

알루미늄 산화물 절연막에 하프늄의 첨가가 자기터널접합의 특성에 미치는 영향

임우창* · 배지영 · 이택동

재료공학과, 한국과학기술원, 대전 유성구 구성동 373-1

박병국

SMI, MESA+ Institute, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands

(2003년 10월 21일 받음, 2004년 2월 5일 최종수정본 받음)

알루미늄 산화물 절연막에 하프늄의 첨가가 미치는 영향에 관해서 연구하였다. 하프늄을 첨가할 경우 자기저항이 증가하고 자기저항의 온도의존도와 바이어스 전압의존도가 감소함을 관찰하였다. 이는 하프늄의 첨가가 알루미늄 산화물의 결합의 강도를 유발하기 때문이라 판단된다. 하프늄의 첨가된 알루미늄 산화물의 미세구조를 분석한 결과 하프늄이 알루미늄과 혼합됨이 관찰되었다. 알루미늄과 하프늄의 혼합 금속을 절연막 형성을 위한 금속으로 사용한 결과 하프늄의 첨가된 알루미늄과 동일한 결과를 얻었다. 이로부터 하프늄이 알루미늄과 혼합하면서 절연막 내의 결합을 감소시키고 그에 따른 자기저항의 증가와 자기저항의 온도의존도와 바이어스 전압의존도를 감소시키는 결과를 가져온 것으로 판단된다.

주제어 : 자기터널접합, 터널 장벽, 하프늄, 자기저항, 하프늄-알루미늄 산화물

I. 서 론

최근 비휘발성 자기메모리나 고밀도자기기록용 헤드용 소자로 사용을 목표로 자기터널접합에 대한 관심이 고조되고 있다. 자기터널접합은 기본적으로 두 층의 강자성체와 그 사이의 절연층으로 구성되어 있다. 절연층을 통과하는 터널링 현상이 자기터널접합의 주요 기구이기 때문에 약 1-2 nm의 두께를 가진 절연층을 어떻게 형성하느냐가 터널접합의 제조에 가장 중요한 단계이다[1].

저자의 이전의 연구에서 알루미늄 산화층의 중앙에 하프늄을 첨가하여 터널접합의 전기적 특성에 미치는 영향에 대해서 발표하였다[2]. 하프늄 산화물은 높은 생성열을 가지기 때문에 산화물의 안정제 역할이나 절연층 내부의 결합을 감소시킬 것이라는 목적으로 연구하였다. 하프늄을 첨가한 절연막(I, 알루미늄-하프늄 혼합물과의 구별을 위해서 inserted의 약자인 I로 표시함)을 가진 접합은 증착 직후에는 하프늄 첨가하지 않은 기존의 접합과 비슷한 자기저항비를 보였으나 300 oC 열처리 후에는 자기저항비가 알루미늄 산화물을 가진 접합보다 상당히 향상됨을 보이고, 그뿐 아니라 감소된 자기저항의 온도의존도와 바이어스 전압의존도를 보였다. 이는 하프늄의 첨가가 절연 장벽내의 결합의 농도를 낮추기 때문으로 판단 되었다.

본 연구에서는 하프늄의 첨가가 알루미늄 산화물층에 어떤 영향을 주어 절연 장벽의 결합 농도를 낮추는지에 대해서 연구

하였다. 먼저 하프늄이 첨가된 알루미늄 산화물(I)의 미세구조를 연구하여 이를 알루미늄 산화물, 하프늄 산화물과 비교하였다. 또한 하프늄 칩을 이용하여 알루미늄과 하프늄 합금 타겟을 제조하여 이를 절연층 형성을 위한 금속으로 사용하였다. 이 혼합 금속의 산화물(M, mixed의 약자인 M으로 혼합 금속의 산화물을 표시함)을 절연층으로 가진 터널접합을 제조하고 그 특성을 하프늄을 첨가한 알루미늄 절연층(I)을 가진 터널접합과 비교하였다.

