

磁性隧道结热稳定性的 x 射线光电子能谱研究^{*}

冯玉清¹⁾ 赵 昆²⁾ 朱 涛^{1)†} 詹文山¹⁾

¹⁾ 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

²⁾ 聊城大学物理与信息工程学院磁电子实验室, 聊城 252059)

(2005 年 3 月 15 日收到, 2005 年 4 月 13 日收到修改稿)

通过 XPS 等微观分析手段证实了磁性隧道结在高温退火后, 反铁磁层中的 Mn 元素扩散到被钉扎铁磁层及势垒层中, 破坏了势垒层/铁磁层界面, 从而导致了磁性隧道结高温退火后 TMR 的下降. 然而在反铁磁层和被钉扎铁磁层之间插入一层纳米氧化层后, Mn 的扩散得到了抑制, 使磁性隧道结的热稳定性得以提高.

关键词: 磁性隧道结, 纳米氧化层, x 射线光电子能谱

PACC: 7340G, 7340R, 6610C

1. 引 言

1995 年, Miyazaki 等在 Fe/Al₂O₃/Fe 磁性隧道结 (MTJ) 中发现室温下高于 18% 的隧穿磁电阻 (TMR) 现象^[1], 为 MTJ 的实际应用提供了可能. 基于其潜在的巨大应用价值, 如可以用于磁性随机存储器 (MRAM), 硬盘驱动器的磁头和高灵敏磁场传感器等方面, 关于 MTJ 的研究工作也越来越多^[2-4]. MTJ 的 TMR 大小主要取决于铁磁电极的自旋极化率^[5], 同时, 势垒层和铁磁电极间的界面性质等因素亦会对其有所影响^[6]. 一般的自旋阀型 MTJ 在高于 300℃ 热处理后, TMR 值迅速减小^[7]. 虽然其原因还没有完全清楚, 但是势垒层界面附近的扩散和结构的改变是影响 MTJ 特性的重要因素^[8,9]. 普遍的看法是 TMR 的下降与反铁磁层中 Mn 的扩散密切相关. Mn 的扩散一方面降低了被钉扎铁磁电极的自旋极化率, 另一方面破坏了势垒层/铁磁层界面, 从而使 TMR 值降低^[10-12]. 因此最近一些文献报道提出用很薄的一层纳米氧化层 (nano oxide layer, NOL) 来抑制 Mn 的扩散从而提高 MTJ 的热稳定性^[13,14]. NOL 最早被用在自旋阀 (SV) 结构中提高其巨磁电阻值, 随后又被发现该氧化层可以有效地抑制 Mn 元素扩散^[15]. 我们前面的工作中^[16], 在 MTJ 中的反铁磁钉扎层和铁磁层之间插入了很薄的一层纳米氧化层,

明显地改善了 MTJ 的热稳定性. 本文利用俄歇电子能谱 (AES) 和 x 射线光电子能谱 (XPS) 等微观分析手段, 直接研究了退火前后 MTJ 中相关元素的扩散, 明确了该纳米氧化层具有抑制 Mn 等元素扩散的作用, 从而有利于 MTJ 退火温度的提高.

2. 实 验

实验所用的磁性多层膜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/SiO₂ 衬底上制得. 本底真空度低于 3×10^{-7} Pa, 衬底温度为室温. 典型的样品结构为 Substrate (Sub)/Ta(5)/Ni₇₉Fe₂₁(20)/Cu(7)/Ir₂₂Mn₇₈(12)/Ni₇₉Fe₂₁(2)/Co₇₅Fe₂₅(4)/Al(1.3)/Co₇₅Fe₂₅(4)/Cu(20)/Ta(5), 括号内单位为纳米. 隧穿势垒层为先沉积 1.3nm 的金属 Al, 然后用 Ar/O₂ 混合气体等离子体氧化 110s. 对于具有 NOL 的样品则是将 Ir₂₂Mn₇₈/Co₇₅Fe₂₅ 之间一薄层 2nm 的 Ni₇₉Fe₂₁ 在纯 O₂ 气氛下自然氧化 10min 得到. 用于 AES 及 XPS 分析的样品大小均为 10mm × 10mm. MTJ 的热稳定性的研究采用在真空中退火处理的方式, 退火时真空度小于 5×10^{-5} Pa, 所加磁场为 80kA/m, 退火时间为 1h. 采用美国 PH1610 型扫描俄歇探针仪对样品进行元素的深度分析, 采用 3keV Ar⁺ 离子束垂直轰击, 刻蚀速率约为 2nm/min, 不同元素有所不同, 电

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 50171078 和 50471054) 资助的课题.

