

Fe/CeO₂/Fe₇₅Co₂₅ 터널접합의 자기저항효과

Magnetoresistance Effect of Fe/CeO₂/Fe₇₅Co₂₅ Tunnel Junctions

이창호*, 김익준**

(Chang-Ho Lee*, Ick-Jun Kim**)

Abstract

A series of Fe/CeO₂/Fe₇₅Co₂₅ tunnel junctions (Magnetic Tunnel Junction, MTJ) having CeO₂ barrier layers from 30 to 90Å in thickness were prepared by ion beam sputtering (IBS) method. In order to compare the properties of MTJs, Fe/Al oxide/Fe-Co tunnel junctions were also prepared. Some junctions with a CeO₂ barrier layer showed the ferromagnetic tunneling effect and the highest MR ratio at room temperature was 5%. The electric resistance of junctions with a CeO₂ barrier layer was higher than that of junctions with an Al oxide barrier. On the other hand, the interface analysis of the Fe/CeO₂ bilayer was conducted by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that CeO₂ was decomposed to Ce and O₂ during sputtering, and Fe was oxidized with these decomposed O₂ molecules. The reduction of both electric resistance and MR ratio may be associated with the decomposed Ce in the barrier layer.

Key Words : ferromagnetic tunnel junction, CeO₂, TMR, interface, XPS

1. 서론

1988년에 Baibich 등 [1] 에 의해 Fe/Cr계 자성 인공격자에서 거대자기저항 (Giant Magneto Resistance, GMR) 효과에 관한 보고가 있는 이후, 다양한 계의 GMR에 관한 연구가 진행되고 있다 [2-4]. 이들 중 두 개의 강자성층 사이에 얇은 절연층이 존재하는 강자성 터널접합 (Magnetic Tunnel Junction, MTJ)은 작은 자계에서 큰 자기 저항효과를 나타내고, 또한 최근에는 메모리 및 스

핀 디바이스 등에의 응용도 점진적으로 증가하는 추세이다.

MTJ에서 발생하는 자기저항 (Magnetoresistance, MR) 현상은 스핀에 의존한 터널전도에 의한 것으로서, 1973년에 Meservey 등 [5] 에 의해 초전도체/절연체/강자성체의 구조를 가지는 접합에서 처음으로 보고되었다. 그리고 1975년 Julliere [6] 에 의해 강자성체/절연체/강자성체의 구조를 가지는 MTJ에서 스핀의존 터널 MR 효과가 확인되었다. 이후, 많은 그룹에 의해 MTJ에 관해서 실험이 행해졌으나, 초창기의 대부분의 연구 결과 [7-13] 는 MR 현상이 극저온에서만 나타나고 MR 비는 극히 적은 값에 머물렀다. 이는 절연층을 포함한 다층막의 제조시에 발생하는 얇은 절연층의 불균일한 증착, 불순물의 존재에 의한 스핀 플립현상발생, 전기적인 단락, 접합계면에서의 자

* : 부경대학교 재료공학부

** : 한국전기연구원

(경남 창원시 성주동 28-1,

Fax : 055-280-1590

E-mail : ijkim@keri.re.kr)

2001년 4월 30일 접수, 2001년 6월 12일 1차심사완료

2001년 6월 19일 2차심사완료

성층 및 절연층간의 합금화와 같은 원인에 의한 것으로 생각되어진다. 그러나 최근에 와서 박막의 증착기술, 절연층 제조기술 등의 진보와 이론적 예측 [6, 7] 의 발달에 의해서 실온에서도 큰 MR 비를 나타내는 MTJ에 관한 보고 [14-16] 가 나타나게 되었다.

현재, MTJ 제작시 사용되고 있는 절연층의 제조방법은 다음과 같은 것들이 있다.

1. HfO₂와 같이 (Ar+O) 분위기 중에서 금속을 반응성 스퍼터링시키는 방법 [16] .
2. Al [8] , Ge [6] , Gd [11] 와 같은 금속을 증착시킨 후 자연산화시키는 방법.
3. Al과 같은 금속을 증착시킨 후 산소 glow discharge 하는 방법 [14, 15] .
4. MgO와 같은 절연체를 직접증착하는 방법 [9] .

