co/Al₂O₃/Co with a tunneling magnetoresistance (TMR) ratio of 17.2% , the junction resistance of 76 Ω , the resistance-area product RS of 760 kΩμm² , and the free-layer reversal field of 1114 A·m⁻¹ defined as the field where the TMR rises to 50% of the total jump were achieved at the as-deposited state at room temperature . Furthermore , when the magnetic field increases from 0 to 1114 A·m⁻¹ the TMR ratio jumps from 0 to 17.2% with one step , which shows that the magnetic field sensitivity of the junction reached at 0.1% (10³ A·m⁻¹) . While , the TMR vs external filed H curves for the pinned MTJs of Co/Al₂O₃/Py show a good rectangular shape with a small free-layer reversal filed of 1114 A·m⁻¹ . Our experimental results show that such MTJs can be used to fabricate the magnetic field sensitive sensors or prototype demonstration devices of magnetoresistive random access memory .

Keywords : magnetic tunnel junction , tunneling magnetoresistance , magnetoresistive random access memory , metal mask

PACC : 7340G , 7570A , 7210D , 7340R

^{*} Project supported by the Science and Technology Development Foundation of Tianjin College and University (Grant No. 01-20216).