

## 자연산화된 자유층을 갖는 NiO 스핀밸브 박막의 자기저항특성

김종기 · 주호완 · 이기암

단국대학교 물리학과, 충남 천안시 안서동 산 29번지, 330-714

황도근 · 이상석 · 박달호

상지대학교 물리학과, 강원도 원주시 우산동 660번지, 220-702

(2001년 4월 16일 받음, 2001년 6월 5일 최종수정본 받음)

NiO 스핀밸브 박막을 제작하고 이를 공기중에서 80 일간 자연산화시킨후, 형성된 산화층에 의한 NiO 스핀밸브 박막의 자기저항 특성을 연구하였다. NiO(600 Å)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(50 Å)/Co(7 Å)/Cu(20 Å)/Co(7 Å)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(70 Å)의 구조를 갖는 스핀밸브박막을 공기중에서 약 80일 간 자연산화시켰을 때, 자기저항비와 교환결합력( $H_{ex}$ )이 각각 4.9 %와 110 Oe에서 7.3 %와 170 Oe로 증가하였다. 이때, 스핀밸브박막의 비저항( $\rho$ )값은 28  $\mu\Omega m$ 에서 17  $\mu\Omega m$ 로 감소하였지만 박막의 비저항값의 변화량( $\Delta\rho$ )는 크기변화가 거의 없는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 자기저항비의 증가는 자연산화에 따른 비저항값의 감소에 기인한 것으로 생각되며, 저항의 감소는 specular 효과때문인 것으로 판단된다. 스핀밸브박막의 표면에 형성된 NiFe 산화층의 두께는 약 20 Å인 것으로 추정되며, Auger electron spectroscopy(AES)를 이용하여 분석하였다.

### I. 서 론

스핀밸브박막의 소자응용시 가장 중요한 것은 높은 자기저항비와 교환결합력이다. 최근에 일부 연구자들은 자기저항비와 교환결합력을 증가시키기 위해 specular 전자 산란효과에 대한 관심을 가지고 있다[1, 2]. GMR 스핀밸브박막의 자유층을 산화시킴으로써 해서 전도전자의 평균자유경로를 증가시키는 것으로 mirror 효과라고도 한다[3]. Egelhoff 등의 연구자들은 스핀밸브박막의 자유층에 noble 금속을 얇게 증착함으로써 specular 효과를 관찰하였음을 보고하였다[4, 5], Wang 등의 연구자들은 NiO/Co/Cu/Co 스핀밸브박막을 성장시키면서 specular효과를 직접 관찰하였음을 보고하였다[6]. 또한, Swagten 등의 연구자들은 고정층의 Co에 인접한 NiO에서 specular효과가 일어남을 보고하였다[7, 8]. 또한, 스핀밸브박막의 고정층과 혹은 자유층에 삽입된 나노급 산화층에 의하여 자기저항비와 교환결합력이 증가할 수 있음이 밝혀졌다[9]. 공기중에서의 자연산화법은 박막표면에 손상을 주지 않으면서도 균일한 산화막을 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 형성된 산화막은 자유층의 산화가 진행되는 것을 막아주는 역할도 할 수 있다. 그러나, 일정두께의 자연산화막형성에는 시간이 필요하고, 공정시에 불리한 면이 있다. 본 연구는 NiO/NiFe/Co/Cu/Co/NiFe 스핀밸브를 제작하고, 이 시편을 공기중에서

자연산화시키면서 자기저항비와 교환결합력 그리고 박막의 자기적, 구조적 분석을 통하여 specular효과를 이해하고자 하였다.

### II. 실험방법

NiO 박막은 실온에서 산소의 공급없이 7059 유리 기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링방법에 의하여 증착되었다. 또한, NiO 박막위에 증착된 NiFe, Co, Cu 층들은 DC 마그네트론 스퍼터링방법에 의하여 증착되었다. 증착된 스핀밸브박막의 구조는 보호층 없이 Glass/NiO(600 Å)/NiFe(50 Å)/Co( $x$  Å)/Cu(20 Å)/Co( $x$  Å)/NiFe(70 Å)이며, 여기서  $x = 0, 7, 12, 25$  Å이다. 기본진공도와 증착시 알곤 기체의 진공도는 각각  $2.0 \times 10^{-6}$  Torr와 2 mTorr였다. NiO 박막의 증착속도는 0.2~0.4 Å/sec였으며, NiFe, Co, Cu의 증착율은 약 2 Å/sec였다. 시편이 일축이방성을 가지도록 하기 위하여 증착중에 약 300 Oe의 자장을 시편과 평행하게 가하였으며, 마스크를 이용하여 시편의 모양을 일정하게 유지하였다. 제작된 시편은 산화시간에 따른 자기저항효과를 관찰하기 위하여 공기중에서 약 80일간 산화시켰다. 스핀밸브박막의 자기저항비와 저항값은 4-terminal 방법을 이용하여 측정하였다. 또한 시편의 깊이에 따른 산소의 존재여부를 알기 위하여 AES를 이용하였