상기의 각 방법 중, oxygen glow discharge하는 것과 반응성 스퍼터를 이용하는 것은 하부전극이 동시에 산화할 가능성이 크다. 또한 자연산화시키는 방법은 산화가 불균일해서 재현성이 나쁜 결점이 있다. 이것들에 비해 절연체를 직접 증착하는 방법은 하부전극이 일부 산화될 염려는 있으나, 접합부의 저항치를 제어할 수 있는 장점이 있다. 현재 MTJ의 제조에 있어서 절연체를 직접 증착하는 방법은 거의 보고되어 있지 않으며, 이 방법에 시도되었던 MgO의 경우는 전혀 MR 현상이 관찰되지 않았다. 한편 CeO₂는 생성열에너지가 -1088.7 kJ/mol로서 MTJ 제작시 일반적으로 많이 사용되고 있는 Al₂O₃의 -848.4 kJ/mol과 비교해서 열적으로 안정하며, 화학적 안정성도 우수한 것으로 알려져 있다 [17] .

본 연구에서는 새로운 절연층의 제조방법으로서 CeO₂의 직접 증착을 통해 MTJ를 제조하여 자기 저항과 전기저항을 조사하였고, 동일 이온 빔 스퍼터 (Ion Beam Sputter, IBS)로 자연산화방식에 의해 제조한 Al 절연층의 MTJ와 비교하였다. 또한 CeO₂ 절연층을 이용한 MTJ의 경우 XPS의 관찰을 통해 구조를 조사하였다.

2. 실험 방법

MTJ의 각 박막층의 제조에는 이온 빔 스퍼터를 이용하였다. 챔버내의 도달 진공도는 2×10^{-7} Torr 이하였고 스퍼터시의 진공도는 2×10^{-4} Torr를 유지하였다. 증착시의 빔 전류, 전압은 각각 30

mA, 1000 V로 고정하였다. 기판은 슬라이드 유리를 이용하였고, MTJ의 패터닝에는 0.1 mm~1.0 mm의 금속 마스크를 사용하였다. 강자성 전극재료로서는 여러 종류를 검토한 결과, 보자력의 차이가 약 50 Oe정도인 Fe, Fe₇₅Co₂₅를 선택하였으며, 절연층으로서 CeO₂를 30~90Å의 범위에서 막 두께를 변화시켜 증착시켰다. 그리고 비교를 위한 절연층으로서 Al의 자연산화층을 이용한 MTJ도 제조하였다. 이때 Al의 자연산화층은 Al을 증착한 후 대기중에서 24 시간 동안 유지하여 산화시켰다. 그림 1에 제조한 MTJ의 모식도를 나타내었다.

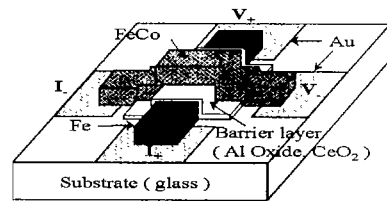


그림 1. 접합의 모식도.

Fig. 1. Schematic figure of a junction.

막 두께의 측정에는 수정진동자 막 두께계 및 표면조도 측정기를 이용하였다. MTJ의 자화측정은 시료진동형 자력계 (VSM)를 이용하였고, MR은 직류 4 단자법에 의해 측정하였다. 또한 하부전극과 절연층 사이의 계면의 상태를 조사하기 위하여 진공 중에서 in-situ로 Fe/CeO₂의 2층막을 증착한 다음, 대기중에 꺼낸 후, 20분 이내에 XPS의 챔버내에 넣어서, 표면관찰을 행하였다. XPS의 X 선원 으로서는 Mg-K_α를 이용하였고, charge up으로 인한 피크의 shift는 C의 1s를 기준으로 하여 각 원소의 결합에너지의 피크를 보정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 MTJ의 특성

그림 2에 Al의 자연산화를 통해 제조한 Fe(1000 Å)/Al oxide(20~50Å)/Fe₇₅Co₂₅(1000Å)의 접합들 중, MR 현상이 나타난 것과 나타나지 않은 것들의 전기저항값의 온도변화를 나타내었다. 그림에서 괄호내의 수치는 MR 비를 나타낸다. MR 효과가 얻어진 접합은, 온도가 감소할수록 저항값이 높아지는 반도체적인 거동을 나타내는 것을 알 수가 있다. 이에 비해 MR 효과가 얻어지지 않은 접합은, 온도가 감소할수록 저항값이 감소하는 금속적인

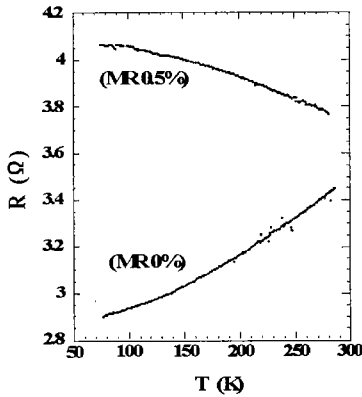


그림 2. Al 산화층을 이용한 접합들의 온도변화에 따른 접합저항.

