

삼원계 산화 절연층을 가진 자기터널접합의 자기·구조적 특성에 관한 연구

박성민 · 이성래*

고려대학교 공과대학 신소재공학부, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지, 136-713

(2005년 8월 2일 받음, 2005년 8월 12일 최종수정본 받음)

Al에 Zr과 Nb 또는 Zr과 Ti을 첨가한 삼원계 산화층을 절연층으로 사용한 자기터널접합(Magnetic Tunnel Junction, MTJ)에서, 각 원소의 비율에 따른 자기적 특성과 절연층의 미세구조 특성을 연구하였다. $(\text{ZrNb})_{0.1}\text{Al}_{0.9}$ 및 $(\text{ZrTi})_{0.1}\text{Al}_{0.9}$ 삼원계 산화 절연층을 가진 자기터널접합의 자기저항비는 Nb, 또는 Ti과 Zr의 첨가 비율이 1:1에 가까워질수록 낮아졌으며, Zr과 비교해 Nb 또는 Ti의 첨가량이 많아질수록 자기터널접합의 저항이 감소하였다. 이는 ZrNbAl, ZrTiAl 삼원계 합금 박막은 비정질인 ZrAl 이원계 합금박막과는 달리 다결정체로서 불균일한 산화 절연층을 형성하여 자기저항 및 전기적 특성을 감소시키는 역할을 하기 때문이다. 그러나 삼원계 산화 절연층의 경우 이원계 경우보다 낮은 터널 저항을 특성을 나타내었으며 이는 Nb 또는 Ti이 밴드갭 내에 국부적 에너지 준위를 만들어 에너지 장벽이 감소된 효과로 추측된다.

주제어 : 자기터널접합, 터널링자기저항, 삼원계 절연층

I. 서 론

터널링자기저항(Tunneling Magnetoresistance, TMR)은 처음 Julliere에 의해 Fe-GeO_x-Co 터널접합구조에서 발견되었고[1], 1995년 Moodera에 의해 상온에서 18%의 높은 자기 저항비가 재현되어 발표되었다[2]. 이후 비휘발성 메모리인 MRAM(Magnetoresistive Random Access Memory) 및 정보저장기기의 재생용 자기헤드 기술에 응용하기 위하여 현재 많은 연구가 진행되고 있다[3]. 정보저장기기의 재생용 자기헤드에 응용하기 위해서는 낮은 저항과 전압의존도를 가지고 있어야 한다. 특히 소자의 면적×저항 값이 10~10² Ωμm² 정도로 낮아야 한다. 높은 저항은 큰 shot noise를 발생시키고 signal-to-noise ratio를 감소시킨다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 많은 연구들이 진행되었다.

기존의 플라즈마 산화법 대신 자연산화법이나 UV 산화법 등의 터널배리어 제조방법을 제안하거나 절연층의 두께를 줄여 1.0 nm 이하의 얇은 절연층을 만들어 저항을 줄이는 연구들이 진행되고 있으며, 그 중에서도 기존 Al 산화 절연층을 개선하여 우수한 특성을 가지는 새로운 절연층을 얻기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 2002년에 Freitas는 Al을 증착 후 Zr을 그 위에 증착시켜 산화시키는 방법으로 높은 MR과 낮은 저항을 얻었으며[4], 본 연구실에서는 2003년에 AlZr 합금박막을 증착시킨 후 산화시켜 절연층을 형성함으로써 낮은 전압의존도와 높은 자기저항비를 가진 우수한 자기터널접합을 제작하였다[5]. 또한 최근에는 TiO₂를 절연층으로 이용

하여 저온에서 LaSrMnO(LSMO)와 Co층을 강자성체층으로 사용하여 높은 자기저항비를 얻었다. 이 경우 SrTiO₃ 위에 박막을 증착하여 TiO₂의 결정성장성과 자기터널접합의 자기 저항비를 측정하였다[6, 7]. 또한 Al에 Boron을 첨가하여 비정질의 절연층을 제작하여, 높은 자기저항비를 갖는 자기터널 접합을 제작하였다[8]. 이와 같은 최근의 연구들은 높은 자기 저항비와 낮은 저항 또한 낮은 전압의존도를 구현하는데 그 목적이 있다. 높은 자기저항비와 접합 소자의 저항제어를 위해 본 연구에서는 기존의 우수한 특성을 가졌던 ZrAl 합금박막산화층 대신 ZrNbAl, ZrTiAl의 삼원계 합금산화절연층을 증착하여 각 원소의 비율에 따른 자기터널접합의 자기저항비를 관찰하고, 삼원계 절연층의 구조적 성질 및 계면의 상태를 파악하였다. 그리고 소자의 저항 및 전압의존성을 관찰하여 기존의 ZrAl 합금 산화절연층을 가진 자기터널접합과 특성을 비교 분석하였다.