[†] E-mail: zhu@aphy.iphy.ac.cn

子枪束斑直径 $2.3\mu\text{m}$, 电子束能量 3kV , 电流 $0.2\mu\text{A}$. 采用 PHI-5300ESCA 谱仪进行 XPS 分析, 主腔真空度低于 $3 \times 10^{-7}\text{Pa}$, 能量分辨率优于 0.8eV . 用 XPSpeak 软件对所得谱线进行拟合, 拟合误差小于 1% .

3. 结果与讨论

利用扫描俄歇探针仪对上述不含 NOL 的 MTJ 典型样品做了深度分析, 图 1 给出该样品元素深度分布随时间的变化示意图. 溅射剥离顶部的 Ta, Cu 层后, 出现 Co 平台, 对应两个 CoFe 层, 其中由于中间的 Al_2O_3 层很薄, 图中表现为一个 Co 平台, 没有分开, 但在 Co 平台中间位置 Al 含量明显增加, 对应着势垒层. Co 平台右侧一个较低的峰实际上是 Ni 的 LMM 峰, 这是因为 Co 的俄歇峰和 Ni 的 LMM 峰重叠^[17], 此时样品中 Ni 含量(即 Ni 的俄歇峰的强度)开始增加, 相对应的是样品中此处为 NiFe 层. 进入到底层 Cu 后, Co 和 Ni 含量又有上升趋势, 因为底层 Cu 下面是 20nm 的 NiFe 层, 实验探测到底层 Cu 时即停止. 由图中可以看到样品层结构由上向下依次为 Ta/Cu/CoFe/ Al_2O_3 /CoFe/NiFe/IrMn/Cu, 这说明我们制备了具有清晰分层结构的多层膜样品.

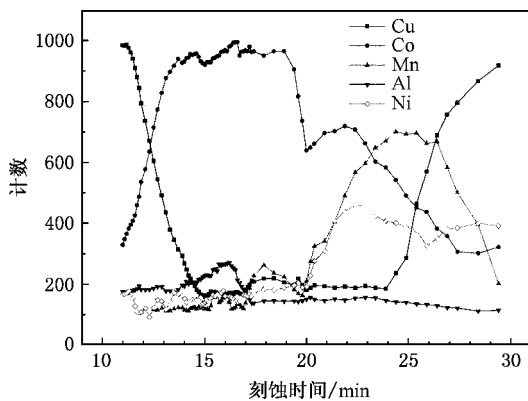


图 1 不含 NOL 的多层膜样品的俄歇深度谱

为了具体研究 NOL 对磁性隧道结的热稳定性的影响, 我们分别制备了含有和不含 NOL 的 MTJ 样品, 而且为了方便研究 MTJ 的热稳定性, 即退火后 Al_2O_3 势垒层的性质, 我们在 Al_2O_3 势垒层上不沉积铁磁顶电极, 同时为了避免势垒层在空气中进一步被自然氧化, 在势垒层上直接覆盖了一薄层 Ta 作为保护层, 并立即做 XPS 实验, 样品具体结构为 $\text{Sub}/\text{Ta}(5)/\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}(20)/\text{Cu}(7)/\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}(12)/\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$

(2) $\text{CO}_{75}\text{Fe}_{25}$ (4) $\text{Al}(1.3)/\text{Ta}(1)$, 含有 NOL 的样品则是将 $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}/\text{CO}_{75}\text{Fe}_{25}$ 之间插入的薄 NiFe 层氧化得到. 为了研究磁隧道结的热稳定性, 我们将样品在真空中 320°C 下退火 1h 处理. 由我们以前的工作可知^[16], 不含 NOL 的样品在高于 280°C 退火后其 TMR 值即迅速下降, 而含有 NOL 的样品其热稳定性提高了 40°C , 也就是说, 经真空 320°C 退火 1h 处理后, 不含 NOL 的 MTJ 样品的 TMR 值降到最大值的一半, 而含有 NOL 的 MTJ 此时表现为最大的 TMR 值, 如图 2 所示, 即两个经真空 320°C 退火 1h 处理后的退火样品具有本质上的不同, 或者可以预期这两个退火样品的势垒层可能具有本质上的不同.