Fig. 2. Junction resistance as a function of the temperature for junctions with an Al oxide barrier layer.

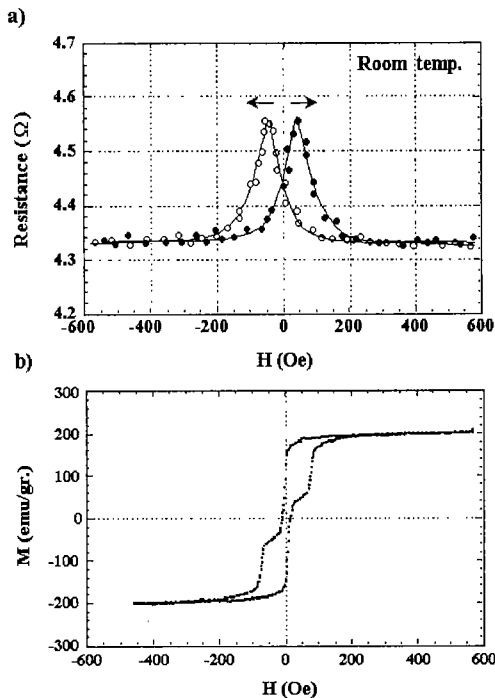


그림 3. 실온에서의 1000Å Fe/40Å CeO₂/1000Å FeCo 접합의 (a) MR 곡선 (b) 자화곡선.

Fig. 3. Properties of the 1000Å Fe/40Å CeO₂/1000Å FeCo junction. (a) MR curve. (b) Magnetization hysteresis curve.

거동을 나타낸다. MTJ의 저항값의 온도변화에 따른 거동으로 MR 현상이 나타날 확률이 다른 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 접합의 저항은 접합 부에서의 두 개의 전극저항 (R_{Fe} , R_{FeCo})과 터널현상에 의한 저항(R_{tunnel})의 합으로 볼 수 있다. 이 중에서 터널에 의한 저항이 전극재료보다 높고, 접합의 저항을 지배하면, 다시 말해서 절연층이 절연체로서의 역할을 제대로 하고 있으면 터널현상에 의한 MR 효과가 나타나지만, 반대의 경우에는 전극저항이 지배적으로 되어서 금속적인 전극의 거동을 나타낸다. 후자의 경우 Al의 산화층이 균일하지 못하고 부분적인 전기적 단락에 의한 것으로 사료된다. 본 연구에서 Al의 자연산화방식에 의해 제조한 접합은 재연성이 나쁘고 MR 현상이 나타난 접합에서도 접합저항의 절대값이 작고, 전극저항과의 차이도 적은 것으로부터 이상적인 강자성 터널 접합을 형성하지 못했음을 알 수가 있었다.

그림 3 (a)는 CeO₂를 직접증착에 의해 제조한 Fe(1000Å)/CeO₂(40Å)/Fe₇₅Co₂₅(1000Å) 접합의 자기저항곡선을 나타내고 그림 3 (b)는 이 접합의 자화곡선을 나타낸다. 자화가 포화되었을 때의 저항값을 MR 비의 기준값으로 정의하면, 접합의 MR 비는 5%였다. 자화곡선으로부터 인가자계가 약 20~70 Oe인 범위내에서 양쪽 전극의 자화의 방향이 반평행 상태에 있는 것을 알 수가 있다. 자기저항곡선은 자화곡선에서 양쪽 전극의 자화방향이 반평행인 부분에서 저항값이 높고 자계가 증가할수록 저항값이 감소하는 음의 자기저항변화를 나타내었다. 또한 접합에 인가하는 자계방향을 90° 바꾸어서 측정된 자기저항곡선의 형태도 그림 3(a)

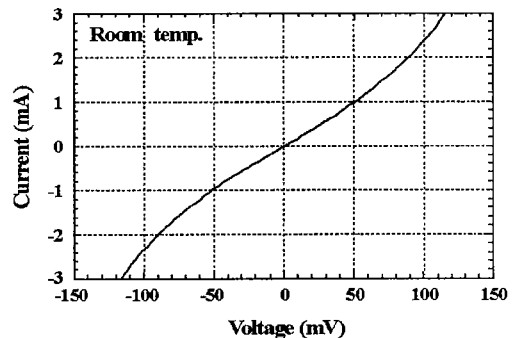


그림 4. 실온에서의 1000Å Fe/40Å CeO₂/1000Å FeCo 접합의 전류-전압 특성.