II. 실험 방법

2.1. 시편제작

자기터널접합 소자는 4 타깃 DC & RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 200 nm 열산화막이 있는 Si(100) 기판 위에 제작하였다. 시편 제작 전 진공도는 5×10⁻⁷ Torr를 유지하였다. 시편의 자기터널접합구조는 Si/SiO₂/Ta 5/Co₉₀Fe₁₀ 3/IrMn 7.5/Co₉₀Fe₁₀ 3/(Zr_{1-x}Nb_x)₁₀Al₉₀ 혹은 (Zr_{1-x}Ti_x)₁₀Al₉₀ 1.6+oxidation/Co₉₀Fe₁₀ 3/Ta 5(nm)로 하였고 3종류의 다른 금속 마스크를 이용하여 십자가 형태의 접합을 형성하였으며, 접합면적은 100×100 μm²로 하였다. 절연층 형성방법은 Nb

*Tel: (02-3290-3270), E-mail: kumetsrl@korea.ac.kr

과 Zr 조각 또는 Ti과 Zr 조각의 개수를 고정시킨 후 각 금속 조각의 비율을 변화시키며 Al target에 붙여 조성 별 합금박막층을 증착 한 후에 플라즈마 산화방법을 사용하여 산화시켰다. 박막증착 중 강자성체에 자화용이축을 주기 위하여 약 500 Oe의 자장을 인가하였다. 또한 각 시편은 5×10^{-6} Torr, 250°C에서 10분간 열처리를 실시하였다.

2.2. 자기저항 및 전기적 특성 측정 및 구조분석

Four point probe를 이용하여 전류-전압 곡선 등의 전기적 특성을 분석하였고, V_h (half voltage)과 V_b (breakdown voltage)를 측정하였다. 또한 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 조성에 따르는 미세구조를 분석하였고 원자현미경(AFM)으로 계면평활도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Zr과 Ti, Zr과 Nb의 조성비에 따른 ZrTiAl 및 ZrNbAl 산화층을 베리어로 하는 자기터널접합의 자기저항비의 변화를 보여준다. 이전 연구에서 Zr 10 at%-Al 합금박막이 균질한 비정질 단상을 형성하여 플라즈마 산화 시 균일하

고 치밀한 산화절연층을 형성하여 높은 자기저항비와 열적 전기적으로 매우 안정한 터널접합을 얻었다[5]. 그러나 터널 저항은 Al 산화층을 사용한 터널접합에 비하여 증가하였다. TiAl 또는 NbAl 산화층을 사용한 터널 접합의 저항은 ZrAlO 베리어를 사용한 것 보다 감소하였다[5]. 따라서 ZrAl 합금 박막에 Ti과 Nb을 첨가할 경우 ZrAlO 베리어를 사용한 자기터널접합의 자기저항 특성을 유지하면서, 저항이 감소할 것으로 기대하였다. 삼원계의 합금 형태로 절연층을 형성했을 때는 ZrAlO 보다 저항 감소 효과는 분명히 있었으나 (Fig. 2) 자기저항비가 감소되었다. 특히 두 물질(Zr과 Nb, 또는 Zr과 Ti)의 비율이 비슷해질수록 자기저항비가 낮아져 $(ZrTi)_{10}Al_{90}$ 과 $(ZrNb)_{10}Al_{90}$ 합금산화박막을 가진 자기터널접합소자의 경우 자기저항비가 각각 40%에서 35%와 25%로 감소하여 ZrAl 합금박막을 사용한 경우보다 자기저항 특성이 감소하였다.