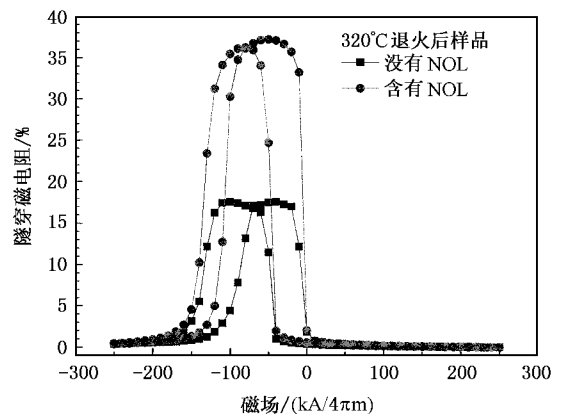


图 2 320°C 退火后磁性隧道结样品的 TMR 曲线 (■) 没有纳米氧化层的样品 (●) 含有纳米氧化层的样品

为了进一步研究退火时 NOL 的作用, 我们采用 XPS 对样品势垒层的成分进行深入研究. 图 3 给出不含 NOL 样品表面的 XPS 谱线. 如全谱(a)所示, 只有明显的 C, O 和 Ta 峰, 无其他峰出现. 图 4 示出该样品 Al, Ta 元素的精细谱. 如图所示, 在 74.3eV 位置探测到 $\text{Al}2\text{p}$ 峰的存在, 根据 XPS 手册^[18]可知, 其对应 Al_2O_3 中的 Al^{3+} . $\text{Ta}4\text{f}_{7/2}$ 峰对应的结合能为 26.3eV , 可知 Ta 元素已被氧化为 Ta_2O_5 .

图 5 为 320°C 退火样品在不同溅射时间后 Mn 元素的 XPS 精细谱. 溅射采用 2keV Ar^+ 离子, 刻蚀速率约为 $0.5\text{nm}/\text{min}$. 虽然采用 Ar^+ 进行剥离时可能会对一些原子的电子结合能有所影响^[19], 此时收集的这些元素的价态信息可能与实际情况有出入, 但是所得到的元素的含量还是相当准确的, 即 XPS 还是可以用来研究磁性多层膜的原子层间扩散和氧化深度等方面非常实用的方法. 如图 5 所示, 不含 NOL 的样品在刻蚀 3.5min 后即发现明显的 Mn 2p

