



РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНОСТРУКТУР СО СПИН-ТУННЕЛЬНЫМ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF NANOSTRUCTURES WITH A SPIN-TUNNEL MAGNETORESISTIVE EFFECT

В.В.Амеличев¹, к.т.н., начальник отдела микросистемной техники, (ORCID: 0000-0002-4204-2626), А.А.Резнев², д.т.н., зам. руководителя ФГКУ "В/ч 68240", Д.В.Васильев¹, науч. соуп. / V.Amelichev@tcen.ru
V.V.Amelichev, Cand. of Sc. (Technical), Head of Microsystem Technology Department, A.A.Reznev, Doct. of Sc. (Technical), Deputy Head of FSOI "M/u 68240", D.V.Vasilyev, Researcher

УДК 681.586.7, 53.087.92, DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.6.332.337

Получено: 16.10.2020 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований процесса формирования многослойных наноструктур со спин-туннельным магниторезистивным (СТМР) эффектом. При формировании СТМР-наноструктур по интегральной технологии достигнут СТМР-эффект на уровне 157,5%.

The results of experimental studies of multilayer nanostructures producing with spin-tunnel magnetoresistive (STMR) effect are presented. When STMR nanostructures were formed using integrated technology, the STMR effect increased up to 157.5%.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные многослойные наноструктуры со спин-туннельным магниторезистивным (СТМР) эффектом применяются в ряде современных приборов: высокочувствительных преобразователях магнитного поля, считывающих головках, энергонезависимой памяти, биосенсорных и логических элементах устройств спинтроники. Овладение технологией формирования наноструктур с СТМР-эффектом открывает новые возможности для таких секторов экономики, как приборостроение, медицина, транспорт, аэрокосмическая техника и системы безопасности.

Среди наиболее востребованных применений СТМР-наноструктур в настоящее время выделяются два – энергонезависимая память и высокочувствительные датчики и преобразователи магнитного поля. Так, например, компания Everspin одной из первых реализовала магниторезистивную память с произвольным доступом (magnetoresistive random-access memory – MRAM) и в настоящее время является

лидером в области перспективных энергонезависимых устройств хранения информации. Технология MRAM основана на последовательном формировании КМОП-схемы и массива СТМР-элементов. Как правило, в состав ячейки MRAM входит МОП-транзистор и СТМР-элемент. Отличительной особенностью MRAM является использование квантовых и магнитных эффектов в СТМР-элементах. Основным преимуществом MRAM является сочетание свойств, которым не обладает ни одна другая технология стандартной или энергонезависимой памяти – полная энергонезависимость, высокая скорость чтения/записи и неограниченное количество циклов чтения/записи [1].

За последнее десятилетие появилось еще несколько компаний, обладающих своими фирменными технологиями изготовления MRAM на основе СТМР-элементов [1–4]. Одной из таких компаний является "Крокус Нанозлектроника" – совместное предприятие РОСНАНО и Crocus Technology, созданное в 2011 году. Компания Crocus Technology

¹ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Научно-производственный комплекс "Технологический центр" (НПК "Технологический центр") / Federal State Budgetary Scientific Organization "Scientific-manufacturing complex "Technological centre", (SMC "Technological centre"), Russia, Zelenograd.

² Федеральное государственное казенное учреждение "Войсковая часть 68240" / Federal State Institution "Military unit 68240" ("MU #68240").

анонсировала для магниторезистивной оперативной памяти и преобразователей магнитного поля собственную конструкцию СТМР-элемента, в которой переключение между состояниями низкого и высокого сопротивления происходит при высокой плотности тока сквозь наноструктуру СТМР-элемента [2].

Американо-китайская компания MultiDimension Technology имеет широкий ассортимент продуктов (высокочувствительные преобразователи магнитного поля, переключатели, датчики угла, датчики тока и др.), реализованных на основе СТМР-наноструктур. В линейке продуктов данной компании есть демонстрационные платы, помогающие освоить их изделия в различных приложениях [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спин-туннельный переход (СТП) состоит из барьерного слоя, заключенного между двумя ферромагнитными (ФМ) пленками различной коэрцитивности [6]. Ввиду того что ФМ-слои достаточно быстро окисляются, для их защиты применяются пленки Ta, Ti, Ru. На рис.1 представлен эскиз структуры СТП.