Fig. 2는 두 삼원계 합금으로 이루어진 자기터널접합소자의 저항변화를 보여주고 있다. TiAl 합금박막과 NbAl 합금박막을 절연층으로 사용한 자기터널접합소자는 각각 70 Ω과 200 Ω으로 ZrAl(수 KΩ) 절연층 보다 10배 이상 낮은 저항을 나타냈다. Al에 Ti과 Nb의 첨가에 의한 AlO_x 의 저항감소

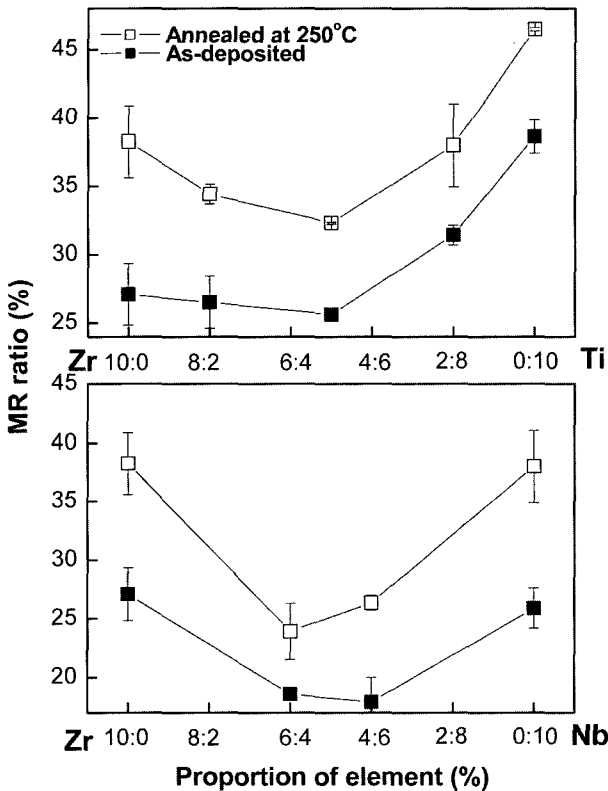


Fig. 1. TMR ratio variations of MTJ with the ternary-oxide barrier as a function of Zr/Ti and Zr/Nb ratio in the as-deposited and annealed state. Samples were annealed at 250°C for 10 min.

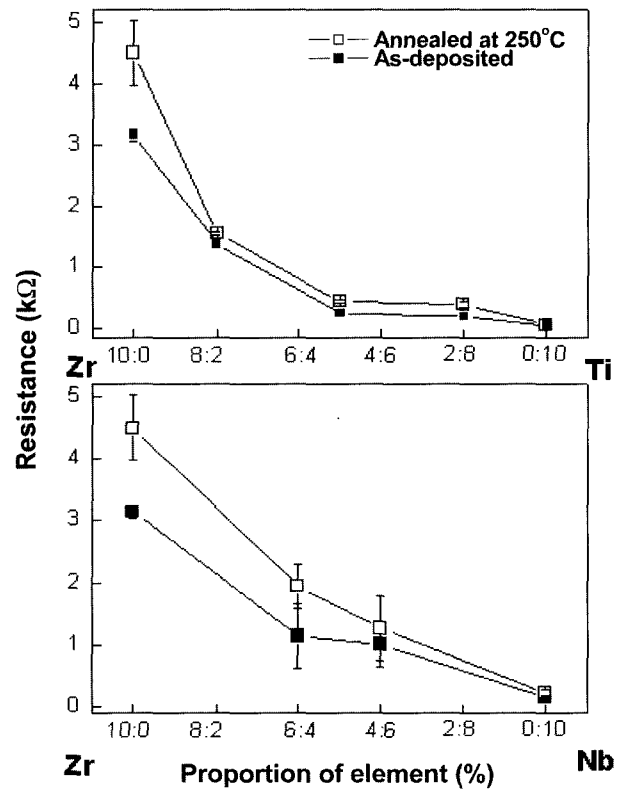


Fig. 2. Resistance variations of MTJ with the ternary-oxide barrier as a function of Zr/Ti and Zr/Nb ratio in the as-deposited and annealed state. Samples were annealed at 250°C for 10 min.