으며, 이를 통하여 Co/NiFe 자유층의 산화정도를 확인할 수 있었다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 NiO 스핀밸브 박막을 80일 동안 공기 중에서 자연산화시킨 후의 자기저항비와 교환결합력, 그리고 박막의 비저항값의 변화를 보여준다. NiO(600 Å)/NiFe(50 Å)/Co(7 Å)/Cu(20 Å)/Co(7 Å)/NiFe(70 Å) 스핀밸브 박막의 자기저항비는 4.9%에서 7.3%로 증가하였으며, 교환결합력의 크기는 110 Oe에서 170 Oe로 증가하였다. 또한 비저항값( $\rho$ )의 크기는  $28 \mu\Omega\text{m}$ 에서  $17 \mu\Omega\text{m}$ 으로 감소하였다. 산화시간에 따른 자기저항비의 증가는 비저항값의 감소로 인한 것으로 비저항값의 변화량( $\Delta\rho$ )은 산화가 진행되는 동안 거의 변화가 없었기 때문이다. 스핀밸브박막에서 산화시간에 따른 비저항값의 변화에 대한 연구결과는 아직 보고된바가 없으나, Egelhoff 등의 연구결과로부터 비슷한 경향이 있음을 유추할 수 있다. Egelhoff의 결과에서 증착이 된 상태의 박막표면의 거칠기는 매우 큰 것으로 나타나며, 공기중에서 산화가 되었을 경우, 박막표면의 거칠기가 감소하는 것으로 보고되었다. 이로 인하여 전도전자의 반사율이 증가하게 되고, Fig. 1에서 보듯이 비저항값은 감소하게 된다. 그러므로, 공기중에서 스핀밸브 박막의 자유층이 산화될 경우 전도전자의 반사율이 증가하게 되고 비저항값의 감소가 일어난다고 볼 수 있다.

산화가 진행됨에 따라 자유층 NiFe의 두께는 감소하는 것으로 생각되며, 실질적인 자유층 NiFe의 두께는 50 Å 내외가 될 것으로 사료된다. 자유층의 두께가 감소

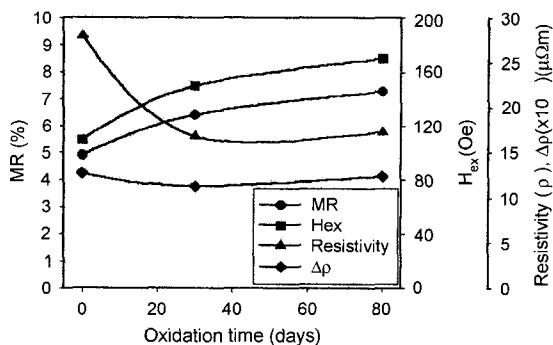


Fig. 1. MR ratio, exchange coupling field ( $H_{ex}$ ), resistivity ( $\rho$ ) and change of resistivity  $\Delta\rho$  of the NiO(600 Å)/NiFe(50 Å)/Co(7 Å)/Cu(20 Å)/Co(7 Å)/NiFe(70 Å) spin valves as a function of oxidation time in the atmosphere.

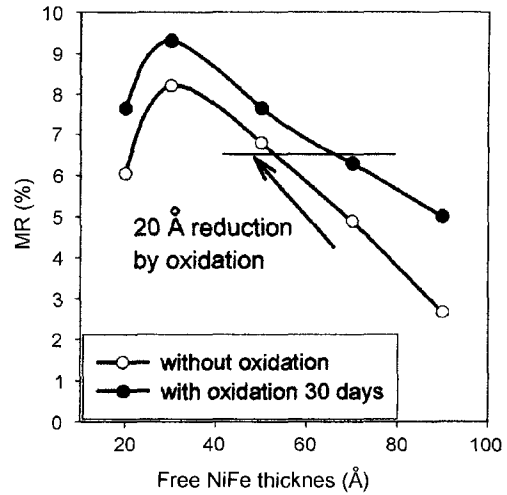


Fig. 2. MR ratio as a function of the free NiFe layer thickness of NiO(600 Å)/NiFe(50 Å)/Co(7 Å)/Cu(20 Å)/Co(7 Å)/NiFe(t Å) spin valves without and with oxidation (30 days).