II. 실험 방법

Hf(5 nm)/NiFe(8 nm)/IrMn(20 nm)/CoFe(4 nm)/tunnel barrier/CoFe(3 nm)/NiFe(15 nm)/Hf(5 nm)의 구조를 가진 자기 터널 접합을 마그네트론 스파터링을 이용하여 증착하였다. 스파터링 시스템의 기본 압력은 3×10^{-7} Torr 이하를 유지하였으며 스파터링 조건은 증착 압력 3 mTorr, 증착 전력은 DC 20-50 W으로 증착 속도를 0.1-0.3 nm/s으로 유지하였다. 절연막의 형성은 금속을 약 1.4 nm 증착한 후에 이를 오존이 포함된 산소 가스에 노출시켜서 산화하였다[3]. 절연막을 위한 금속은 알루미늄(1.4 nm), 알루미늄 (0.6 nm)/하프늄(0.2 nm)/알루미늄 (0.6 nm) 다층막(하프늄이 첨가된 알루미늄 산화물(I)), 알루미늄-하프늄 혼합금속(1.4 nm)을 사용하였다. 알루미늄-하프늄 혼합 금속(M)은 하프늄 칩을 알루미늄 타겟에 첨가하여 제조하였으며 그 성분비는 EDX를 통해서 분석하였다. 터널 접합은 진공 상태에서 250-350 °C의 온도 범위에서 약 50분간 실시하였으며, 열처리 시에 자화 용이 방향으로 약 1 KOe의 자장

*Tel: (042) 869-3336, E-mail: wclim@kaist.ac.kr

을 인가하였다. 전기적 특성은 4 probe 방법을 사용하였으며 자기저항은 상온에서 30 K까지 온도를 변화하면서 측정하였고 전류-전압 특성과 인가 전압의존도 측정은 전압을 5-800 mV로 변화하면서 실시하였다. 미세구조 분석을 위해서 Jeol사의 투과 전자 현미경을 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 알루미늄 산화물과 하프늄을 첨가한 알루미늄 산화물(I)을 절연막으로 가진 터널 접합의 자기저항비를 열처리 온도에 따라 보여주고 있다. 하프늄은 산화시키기 전에 알루미늄 금속의 중간에 첨가되었으며 그 두께는 0.2 nm이었다. 증착 직후의 자기저항비는 두 시편이 거의 비슷하게 22%를 보였고 자기저항비는 열처리 온도에 따라 증가하다가 300 °C 이상의 열처리 온도에서는 급격히 감소하는 것을 보였다. 알루미늄 산화물을 가진 접합의 경우 최대 자기저항비가 평균 26.5 %인데 반해서 하프늄을 첨가한 산화물(I)을 가진 접합은 35 %의 최대 자기저항비를 보였다. 그림 1(b)는 각 산화물의 절연 장벽 인자를 열처리 온도 따라 보여주고 있다. 하프늄