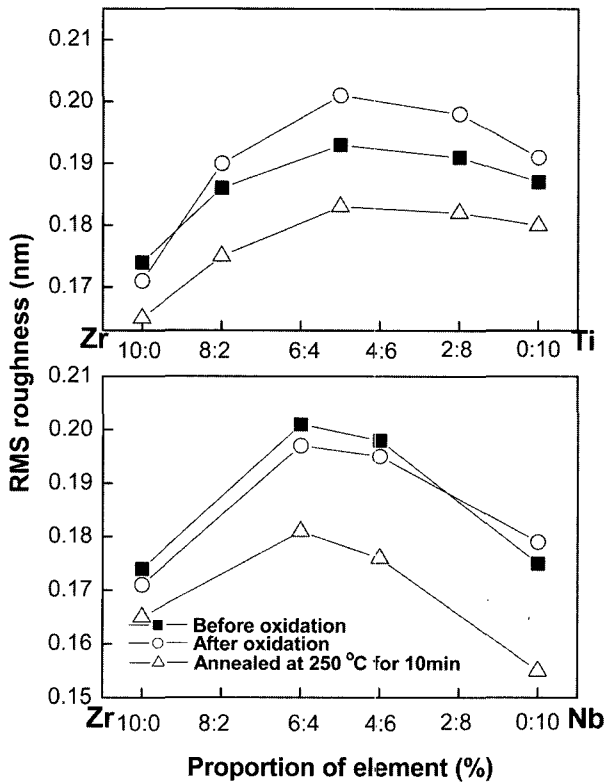


Fig. 3. RMS surface roughness of Al as a function of Zr/Ti and Zr/Nb ratio. Samples are in the as-deposited (before oxidation and after oxidation) and annealed state (after oxidation).

는 각 전이원소(Ti, Nb)에 의해 AlO_x 내의 밴드갭 내에 국소화된 에너지 준위 상태(localized state)가 형성되어 전자의 이동이 쉬워졌기 때문이다[9-11]. 삼원계 자기터널접합소자에

서는 Zr에 비해 첨가된 Ti와 Nb의 비율이 높을수록 저항이 감소되었다.

Fig. 3은 조성에 따르는 Al의 표면거칠기 측정결과이다. 표면거칠기는 비정질 AlZr 이원계 합금박막에 Nb이나 Ti 원소의 첨가 비율이 Zr과 비슷해질수록 계면거칠기가 증가하는 경향을 보이고 있다. 비정질 ZrAl 합금박막에 Nb이나 Ti 원소를 첨가하여 Zr을 대체할 경우 결정질이 형성되고 표면거칠기도 증가하게 되어 삼원계 절연층을 제작할 경우 불균질한 계면을 형성하여 오히려 절연층의 균질도가 감소하고, 결과적으로 자기저항비를 감소되는 효과가 나타나게 되었다.

Fig. 4는 삼원계 합금박막의 조성에 따르는 TEM 및 selected area diffraction(SAD) 형상을 보여준다. Fig. 4(a)는 Zr 7.98%, Nb 2.1%인 경우이다. 비정질이었던 ZrAl(9.89 at% Zr) 합금박막과는[5] 달리 결정화가 되어 있다. Zr과 Nb의 비가 5:5로 거의 같은 조성일 때[Fig. 4(b)] 가장 큰 입자 크기를 가져 가장 거친 계면을 형성하였다[Fig. 3]. Nb의 함량이 그 이상으로 증가하면 입자크기가 다시 작아지고 있다[Fig. 4(c)]. 따라서 조성에 따르는 합금박막의 미세구조의 변화와 계면거칠기의 변화와는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. Fig. 4(d)의 ZrTi-Al의 합금계의 경우도 마찬가지이다. Ti의 조성이 증가할수록 입자크기가 커졌으며 Fig. 4(e)의 Zr과 Ti의 비가 5:5일 경우 가장 큰 입자크기를 가졌으며, Ti의 함량이 그 이상 증가하면 입자 크기가 작아진다 [Fig. 4(f)].