Fig. 4. Current-voltage characteristic of the 1000Å Fe/40Å CeO₂/1000Å FeCo junction at room temperature.

와 동일 거동을 나타내는 것으로부터 CeO₂ 절연층을 이용한 MTJ는 전형적인 터널형 자기저항거동을 나타냄을 알 수가 있었다.

그림 4는 Fe(1000Å)/CeO₂(40Å)/Fe₇₅Co₂₅(1000Å) 접합의 전류-전압 (*I-V*) 특성을 나타낸다. *I-V* 특성은 MTJ 특유의 비선형성을 나타내고 있다. Simmons의 이론 [18] 에 의하면 금속/절연체/금속의 구조인 접합의 전류밀도 *J*와 인가전압 *V*는 다음과 같은 관계로 나타낼 수 있다.

$$J = \alpha (V + \gamma V^3) \quad (1)$$

$$\alpha = (3/2s)(e/h)^2(2m\phi)^{1/2} \exp(-D\phi^{1/2}) \quad (2)$$

$$\gamma = (D^2 e^2 / 96\phi) - D e^2 \phi^{-3/2} / 32 \quad (3)$$

$$D = 4\pi s(2m)^{1/2} / h \quad (4)$$

여기서 ϕ 는 장벽의 높이, *s*는 장벽의 두께, *m*은 전자의 질량, *e*는 전자의 전하, *h*는 Planck 상수이다. 그림 4에서의 측정값을 (1) 식에 적용하여 장벽의 높이와 두께를 계산한 결과, $\phi = 0.26$ eV, *s* = 6.5 Å 이었다. 벌크인 CeO₂의 경우 ϕ 가 ~1.1 eV [19] 인 것에 비해 증착한 CeO₂ 층의 ϕ 가 작은 것으로부터 CeO₂ 층이 완전한 절연층으로 형성되지 못한 것을 알 수가 있다.

그림 5는 Al의 산화물과 CeO₂를 각각 절연층으로 하는 두 종류의 접합에 있어서 각 층의 장벽 두께변화에 따른 접합저항값의 변화를 나타내었다. Al 산화물층의 경우 접합의 재현성이 나빠 동일 장벽에서의 저항값에 편차가 있으나, 전체적으로는 장벽두께의 증가와 함께 접합 저항값은 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 상대적으로 MR

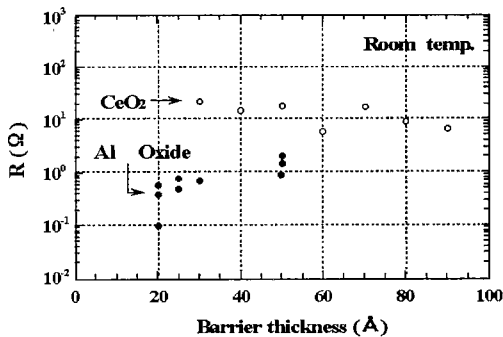


그림 5. Al 산화층과 CeO₂ 층의 두께 변화에 따른 접합저항.

Fig. 5. Junction resistances as a function of barrier thicknesses of Al oxide and CeO₂.

비가 높은 CeO₂의 경우 전체적인 접합저항값은 Al 산화물층에 비해 높은 것을 알 수가 있었고, 장벽 두께에 대한 접합저항값의 변화는 관찰되지 않았다. 일반적으로 산화물층은 증착한 두께가 증가할수록 접합저항값은 증가하나, CeO₂ 층의 실제 측정값이 두께에 상관없이 거의 변화가 없는 것은 CeO₂의 증착과정에 따른 절연층의 내부구조의 변화 또는 각 층간의 반응에 기인한 것으로 사료된다. 그 원인에 관해 XPS 관찰을 토대로 고찰하였다.