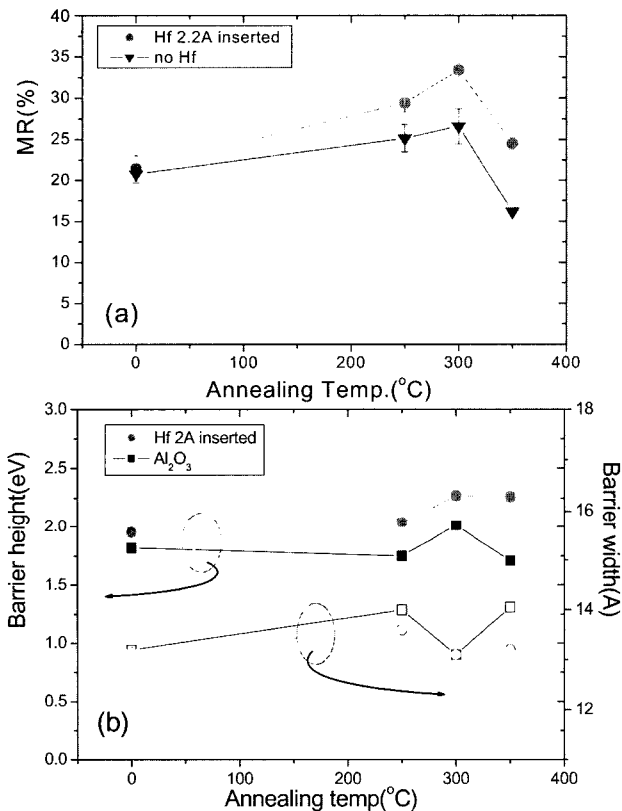


Fig. 1. TMR ratio (a) and effective barrier height and barrier width(b) as a function of annealing temperature in magnetic tunnel junction with Al₂O₃ barrier(square) and Al(0.6)-Hf(0.2)-Al(0.6) oxide barrier(circle) in Hf(5)/NiFe(8)/IrMn(20)/CoFe(4)/barrier/CoFe(3)/ NiFe(15)/Hf(5), in nm.

을 첨가한 산화물(I)의 경우 절연 장벽의 높이가 알루미늄 산화물 보다 약 0.2 eV 높은 것을 나타내고 있다. 또한 자기저항이 급격히 감소하는 350 °C 이상의 열처리 온도에서도 절연 장벽의 인자는 변하지 않는 것을 보여주고 있다. 이에 반해서 알루미늄 산화물의 경우 350 °C의 열처리에서는 절연 장벽의 인자가 급격히 변화하고 있다. 이러한 결과는 하프늄을 알루미늄층 중간에 삽입하였을 경우 절연 장벽의 열적 안정성이 증가하는 하는 것으로 추정할 수 있게 한다. 하지만 이것이 자기저항의 열적안정성 향상의 결과로 나타나진 않았다. 이렇게 절연막이 열적으로 안정함에도 불구하고 자기저항비가 고온에서 감소하는 것은 반강자성층으로 사용한 이리듐 망간층의 망간의 확산이 자기저항비를 감소시키는 것으로 판단된다[4].

그림 2는 알루미늄과 하프늄이 첨가된 알루미늄 산화물(I)을 절연막으로 가진 자기터널접합에서 자기저항의 온도의존

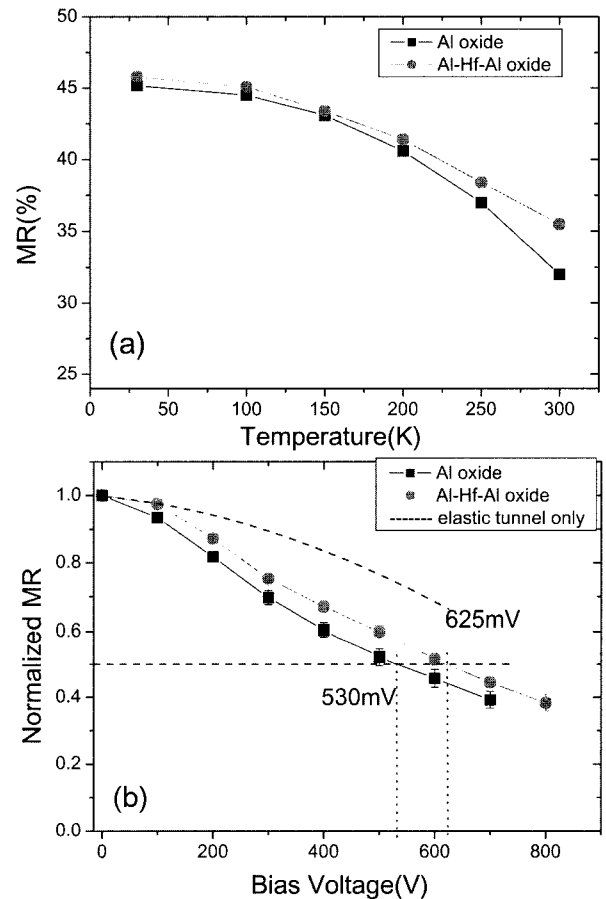


Fig. 2. Temperature dependence (a) Bias voltage dependence (b) of the TMR for junctions with different barrier: Al oxide barrier(square) and Al-Hf-Al oxide barrier(circle) after 300 °C annealing. The voltage V_{1/2}, at which the TMR is reduced by 50%, is around 625 mV for junctions with Hf inserted oxide and 530 mV for junctions with Al oxide.