Fig. 5는 자기터널접합소자의 전압의존도를 측정한 결과이다. 자기저항비의 경향과 같이 Nb과 Ti의 첨가량이 많아질수록 V_h 값이 감소하고 있다. Zr과 Ti의 비율이 5:5에서 V_h

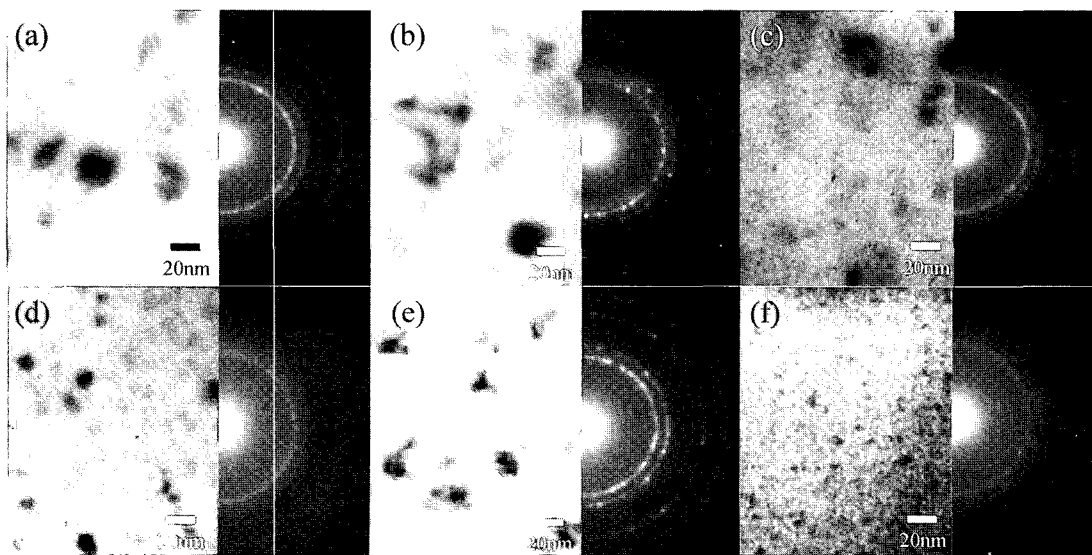


Fig. 4. TEM micrographs and SAD patterns of as-deposited ternary alloy films. (a) 7.98 at% Zr+2.1 at% Nb, (b) 5.32 at% Zr+5.2 at% Nb, (c) 1.9 at% Zr+7.62 at% Nb, (d) 7.81 at% Zr+2.11 at% Ti, (e) 5.12 at% Zr+5.3 at% Ti, and (f) 1.12 at% Zr+8.55 at% Ti.

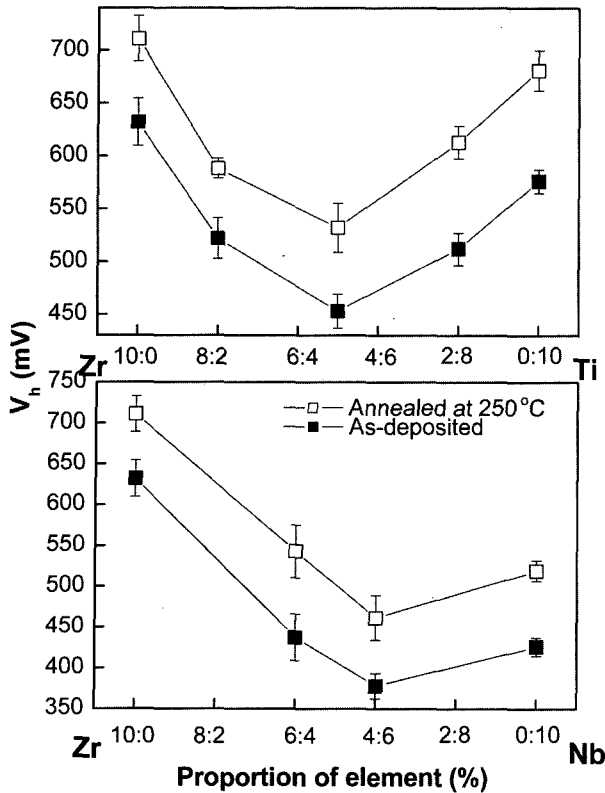


Fig. 5. Bias-voltage (V_b) changes of the MTJ of Zr and Ti, Zr and Nb proportion in the ternary-oxide barrier in the as-deposited and annealed state. Samples were annealed at 250°C for 10 min.