В качестве барьерного слоя в основном применяется диэлектрик MgO, позволяющий получать более высокий СТМР-эффект. Тем не менее, в ряде фирм выполняются исследования СТП на основе Al_2O_3 [7], NaCl [8], ZnO [9] и $Mg_3B_2O_6$ [10]. Для пленок ФМ1 и ФМ2, в основном, используются сплавы на основе Co (CoFe, FeNiCo, CoFeV и др.), также в последнее время активно изучаются сплавы Гейслера и редкоземельные металлы [6].

Когда спиновая ориентация ФМ-слоев совпадает, проводимость структуры возрастает, при антипараллельной конфигурации проводимость значительно уменьшается [6]. Разница сопротивлений

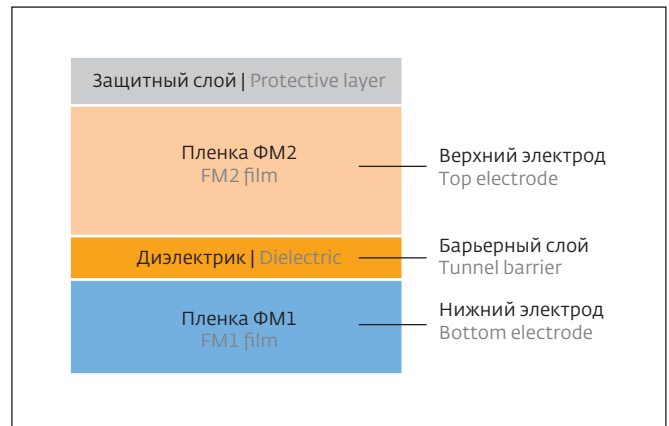


Рис.1. Схематическое изображение СТП [6]

Fig.1. The MTJ diagram [6]

при параллельной и антипараллельной конфигурации намагниченности ФМ-слоев определяет СТМР-эффект наноструктуры. При фиксации одного из ФМ-слоев в СТП антиферромагнетиком вид магнитной характеристики наноструктуры Fe/MgO/Fe/IrMn принимает вид, представленный на рис.2 [11]. ФМ-слой без фиксации называется свободным и перемагничивается при значительно меньших полях в сравнении с фиксированным ФМ-слоем, который перемагничивается более сильным магнитным полем. Работа устройств спинтроники основана на изменении сопротивления в области малых полей, то есть перемагничивании свободного ФМ-слоя.

Создание эффективного СТП является основной конструирующей широкого спектра приборов и устройств на основе СТМР-эффекта. Для минимизации временных и материальных затрат в процессе

INTRODUCTION

Thin-film multilayer nanostructures with a spin-tunnel magnetoresistive (STMR) effect are used in a certain number of modern devices, such as highly sensitive magnetic field transducers, reading heads, non-volatile memory, biosensor and logic elements of spintronic devices. Developing the technology of forming nanostructures with the STMR-effect opens a wide range of opportunities for such sectors of the economy as instrumentation engineering,

medicine, transport, aerospace technology and security systems.

There are two most actual applications of STMR-nanostructures: non-volatile memory, highly sensitive sensors and transducers of magnetic field. For example, Everspin was one of the first companies to implement magnetoresistive random-access memory (MRAM) and is currently a leader in producing advanced non-volatile storage devices. MRAM-technology is based on the sequential formation of a

CMOS-circuit and an array of spin-tunnel magnetoresistive elements. As a rule, the MRAM-cell consists of a MOSFET and a STMR-element. The main feature of MRAM is the use of quantum and magnetic effects in STMR-elements. The main advantage of MRAM is a combination of properties that no other standard of non-volatile memory technology has: the complete non-volatility, high read/write speed and an unlimited number of read/write cycles [1].

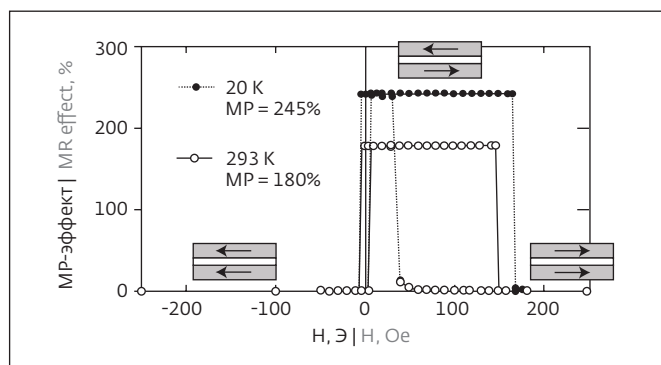


Рис.2. Кривые магнитосопротивления наноструктуры вида Fe/MgO/Fe/IrMn, измеренные при комнатной температуре и 20 К [11]