도 (a)와 바이어스 전압의존도 (b)를 보여주고 있다. 위의 실험은 각 시편을 300 °C에서 열처리한 후에 측정하였다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이 시편을 상온에서부터 온도를 낮추면 자기저항의 값이 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 알루미늄 산화물 절연막의 접합의 경우는 상온에서 30 K로 온도가 변할 때 자기저항은 31 %에서 45 %로 증가하였고 하프늄 첨가된 산화물(II) 절연막을 가진 접합의 경우는 36 %에서 45.5 %로 증가하였다. 저항값 역시 온도 감소에 따라 증가하였는데 하프늄을 첨가한 시편의 증가율이 더 작았다. C.H. Shang[5]이 제한한 모델에 의하면 터널 접합에서 컨덕턴스의 온도의존도는 스핀 의존요인과 스핀과 무관한 요인으로 나눌수 있다. 이 모델에서 컨덕턴스는 다음과 같이 표현되어 진다.

$$G(\theta) = G_T(1 + P_1 P_2 \cos \theta) + G_{ST} \quad (1)$$

여기에서 θ 는 두 자성체의 자화방향의 사이각, P 는 자성체의 스핀 정렬도(polarization), G_T 는 터널 접합의 탄성 컨덕턴스, G_{ST} 는 스핀에 무관하게 컨덕턴스에 기여하는 인자이다. 이 G_{ST} 는 절연층내의 결함을 통한 다단계 터널링이 그 원인으로 설명되고 있다. 위 식에서 P , G_T , G_{ST} 모두 온도 의존도를 갖는데, P 는 $P_0(1 - \alpha T^{3/2})$ 의 함수로 온도 증가에 따라 감소하는 인자로 자성체의 큐리온도와 자성체와 절연체의 계면의 완성도에 의존하게 된다. G_T 는 온도변화에 인한 Fermi-Dirac 분포함수의 변화가 터널링에 영향을 주는 인자로 절연층의 절연 장벽의 성질에 의존한다. 하지만 전체 터널링 전류에 미치는 영향을 매우 작아 무시할 수 있다. G_{ST} 는 전자의 스핀 정보와 무관하게 영향을 미치는 인자로 절연층 내의 결함을 통한 전자의 hopping에 의한 다단계 터널링이 원인으로 절연층의 완성도에 의존하게 된다. 이 G_{ST} 는 온도에 매우 민감한 인자로 T^γ 의 함수에 비례하고 여기의 γ 는 절연층의 결함 농도에 직접 관련이 있다. 터널접합에서 측정온도를 낮추면 자기저항비가 증가하게 되는데 이는 P 가 P_0 에 가까워지면서 증가하는 것과 G_{ST} 의 감소에 의해서 전체 전류에서 스핀 의존 터널링의 양이 증가하면서 증가하는 것으로 설명할 수 있다. 그림 2(a)에서 보면 저온(30K)에서는 두가지의 절연층이 거의 같은 자기저항을 보여주고 있다. 이는 두 터널 접합이 같은 자성체를 사용하였기 때문에 같은 전자 정렬도(P)를 가지기 때문으로 설명할 수 있다. 하지만 온도가 증가함에 따라 자기저항의 값이 차이가 나기 시작하였고 상온에서는 5% 이상 차이를 보여주고 있다. 이 온도의존도의 차이는 절연층내의 결함의 정도에 기인하며 절연층내의 결함 농도가 크면 스핀과 무관한 터널링이 온도 증가에 따라 증가해서 자기저항의 감소의 결과를 가져올 수 있다. 하프늄을 첨가한 절연막(II)의 경우 알루미늄 산화물보다 온도의존도가 작았으며 이는 하프늄의 첨가가 절연막의 결함의 감소를 가져온 것으로 판