3.2 Fe/CeO₂ 층의 XPS 관찰

XPS 관찰용의 시료는 기판 전체에 Fe(1000Å)를 먼저 증착한 후, in-situ로 CeO₂ (90Å 및 400Å)를 증착하여 제조하였다. XPS 관찰에서 얻어진 Fe 2p의 피크는 그림 6에 나타내었고, Ce 3d의 피크를 그림 7에 나타내었다. 그림 6에서 알 수 있듯이, CeO₂의 두께가 90Å과 400Å인 두 시료 모두, 순 Fe의 피크는 관찰되지 않고 Fe 산화물에 해당하는 피크들이 관찰 된다. 이것은 하부전극의 평활성이 나쁜 것과 하부전극 위에 CeO₂가 불균일하게 증착된 것에 의한 것으로 생각할 수 있다. 우선, 하부전극의 평활성이 나쁠 경우, 막 두께가 얇을수록 Fe 층위에 증착한 CeO₂는 부분적인 섬 구조를 형성하기 쉽고, Fe 층의 일부가 표면에 노출되어 XPS의 진공챔버에 장착될 때까지 대기중의 산소에 의해 Fe 산화물을 형성할 가능성이 있는 것으로 생각할 수 있다. 하부전극 위에 CeO₂가 불균일하게 증착한 경우는 CeO₂가 증착시 Ce와 O₂로 분해하여 O₂가 하부 층인 Fe과 반응한 것으로 생각할 수 있다. 후자에서 CeO₂의 분해는 그림 7에서 확인할 수 있다. 400Å의 시료에 있어서 순 Ce에 해당되는 884 eV의 결합에너지 부분에서 피크가 관측된다. 따라서 Fe 층이 산화된 이유로서는 스퍼터시 CeO₂가 일부 분해되고 이때 생긴 O₂가 Fe와 반응하였기 때문으로 사료된다. 또한 Fe 산화물의 생성에 의해 O₂ 양은 화학 양론적으로 감소하고 산화하지 않은 순 Ce가 CeO₂ 층에 잔존하는 것으로 사료된다. 그림 5에서 MTJ의 접합저항이 CeO₂의 두께에 상관없이 거의 일정한 이유는 CeO₂ 층에 혼재한 Ce으로 인한 것으로 사료된다.

이상의 결과를 정리하면 다음과 같다. CeO₂ 절연층을 이용한 접합의 비선형성 *I-V* 곡선의 거동과 MR 효과로부터 CeO₂를 직접 증착하는 방식으로 MTJ를 제작하는 것이 가능한 것으로 판단된다. 그러나 CeO₂의 증착시 생성된 Ce, O₂로 인해

접합저항의 조절과 하부층과의 반응을 억제하기 힘들고, 이로 인해 높은 MR 비를 얻기가 힘든 것으로 사료된다. 따라서 이상적인 MTJ를 얻기 위해서는 MBE를 이용하여 CeO₂를 분자 형태로 증착시키거나, Ce 금속을 증착한 후 산화시키는 방법 등을 시도해 볼 필요가 있다고 생각된다.

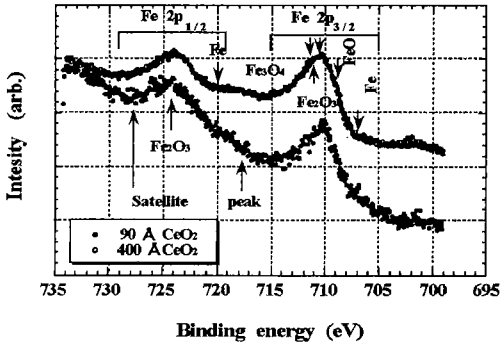


그림 6. 1000Å Fe/CeO₂ 2 층막의 Fe 2p에 대한 XPS 스펙트라.

Fig. 6. Fe 2p XPS spectra of the 1000Å Fe/CeO₂ bilayer.

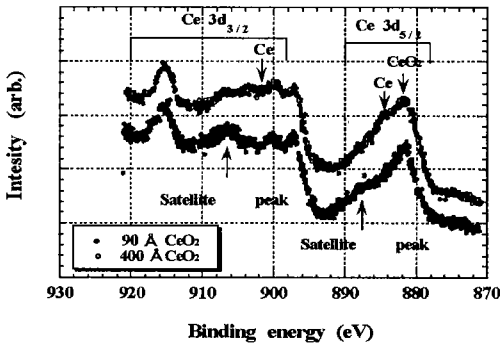


그림 7. 1000Å Fe/CeO₂ 2 층막의 Ce 3d에 대한 XPS 스펙트라.

Fig. 7. Ce 3d XPS spectra of the 1000Å Fe/CeO₂ bilayer.

4. 결론

IBS법에 의해 Fe/(Al 산화물 또는 CeO₂)/Fe₇₅Co₂₅ 구조의 터널 접합을 제조하여 다음의 결과를 얻었다.