Fig.2. Magnetoresistance curves of the Fe/MgO/Fe/IrMn nanostructure measured at room temperature and 20 K [11]

отработки формирования состава наноструктуры СТП применялся масочный метод [12]. В качестве трафаретных масок могут использоваться кремниевые пластины со сквозными отверстиями в виде полосок и многоугольников (рис.3). Массивы данных фигур на пластинах кремния формируются ортогонально, так, чтобы при совмещении трафаретной и рабочей пластин, образовывался крестообразный элемент, содержащий в области пересечений нижнего и верхнего электродов ФМ-слоев СТП (рис.4).

Согласно исследованиям [13] наноструктуры вида CoFeB/MgO/CoFeB имеют высокий СТМР-эффект даже при комнатной температуре. Значительный СТМР-эффект объясняется когерентным спин-зависимым туннелированием через барьер MgO. Когерентное

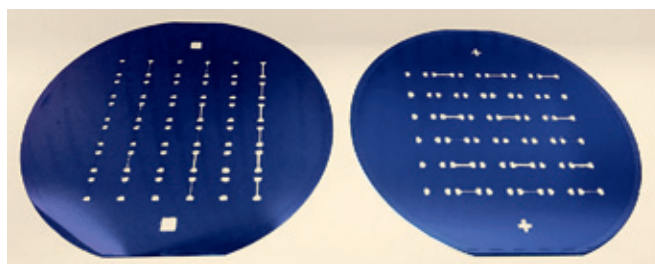


Рис.3. Фотография трафаретных масок для формирования СТП

Fig.3. Photo of stencil masks for MTJ forming

туннелирование возможно, к примеру, в наноструктуре Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) [13]. ФМ-слои в наноструктуре CoFeB/MgO/CoFeB аморфны после напыления, но после термомагнитной обработки (ТМО) слои CoFeB кристаллизуются в объемноцентрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую структуру с плоскостью (001). Следует отметить, что CoFeB в данной наноструктуре, прилегающий к барьеру MgO(001), кристаллизуется в ОЦК с плоскостью (001), а барьерный слой MgO(001) в данном случае выступает в роли затравочного слоя при кристаллизации аморфного CoFeB. Такой процесс кристаллизации известен как твердофазная эпитаксия [14]. Таким образом, ОЦК CoFeB(001) имеет полностью спин-поляризованные Δ_1 блоховские состояния на уровне Ферми, наноструктура CoFeB/MgO/CoFeB может достигать значительных значений СТМР-эффекта, вплоть до 600% [15].

В процессе отработки технологии формирования наноструктуры СТП было экспериментально

Over the past decade, several other companies with their own proprietary MRAM-manufacturing technologies based on STMR-elements have been founded [1-4]. One of these companies is Crocus Nanoelectronics, a joint venture between RUSNANO and Crocus Technology, established in 2011. Crocus Technology has announced its own STMR-element design for MRAM and magnetic field transducers, in which switching between low and high resistance occurs at a high current density through the nanostructure of the STMR-element [2].

The American-Chinese company "MultiDimension Technology" has a wide range of products (highly sensitive magnetic field transducers, switches, angle sensors, current sensors, etc.) based on STMR-nanostructures. The product line of company includes demo boards for mastering their products in various applications [5].

EXPERIMENTAL RESEARCH

A magnetic tunnel junction (MTJ) consists of a tunnel barrier layer enclosed between two ferromagnetic (FM) films of different coercivity [6]. Due to the fact that

FM-layers can be oxidized, Ta-, Ti-, Ru-films are used as a protection. Figure 1 shows a scheme of the MTJ-structure.

The MgO dielectric is mainly used as a tunnel barrier, it provides a higher STMR-effect. However, a number of companies make research on MTJ based on Al_2O_3 [7], NaCl [8], ZnO [9] and $Mg_3B_2O_6$ [10]. Co-based alloys are mainly used for FM1 and FM2 films (CoFe, FeNiCo, CoFeB and several others), Geisler alloys and rare earth metals are actively studied [6].