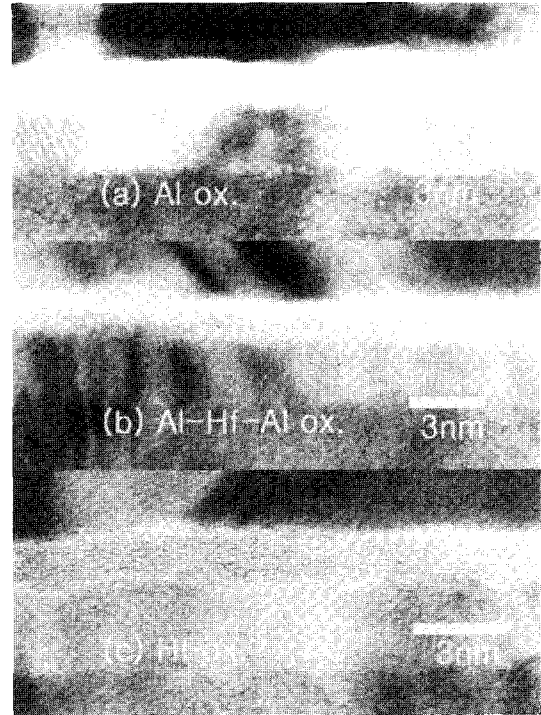


Fig. 3. High resolution TEM images of junctions different barriers : Al oxide (a), Al-Hf-Al oxide (b), and Hf oxide (c).

단된다.

접합에 인가되는 전압이 증가함에 따라 자기저항의 값은 점차 감소하는데 이를 바이어스 전압의존도라고 하고 자기저항이 반으로 감소하는 값($V_{1/2}$)으로 그 정도를 표시한다. 그림 3(b)에서 보여주듯이 하프늄이 첨가된 절연막(II)의 경우는 $V_{1/2}$ 가 625 mV이고 알루미늄의 경우는 530 mV이다. 하프늄을 첨가할 경우 바이어스 전압 의존도가 감소하게 된다. 이 바이어스 의존도 역시 절연막 내의 결함의 농도와 밀접하게 영향을 받기 때문에[6] 바이어스 의존도의 감소도 절연막내의 결함의 감소로 설명될 수 있다.

하프늄의 첨가가 어떻게 절연막의 결함을 감소하는 역할을 하는지에 대해서 연구하기 위해서 하프늄 첨가된 알루미늄 산화물(II)의 미세구조를 투과 전자 현미경을 통해서 관찰하였고 이를 알루미늄 산화물과 하프늄 산화물과 비교하였다. 그림 3은 자기 터널 접합의 미세구조를 나타내는데 각각 알루미늄 산화물 (a), 하프늄이 첨가된 알루미늄 산화물(II) (b) 그리고 하프늄 산화물 (c)을 보여주고 있다. 비록 제한된 범위의 미세구조를 보여주고 있지만 세가지의 절연막이 모두 균일하게 형성됨을 알 수 있다. 알루미늄 산화물의 경우 절연층이 가장 밝게 보이고 하프늄 산화물의 경우 가장 어둡게 보이는데 이는 알루미늄과 하프늄이 원자량이 다르기 때문에 가벼운 알루미늄이 전자를 더 잘 투과 시키기 때문에 명도의 차이가 있는 것으로 판단된다. 이에 반해 하프늄을 첨가한 알루미늄

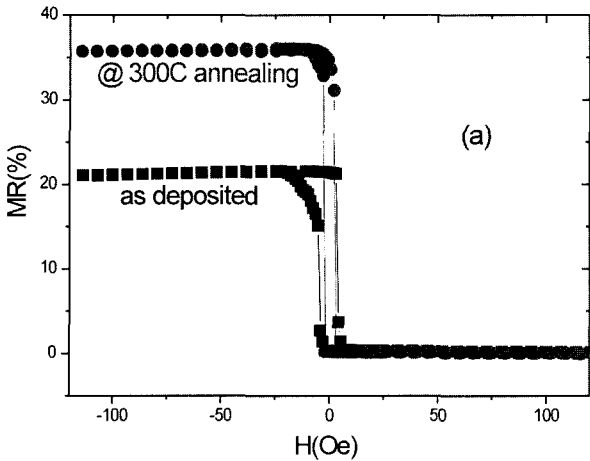


Fig. 4. TMR curve for junction with Al Hf oxide barrier. The TMR ratio is 22% for as-deposited and 36% after annealing at 300 °C.