하면 비저항값이 증가하여야 하지만 산화층에 의해서 전도전자들의 반사율이 증가하면 비저항값은 감소하게 되고, 따라서 자기저항비는 증가하는 결과가 나타난다. 이것은 NiO 스핀밸브박막에서 자기저항비가 최대값을 나타낼 수 있는 적절한 NiFe 두께가 존재함을 보여준다. Fig. 2는 증착후 자기저항비를 바로 측정 한 결과와 30일 경과 후 측정 한 것을 비교하였다. 이것은 자유층의 NiFe 두께에 따른 자기저항비의 의존성을 보여준다. 자유층 NiFe의 일부분이 공기중에서 일정두께가 산화되었다면, Fig. 2에서 알 수 있듯이 자유층 NiFe의 두께가 50 Å일 때의 NiO 스핀밸브박막의 증착된 상태에서의 자기저항비 6.9%는 80일 후에 자연산화층이 존재함에 따라 자기저항비가 4.9%에서 7.3%로 증가된 Fig. 1의 결과와 거의 일치함을 알 수 있다. 이를 통하여 자유층의 일정두께가 산화되었음을 가정할 수 있다. 또한 Fig. 2에 보여준 30일 후 자기저항비의 전반적인 증가가 일정두께산화층 때문에 발생한 전도전자들의 반사율증가로 인한 specular 효과때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Co가 0, 7, 12, 25 Å 삽입이 된 NiO 스핀밸브박막의 자연산화에 따른 자기저항비와 비저항값의 변화를 나타낸다. Fig. 3에서 삽입된 Co의 두께가 12 Å와 2 Å일 때 스핀밸브박막의 비저항값은 각각  $25 \mu\Omega\text{m}$ 과  $26 \mu\Omega\text{m}$ 에서  $16 \mu\Omega\text{m}$ 과  $18 \mu\Omega\text{m}$ 로 감소하는 것을 알 수 있다. Co가 7 Å 삽입된 스핀밸브박막과 비교해서 자기저항비의 증가는 훨씬 작은 것을 알 수 있다. NiFe와 Cu의

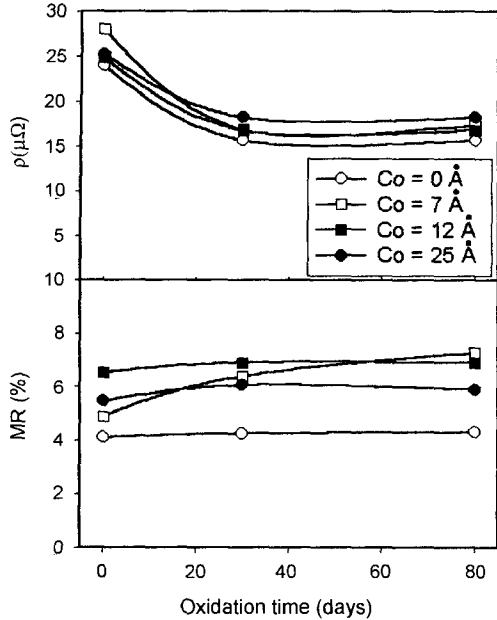


Fig. 3. MR ratios and the resistivities of NiO(600 Å)/NiFe(50 Å)/Co(x Å)/Cu(20 Å)/Co(x Å)/NiFe(70 Å) spin valves as a function of oxidation time in the atmosphere, where x = 0, 7, 12 and 25.