When the spin orientation of the FM-layers coincides, the

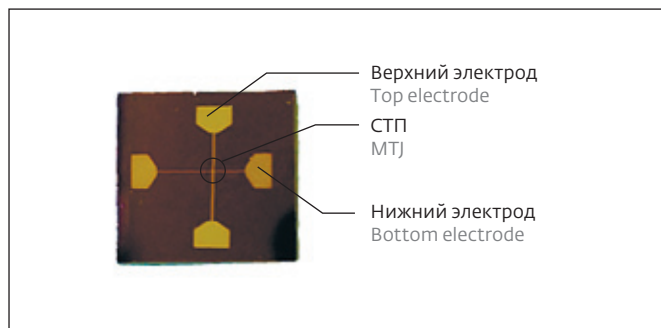


Рис.4. Фотография кристалла, содержащего тестовый элемент с СТП

Fig.4. Photo of a crystal containing a test element with MTJ

подтверждено влияние ТМО на СТМР-эффект в образцах, изготовленных как масочным методом (рис.5), так и с применением фотолитографических циклов (рис.6). Интегральная технология изготовления СТМР-наноструктур состоит из пяти фотолитографических циклов, включающих формирование определенной последовательности наноразмерных слоев Ta/FeNiCo/CoFeB/MgO/CoFeB/FeNiCo/FeMn/Ta в едином технологическом процессе. В интегральной СТМР-наноструктуре после проведения ТМО достигнутый СТМР-эффект составил 108%. Дальнейшее повышение величины магниторезистивного эффекта было возможно при повышенной температуре ТМО. Следующим этапом в развитии интегральной СТМР-наноструктуры являлась замена антиферромагнитного слоя FeMn на слой IrMn, обладающий более высокой температурой Нееля.

Дальнейшие исследования показали, что применение в составе СТМР-наноструктуры синтетического антиферромагнетика (САФ) позволяет обеспечить более высокую термостабильность,

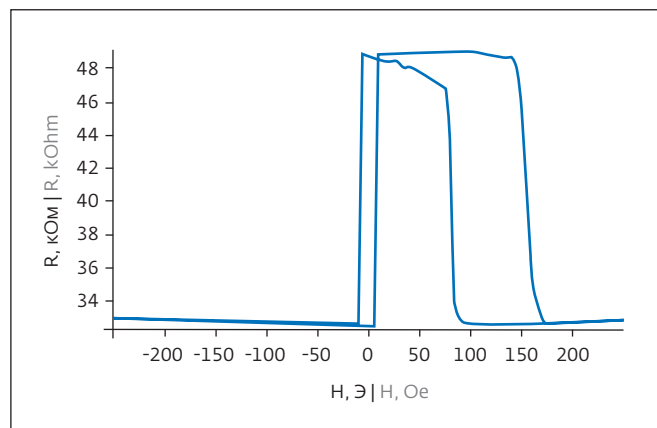


Рис.5. R(H)-характеристика образца на основе CoFeB/MgO/CoFeB после ТМО, величина СТМР-эффекта составила 49,5%

Fig.5. R(H) characteristic of the sample based on CoFeB/MgO/CoFeB after TMT, the value of the STMR-effect was 49.5%

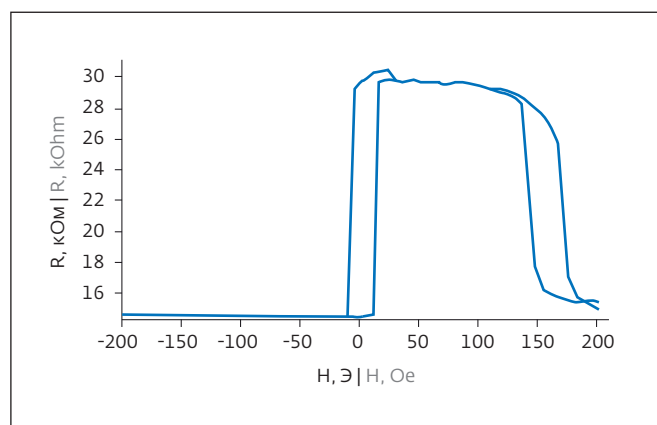


Рис.6. R(H)-характеристика образца после ТМО, величина СТМР-эффекта составила 108%

Fig.6. R(H) characteristic of the sample after TMT, the value of the STMR-effect was 108%