산화물(I)의 경우에는 하프늄을 알루미늄의 중앙위치에 증착했음에도 불구하고 하프늄의 확실한 위치가 전자현미경 사진에서는 보이지 않는다. 다만 절연막의 경계부분에는 밝은 부분이 있고 중앙부분에는 약간 어두운 부분이 비교적 고르게 분포하는 것을 보여주고 있다. 전자현미경으로 미세구조를 관찰한 결과 하프늄이 알루미늄과 증착시에 또는 산화시에 고르게 혼합되는 것으로 판단된다. 하프늄이 알루미늄과 혼합이 알루미늄내에 있는 가능한 결합의 감소를 유발하는 것으로 판단된다. 미세구조의 관찰을 통해서 알 수 있었던 또 하나의 현상은 하프늄의 경우 산화시에 약 60%의 부피의 증가를 동반한다. 보통 알루미늄의 경우는 약 27%의 부피 증가가 발생한다. 이러한 부피의 변화는 금속의 밀도가 산화물의 밀도보다 높기 때문에 산화물이 형성되면서 부피의 증가를 유발하게 된다. 알루미늄 사이에 첨가한 하프늄의 경우도 알루미늄보다 큰 부피의 변화를 유발하게 되고 이 부피의 팽창이 결합 감소의 원인 중 하나일 것이라 판단된다. 하지만 전체 절연막의 두께가 2 nm 이하이고 첨가한 하프늄의 양이 매우 적기 때문에 정확한 분석을 위해서는 더 많은 노력과 분석 기술의 발달이 필요할 것으로 판단된다.

그림 4(a)는 하프늄과 알루미늄의 혼합물(M)을 산화시켜 절연막을 형성한 자기 터널 접합의 자기저항비를 보여주고 있다. 하프늄과 알루미늄의 혼합 금속은 하프늄 칩을 알루미늄 타겟에 첨가하여 제조하였다. 하프늄과 알루미늄의 혼합비는 50:50 at%로 약 1.4 nm 증착한 후 위의 시편들과 동일한 산화방법으로 산화 시켰다. 자기저항의 비는 증착 직후 약 22%이고 300 °C 열처리 후에는 약 36%을 보여주고 있다. 이러한 결과는 하프늄을 첨가시킨 산화물(I)의 결과와 비슷한 경향을 보이고 있다. 그림 4(b)는 알루미늄 내의 하프늄 함량에 따른 자기저항비를 나타내고 있다. 그림에서 열린 사각형은

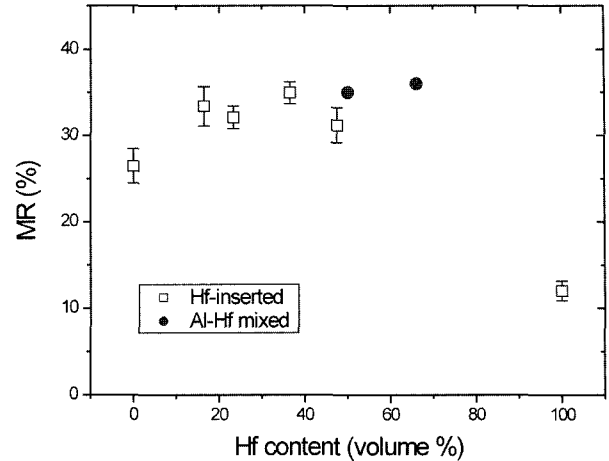


Fig. 5. TMR ratios with Hf portion in junctions with the Hf inserted barrier (open square) and Al-Hf mixed barrier (solid circle)