사이에 삽입된 Co 층의 두께가 증가할수록 자기저항비와 비저항값의 변화는 감소하였다. 이러한 결과는 계면스핀의존산란으로 인한 자기저항비의 향상을 위해 Co 층이 삽입된 경우, Co가 7 Å 보다 두꺼워지면 shunting 효과와 bulk 산란효과가 증가하여 비저항값의 변화량을 감소시키는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 4는 NiO(600 Å)/NiFe(50 Å)/Co(x Å)/Cu(20 Å)/Co(x Å)/NiFe(70 Å)인 시편에서 Co가 7 Å과 25 Å이 삽입된 시편을 80일 산화시킨 후 AES를 이용하여 측정된 depth profiles이다. Fig. 4에서 보듯이 산소원자가 NiFe 층의 일부분까지 침투해 들어간 것을 알 수 있다. Ni, Fe, Co, Cu(LMM)의 Auger 주요피크들이 약 775 eV 부근에서 중첩이 되어 있으므로 인해 각 피크 등의 위치를 정량적으로 분석하기는 어렵다. 그러나, 산소원자에 대한 Auger 피크는 일정깊이에서 이상적으로 0에 가까이 감을 알 수 있다. 이 결과로부터 스핀밸브박막의 NiFe 자유층의 일부가 NiFeO<sub>x</sub> 층으로 바뀐 것을 알 수 있고, 이것이 전도전자의 스핀방향이 일정하게 유지되는 동안 산화된 자유층에서의 specular 효과를 일으키는 것으로 생각된다. Auger depth profiles로부터 자유층의 산화층 두께가 약 20 Å 정도인 것으로 추정되며, Co 층이 산화하였다는 증

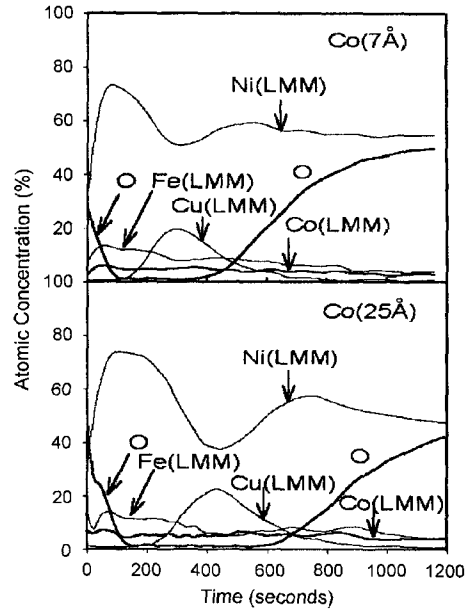


Fig. 4. Auger depth profiles of the NiO(600 Å)/NiFe(50 Å)/Co(x Å)/Cu(20 Å)/Co(x Å)/NiFe(70 Å) spin-valves after 3 months in the atmosphere, where x = 7 and 25.

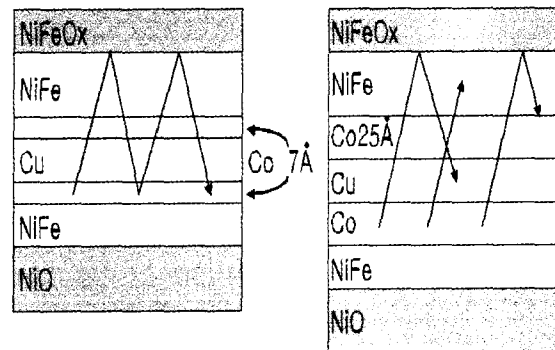


Fig. 5. Illustration of the mean free path of majority spin electrons in the spin valves inserted Co(7 Å) and Co(25 Å) layers.

거를 AES분석에서 찾아볼 수 없다. 따라서, Co/NiFe/NiFeO<sub>x</sub> 자유층의 형성에 의하여 specular 효과가 나타나고 이로 인해 자기저항비의 향상이 이루어졌다고 볼 수 있다.

Fig. 5는 산화된 NiFeO<sub>x</sub> 층을 갖는 스핀밸브박막에서 Co가 7 Å과 25 Å이 삽입되었을 때 전도전자의 평균자유경로에 대한 개요도를 나타낸 것이다. Co 층이 삽입된 스핀밸브박막에서 NiFeO<sub>x</sub> 층의 두께가 같을 때, Co 층의 두께가 7 Å일 때의 자기저항비는 Co 층의 두께가 25 Å