값이 최소 550 mV로 감소하였으며 Zr과 Nb의 경우에는 4 : 6의 비율에서 505 mV로 감소하였다. 절연층 내의 결함들은 자기저항비를 낮추고 스핀전도산란(spín flip scattering) 현상을 증가시켜, 소자의 전기적 안정성을 크게 감소시킨다.

ZrAl 내에 Ti나 Nb을 첨가하였을 때 국부적인 결정화가 진행되어 균일한 비정질의 형성을 방해하였다. 따라서 상대적으로 거친 계면 및 불균질한 산화층이 형성되어 자기저항비 및 전기적 안정성에 영향을 끼쳤다고 할 수 있다.

IV. 결 론

우수한 구조적 특성을 보였던 ZrAl 산화절연층에 Nb이나 Ti를 첨가하였을 때 미세구조 변화와 자기터널접합소자의 자

기적, 전기적 특성의 변화를 연구하였다. Nb이나 Ti의 첨가는 Zr의 비정질 형성을 방해하여 입자가 성장하게 되었으며, Zr과의 비율이 5 : 5일 경우가 가장 큰 입자크기를 갖게 되었다. 그 결과 계면이 거칠어지게 되었고 자기저항비 및 전기적 안정성이 감소하였다. 그러나 Ti이나 Nb의 양이 증가할수록 터널저항은 감소하였으며 이는 AlO의 밴드갭 내에 Ti 또는 Nb의 국소화된 에너지 준위 상태(localized state)가 형성되어 밴드갭의 감소 효과를 가져왔기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정 연구실 사업, 학술진흥재단(KRF-2004-005-C00068) 및 과학재단(R-01-2005-000-11188-0)의 지원에 의해 수행된 결과의 일부이며 연구비 지원에 사의를 표하는 바이다.

참고문헌

- [1] M. Julliere, Phys. Lett., **54A**, 225(1975).
- [2] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett., **74**, 3273(1995).
- [3] J.S. Moodera and L.R. Kinder, J. Appl. Phys., **79**, 4724(1996).
- [4] J. Wang and P.P. Freitas, J. Appl. Phys., **91**, 7463(2002).
- [5] S.-R. Lee, C.-M. Choi, and Y.K. Kim, Appl. Phys. Lett., **83**, 317(2003).
- [6] P. Rottlander, M. Hehn, O. Lenoble, and A. Schuhl, Appl. Phys. Lett., **78**, 3274(2001).
- [7] M. Bibes, M. Bowen, A. Barthélémy, A. Anane, K. Bouzehouane, C. Carrétéro, E. Jacquet, J.-P. Contour, and O. Durand, Appl. Phys. Lett., **82**, 3269(2003).
- [8] T. Dimopoulos, G. Gieres, S. Colis, J. Wecker, Y. Luo, and K. Samwer, Appl. Phys. Lett., **83**, 3338(2003).
- [9] M. Haverty, A. Kawamoto, K. Cho, and R. Dutton, Appl. Phys. Lett., **80**, 2669(2002).
- [10] R. Jung, J.-C. Lee, Y.-W. So, T.-W. Noh, S.-J. Oh, J.-C. Lee, and H.-J. Shin, Appl. Phys. Lett., **83**, 5226(2003).
- [11] J.-O. Song, S.-R. Lee, and H.-J. Shin, Appl. Phys. Lett., **86**, 252501(2005).

Magnetoresistance and Structural Properties of the Magnetic Tunnel Junction with Ternary Oxide Barrier

Sung-Min Park and Seong-Rae Lee*

Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

(Received 2 August 2005, in final form 12 August 2005)

We studied the microstructural evolution of ZrTM-Al (TM=Nb and Ti) alloy films, MR and electrical properties of the MTJ with ZrTM-AlO_x barrier as a function of Zr/TM ratio. We observed that the ternary-oxide barrier reduced the TMR ratio due mainly to the structural defects such as the surface roughness. The change in TMR ratio and V_h with Zr/TM ratio exactly corresponds to the systematic changes in the microstructural variation. Although the MTJ with ternary oxide reduced the TMR and the electrical stabilities, the junction resistances decreased as the Ti and Nb concentration increased due to the band-gap reduction caused by the formation of extra bands.

Key words : magnetic tunnel junction, tunneling magnetoresistance, ternary oxide barrier