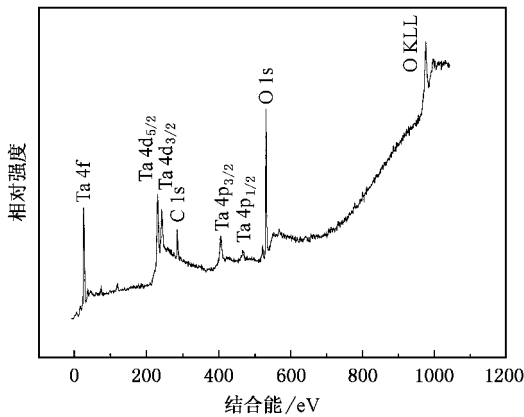


图3 不含 NOL 的多层膜样品在 320°C 退火 1h 后样品表面的 XPS 全谱

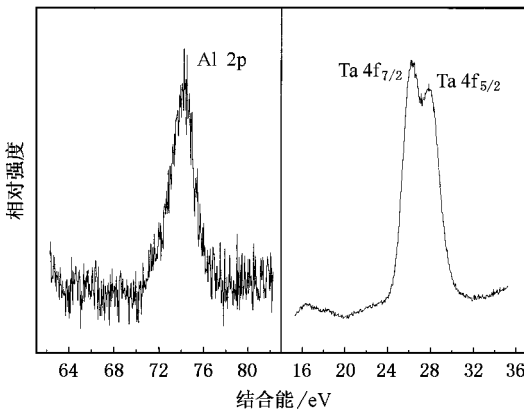


图4 不含 NOL 的多层膜样品在 320°C 退火 1h 后样品表面处 Al, Ta 元素的 XPS 精细谱

峰,另外,此处不再有任何 Ta 元素的信号,而 Al 的含量很高, Mn 和 Al 的原子比为 $Mn/Al = 0.28$, 这表明此处应该是 Al_2O_3 势垒层的位置,而高温退火后 Mn 元素扩散进铁磁层,并进一步直接扩散到了势垒层中.因此,在没有插入纳米氧化层的 MTJ 退火样品的势垒层中直接观测到 Mn 元素的存在,可能是导致势垒层特性变差的原因,这与高温退火后 TMR 值大幅降低相对应.而对含有 NOL 的样品,刻蚀 10min 后 Mn 2p 峰仍没有出现,直到刻蚀 14min 后,才看到明显的 Mn 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰,同时还有明显的 Ni, Fe 峰出现,即此处正对应着 NOL 的位置.可见, NOL 有效地抑制了 Mn 的扩散.另外,实验表明, Mn 元素趋向于以氧化物的形式存在,高温退火后反铁磁层中的 Mn 将会向氧化物势垒层扩散^[20],因此, NOL 此时起到了 Mn 元素的捕集作用,在热处理过程中, Mn 元素将在 NOL 层富集,而不再向其上的被钉扎铁磁

层及势垒层扩散,所以大大提高了 MTJ 的热稳定性.

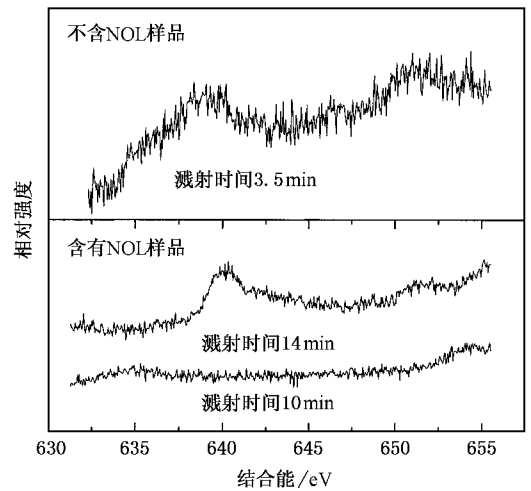


图5 含有和不含有 NOL 的 320°C 退火样品在不同溅射时间后 Mn 元素的 XPS 精细谱

图 6 示出不含 NOL 的 320°C 退火样品势垒层中 Mn XPS 精细谱 2p_{3/2} 峰的计算机拟合曲线.根据 XPS 手册可知, 642.1eV 处的拟合峰 1 为 +4 价 Mn 的 2p_{3/2} 峰, 639.0eV 处的拟合峰 2 为单质 Mn 的 2p_{3/2} 峰.拟合误差小于 1%.可见,扩散到 Al_2O_3 势垒层中的不但有单质 Mn,而且一部分以 +4 价的形式存在.