알루미늄 사이에 하프늄을 첨가해서 만든 절연층(I), 닫힌 원은 알루미늄과 산화물을 혼합하여 만든 혼합 산화물(M)을 가진 터널 접합의 하프늄의 함량에 따른 자기저항비를 나타내고 있다. 먼저 하프늄을 첨가시킨 산화물(I)의 경우를 보면 하프늄의 함량이 약 10%에서 50%로 변화함에 따라 약간의 차이는 있지만 모두 알루미늄 산화물을 가진 터널 접합보다 높은 자기저항비를 보여주고 있다. 이것은 알루미늄 사이에 하프늄을 첨가 했을 경우 하프늄의 함량 보다는 하프늄의 존재 여부가 자기저항의 향상에 영향을 미친다는 것을 보여주고 있다. 다음으로 알루미늄과 하프늄의 혼합 산화물(M)의 경우 하프늄의 함량이 50%, 65%일 경우 약 35%의 자기저항비를 보여주고 있으며 이 값은 하프늄을 첨가시킨 산화물(I)의 값과 거의 일치함을 보여주고 있다. 앞의 미세구조의 사진과 더불어 이러한 결과부터 하프늄을 알루미늄에 첨가했을 경우 하프늄이 알루미늄과 혼합되는 것으로 판단되며 이 혼합이 절연층내의 결합의 감소를 유발하고, 자기 저항의 증가와 온도, 바이어스 전압 의존도의 감소의 결과를 가져오는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

자기 터널 접합의 절연막인 알루미늄 산화물에 하프늄의 첨가가 자기 터널 접합의 특성에 어떠한 영향을 주는지 연구하였다. 하프늄을 첨가할 경우 알루미늄 산화물(I) 절연막의 결합을 감소하여 자기저항이 증가하고 자기저항의 온도의존도와 바이어스 전압의존도의 감소를 유발하였다. 하프늄을 첨가할 경우 알루미늄과 비교적 고르게 혼합되는 것을 미세 구조 분석으로 관찰하였고 알루미늄과 하프늄의 혼합금속을 산화시켜 제조한 절연막(M)을 가진 터널접합의 자기저항비가 하

프늄을 첨가한 알루미늄 산화물(T) 접합의 값과 일치하였다. 이러한 결과로부터 하프늄을 알루미늄에 첨가하면 알루미늄과 혼합하여 가능한 결함을 감소시킴으로 자기저항의 증가와 온도의존도와 바이어스 전압의존도를 감소시키는 결과를 가져올 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 한국과학재단의 해외 Post-doc. 연수지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] J. S. Moodera, E. F. Gallagher, K. Robinson, J. Nowak, Appl. Phys. Lett., **70**, 3050(1997).
- [2] B. G. Park and T. D. Lee, Appl. Phys. Lett. **81**, 2214 (2002).
- [3] B. G. Park and T. D. Lee, J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, 926(2001).
- [4] Z. Zhang, S. Cardoso, P. P. Freitas, P. Wei, N. Barradas, and J. C. Soares, Appl. Phys. Lett. **78**(19), 2911(2001).
- [5] C. H. Shang, J. Nowak, R. Jansen and J. S. Moodera, Phys. Rev. B, **58**(6), R2917(1998).
- [6] J. Zhang and R. M. White, J. Appl. Phys. **83**(11), 6512 (1998)

Effect of Insertion of Hf layer in Al oxide tunnel barrier on the properties of magnetic tunnel junctions

W. C. Lim*, J. Y. Bae and T. D. Lee

Materials Science and Engineering, KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-701, Korea

B. G. Park

SMI, MESA+ Institute, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands

(Received 21 October 2003, in final form 15 February 2004)

We have investigated the effect of Hf insertion in the Al oxide tunnel barrier on the properties of magnetic tunnel junctions (MTJs). MTJs with Hf inserted barrier show the higher tunnel magnetoresistance (TMR) ratio and less temperature and bias voltage dependence of TMR than MTJs with a conventional Al₂O₃ barrier. The enhancement of TMR ratio and the reduction of the temperature and bias voltage dependence might be due to the reduction of defects in the barrier. Al-Hf oxide was formed by depositing Al and Hf simultaneously, and oxidizing the compound films. The TMR ratio of 36% was almost the same value as that with Hf inserted barrier. This implies that the inserted Hf layers mixed with Al layers during deposition or oxidation, and they might form Al Hf oxide barriers. This compound Al Hf oxide formation may be responsible to reduction of defect concentration which enhanced the TMR ratio and reduced temperature and bias-voltage dependence.

Keywords : magnetic tunnel junction, magnetoresistance, tunnel barrier, Hf layer, Al-Hf layer