일 때보다 우수하게 나타나고 있으며 이는 Co가 얇게 삽입되었을 때 전도전자들의 계면산란효과가 더 크게 나타나는 것으로 생각되며, 평균자유경로를 증가시키는 계면 반사율의 증가로 specular 효과는 동일하게 증가하여 자기저항비의 향상이 이루어진 것으로 사료된다. 따라서 Co층의 두께가 증가할수록 자기저항비의 크기는 감소하며 이는 전도전자의 평균자유경로보다 자유층의 두께가 두꺼워져서 specular 효과의 관찰이 어렵다는 것을 보여준다. 또한 specular 효과를 관찰하기 위해서는 자유층과 고정층의 강자성물질의 두께가 최적인 상태를 유지해야 함을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구는 Glass/NiO(600 Å)/NiFe(50 Å)/Co(x Å)/Cu(20 Å)/Co(x Å)/NiFe(70 Å)인 시편을 제작하여 자연산화막을 형성하고 이를 통하여 specular 효과를 관찰하였다. 그 결과 약 80일 간의 산화시간을 통하여 Co가 7 Å 삽입된 시편에서 자기저항비는 4.9%에서 7.3%로 증가하였고, 교환결합력의 크기는 110 Oe에서 170 Oe로 증가하는 것을 확인하였다. 산화시간에 따라 표면층에 산화막이 형성되고 비저항이 감소함을 확인하였으며, 산화막에 의한 specular 효과로 자기저항비의 증가를 설명할 수 있었다. 형성된 산화막은 Auger depth profiles로부터 두께가 20 Å 정도인 것으로 추정되며 Co/NiFe/NiFeO<sub>x</sub> 층이 형성되었을 것으로 사료된다. 또한 삽입된 Co의 두께가 증가할수록 전도전자의 평균자유경로보다 자유층의 두께가

두꺼워져서 specular 효과는 감소하는 것으로 분석하였다

#### 감사의 글

본 논문은 2001년도 한국학술진흥재단 협동과제(KRF-99-042-E00106) 연구비의 일부지원으로 이루어졌음.

#### 참 고 문 헌

- [1] B. A. Gurney, V. S. Speriosu, J. P. Nozieres, H. Lefakis D. R. Wilhoit and O. U. Need, Phys. Rev. Lett. **71** 4023(1993).
- [2] Y. Sugita, Y. Kawawake, N. Satomi and H. Sakakima Jpn. J. of Appl. Phys. **37**, 5984(1998).
- [3] J. M. Slaughter, E. Y. Chen and S. Tehrani, J. Appl. Phys **85**, 4451(1999).
- [4] W. F. Egelhoff, Jr. P. J. Chen, C. J. Powell, M. D. Stiles R. D. McMichael, J. H. Judy, K. Takano, A. E Berkowitz and J. M. Daughton, IEEE Trans. on Magn **33**, 3580(1997).
- [5] W. F. Egelhoff, Jr. P. J. Chen, C. J. Powell, D. Parks G. Serpa, R. D. McMichael, D. Martien and A. E Berkowitz, J. Vac. Sci. Tech. **B17**, 1702(1999).
- [6] W. E. Bailey, C. Fery, K. Yamada and S. X. Wang, J Appl. Phys. **85**, 7345(1999).
- [7] H. J. M. Swagten, G. J. Srijkers, R. H. J. N. Bitter, W. J. M. de Jonge and J. C. S. Kools, Phys. Rev. **B53**, 9108(1996).
- [8] H. J. M. Swagten, G. J. Srijkers, R. H. J. N. Bitter, W. J. M. de Jonge and J. C. S. Kools, IEEE Trans. on Magn. **34**, 948(1998).
- [9] H. Sakakima, M. Satomi and Y. Kawawake, J. Magn. Magn. Mat. **210**, 20(2000).

## Giant Magnetoresistance Properties of NiO Spin Valves with Naturally Oxidized Free Layer

**Jong-Kee Kim, Ho-Wan Joo and Ky-Am Lee**

*Department of Physics, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea*

**Do-Guwn Hwang, Sang-Suk Lee and Dal-Ho Park**

*Department of Computer and Electronic Physics, Sangji University, Wonju 220-702, Korea*

(Received 16 April 2001, in final form 5 June 2001)

The effect of specular electron scattering on natural oxidation of free layer in NiO spin valves have been investigated. The magnetoresistance (MR) ratio and the exchange biasing field ( $H_{ex}$ ) of NiO(600 Å)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(50 Å)/Co(7 Å)/Cu(20 Å)/Co(7 Å)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(70 Å) spin valves were increased from 4.9 % to 7.3 %, and 110 Oe to 170 Oe after natural oxidation in the atmosphere for 80 days, respectively. The sheet resistivity  $\rho$  decreased from 28  $\mu\Omega\text{m}$  to 17  $\mu\Omega\text{m}$ , but  $\Delta\rho$  did not almost change after the oxidation. The spin valves enhanced by the specular electron scattering in the naturally oxidized Co/NiFe/NiFeO<sub>x</sub> free layer were confirmed from the depth profiles using Auger electron spectroscopy.