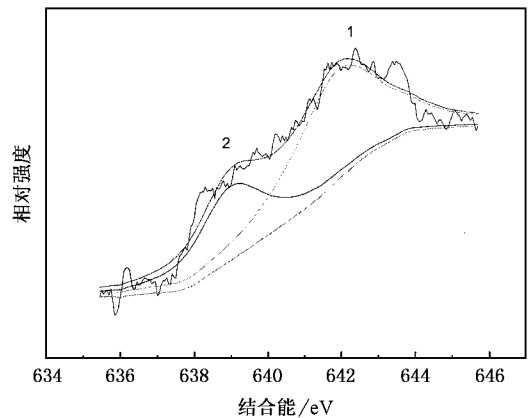


图6 不含 NOL 的 320°C 退火样品势垒层中 Mn XPS 精细谱 2p_{3/2} 峰的计算机拟合曲线

4. 结 论

本文制备了含有和不含有 NOL 的磁性隧道结样品,并通过 AES, XPS 等微观分析手段对样品的热稳定性进行了研究.对于不含有 NOL 的样品,我们

采用 XPS 直接观测到了反铁磁层中 Mn 元素在退火热处理后扩散到了 Al_2O_3 势垒层中,确证了 Mn 元素的扩散,尤其是势垒层中 Mn 扩散是导致 MTJ 热稳定性变坏的主要原因,而 NOL 则能够有效地阻止高温退火后 Mn 元素的扩散.

感谢清华大学化学系叶小燕老师,姚文清老师,中国科学院物理研究所表面实验室谢侃老师在 XPS, AES 方面的测量和有益的指导.

- [1] Miyazaki T and Tezuka N 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **139** 1231
- [2] 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]
- [3] Du J, Chen J and Wu X S *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** s232 [in Chinese] 杜 军、陈 景、吴小山等 1999 物理学报 **48** s232]
- [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] Julliere M 1975 *Phys. Lett. A* **54** 225
- [6] LeClair P, Swagten H J M, Kohlhepp J T *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2933
- [7] Kikuchi H, Sato M and Kobayashi K 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6055
- [8] 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
- [9] Ando Y, Kubota H, Hayashi M, Kamijo M, Yaoita K, Yu C C, Han X F and Miyazaki T 2000 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **39** 5832
- [10] Cardoso S, Freitas P P, de Jesus C and Soares J C 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6058
- [11] Cardoso S, Ferreira R and Freitas P P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3792
- [12] Lee J H, Im D H, Yoon C S, Kim C K, Ando Y, Kubota H and Miyazaki T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 7778
- [13] Ochiai T, Tezuka N, Inomata N, Sugimoto S and Saito Y 2003 *IEEE Trans. Magn.* **39** 2797
- [14] Fukumoto Y, Shimura K, Kamijo A, Tahars S and Yoda H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 233
- [15] Jang S H, Kang T, Kim H J and Kim K Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 105
- [16] Feng Y Q, Hou L N, Zhu T, Yao S D and Zhan W S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** [in Chinese] 冯玉清、侯丽娜、朱 涛、姚淑德、詹文山 2005 物理学报 **54**]
- [17] Lee J H, Yoon C S, Kim C K, Yuh J H and Kim Y W 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7472
- [18] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E *et al* 1979 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (USA: Perkin-Elmer)
- [19] Sharma M, Wang S X and Nickel J H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7803
- [20] Yoon C S, Lee J H, Jeong H D and Kim C K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3976

Thermal stability of magnetic tunnel junctions investigated by x-ray photoelectron spectroscopy^{*}

Feng Yu-Qing¹⁾ Zhao Kun^{1 2)} Zhu Tao^{1)†} Zhan Wen-Shan¹⁾

¹⁾(State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

²⁾(Magneto-electronics Laboratory , School of Physics Science and Information Technology , Liaocheng University , Liaocheng 252059 , China)

(Received 15 March 2005 ; revised manuscript received 13 April 2005)

Abstract

We have studied the thermal stability of magnetic tunnel junctions with and without nano-oxide layer (NOL) using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The concentration and chemical states of elements, in particular Mn, have been obtained by angle-resolved XPS and peak decomposition technique. It is confirmed that Mn in the antiferromagnetic layer can diffuse into the pinned ferromagnetic layer and the insulating barrier layer when a magnetic tunnel junction without NOL is annealed at high temperature. However, the interdiffusion of Mn during the annealing process is suppressed by inserting a NOL between the antiferromagnetic and pinned ferromagnetic layer and then the thermal stability is improved.

Keywords : magnetic tunnel junction , nano-oxide layer , x-ray photoelectron spectroscopy

PACC : 7340G , 7340R , 6610C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50171078 and 50471054).

[†]E-mail : zhu@aphy.iphy.ac.cn