1. CeO₂층을 직접증착에 의해 제조한 MTJ에서 강자성 터널효과를 확인하였고, 상온에서 최대

5%의 MR 비가 얻어졌다.

2. 절연층이 CeO₂인 경우 자연산화에 의해 얻어진 Al 산화층보다 상대적으로 접합부의 전기저항이 높은 것을 알 수 있었다.

3. 그러나 CeO₂를 스퍼터할 경우 CeO₂의 일부가 Ce와 O₂로 분해하여 잔류 Ce는 접합저항을 저하시키고 O₂는 Fe 하부층을 산화시키는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Greuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", Phys. Rev. Lett., Vol. 61, No. 21, pp. 2472-2475, 1988.
- [2] 현준원, "[Co/NiFe]/NiFe/Cu/NiFe Spin-Valve 박막에서의 자기저항효과와 자기적 특성에 대한 연구", 전기전자재료학회지, 9권 10호, pp. 1060-1065, 1996.
- [3] 차준호, 김남영, "화합물 반도체 자기센서", 전기전자재료학회지, 9권 5호, pp. 512-517, 1996.
- [4] 김재욱, "NiO/NiFe/Cu/NiFe 스핀-밸브 샌드위치의 자기저항특성", 전기전자재료학회지, 10권 10호, pp. 1016-1021, 1997.
- [5] P. M. Tedrow, and R. Meservey, "Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd", Phys. Rev. B, Vol. 7, No. 1, pp. 318-326, 1973.
- [6] M. Julliere, "Tunneling between Ferromagnetic Films", Phys. Lett., Vol. 54A, No. 3, pp. 225-226, 1975.
- [7] S. Maekawa, and U. Gäfvert, "Electron Tunneling between Ferromagnetic Films", IEEE Trans. Magn. Mat., Vol. MAG-18, No. 2, pp. 707-708, 1982.
- [8] T. Miyazaki, T. Yaoi, and S. Ishio, "Large Magnetoresistance Effect in 82Ni-Fe/Al-Al₂O₃/Co Magnetic Tunneling Junction", J. Magn. Magn. Mat., Vol. 98, pp. L7-L9, 1991.
- [9] T. S. Plaskett, P. P. Freitas, N. P. Barradas, M. F. da Silbva, and J. C. Soares, "Magnetoresistance and Magnetic

- Properties of NiFe /Oxide /Co Junctions Prepared by Magnetron Sputtering", *J. Appl. Phys.*, Vol. 76, No. 10, pp. 6104-6106, 1994.
- [10] K. Matsuyama, H. Asada, H. Miyoshi, and K. Taniguchi, "Fabrication of Microstructured Magnetic Tunneling Valve Junction", *IEEE Trans. Magn. Mat.*, Vol. 31, No. 6, pp. 3176-3178, 1995.
- [11] J. Nowak, and J. Rauluszkiewicz, "Spin Dependent Electron Tunneling between Ferromagnetic Films", *J. Magn. Magn. Mat.*, Vol. 109, pp. 79-90, 1992.
- [12] Y. Suezawa, and Y. Gondo, "Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Ferromagnetic Tunnel Junctions and Multilayers", *J. Magn. Magn. Mat.*, Vol. 126, pp. 524-526, 1993.
- [13] T. Yaoi, S. Ishio, and T. Miyazaki, "Dependence of Magnetoresistance on Temperature and Applied Voltage in a 82Ni-Fe/Al-Al₂O₃/Co Tunneling Junction", *J. Mag. Magn. Mat.*, Vol. 126, pp. 430-432, 1993.
- [14] T. Miyazaki, and N. Tezuka, "Spin Polarized Tunneling in Ferromagnet /Insulator/Ferromagnet Junctions", *J. Magn. Magn. Mat.*, Vol. 139, pp. 403-410, 1995.
- [15] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, "Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, No. 16, pp. 3273-3276, 1995.
- [16] C. L. Platt, B. Dieny, and A. E. Berkowitz, "Spin-Dependence Tunneling in HfO₂ Tunneling Junctions", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, No. 15, pp. 2291-2293, 1996.
- [17] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 75th Ed., CRC Press, 1994-1995.
- [18] J. G. Simmons, "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film", *J. Appl. Phys.*, Vol. 34, No. 6, pp. 1793-1803, 1963.
- [19] K. H. Hellwege (editor in chief), "Landolt-Börnstein", New Series Group, Vol. 12, pp. 294