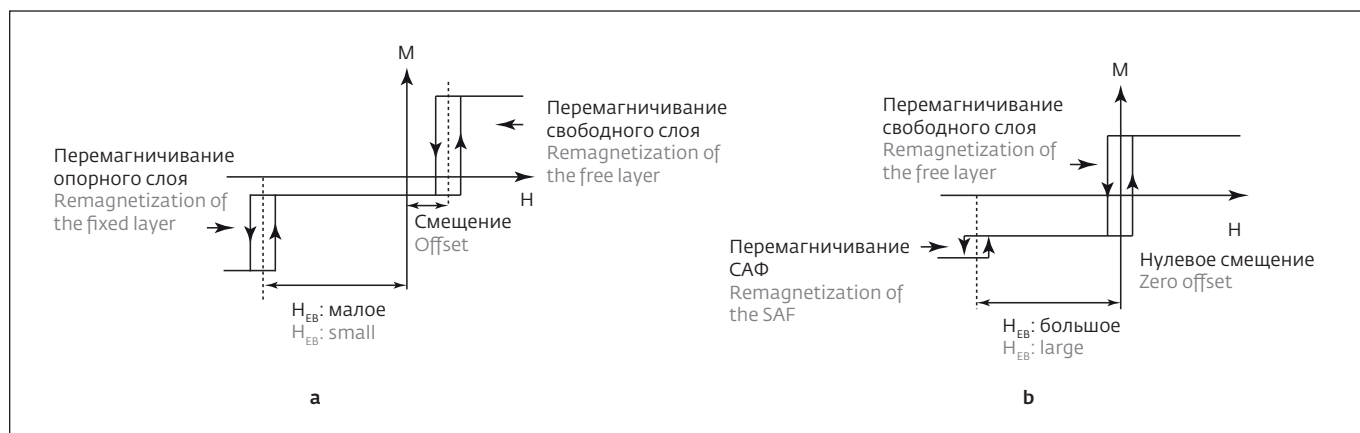


Рис.7. Кривые перемагничивания СТМР-наноструктур с антиферромагнетиком (а) и синтетическим антиферромагнетиком (б) [14]

Fig.7. Remagnetization curves of STMR-nanostructures (a) with an antiferromagnet and (b) a synthetic antiferromagnet (SAF) [14]

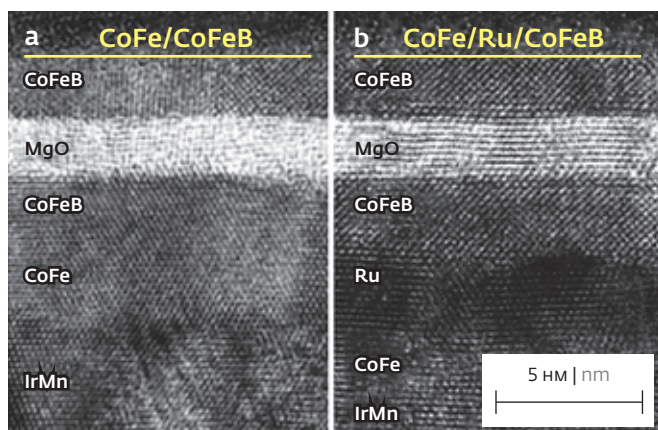


Рис.8. Изображения поперечных сечений наноструктур на основе CoFe/CoFeB (a) и CoFe/Ru/CoFeB (b) после ТМО при 375 °С, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии [16]

Fig.8. Images of cross-sections of nanostructures based on CoFe/CoFeB (a) and CoFe/Ru/CoFeB (b) after TMT at 375 °C, obtained by transmission electron microscopy [16]

симметричность петли перемагничивания свободного слоя относительно нуля, повышенное значение величины СТМР-эффекта (рис.7) [14]. Как правило, САФ представляет собой два ФМ-слоя, разделенных немагнитным слоем (Ru, Ag, Au), для которых характерно взаимодействие Рудермана – Киттеля – Касуя – Юсиды (РККИ-взаимодействие).

На рис.8 показано влияние слоя Ru на процесс кристаллизации аморфного слоя CoFeB в СТМ. После

ТМО границы раздела CoFeB/MgO/CoFeB образца с Ru имеют более упорядоченную структуру, что значительно повышает СТМР-эффект [16].

В результате ряда модификаций и отработки технологического процесса СТМР-наноструктура приняла вид Ta/CoFe/CoFeB/MgO/CoFeB/Ru/CoFe/IrMn/Ta. После отработки технологического процесса формирования данной СТМР-наноструктуры и подбора оптимального режима ТМО достигнут СТМР-эффект на уровне 157,5% (рис.9).

Полученные экспериментальные и теоретические данные способствуют разработке и изготовлению устройств на основе СТМР-наноструктур: высокочувствительных преобразователей магнитного поля, энергонезависимой магниторезистивной памяти с произвольным доступом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масочное формирование СТМР-наноструктур значительно сократило технологический цикл изготовления экспериментальных образцов СТМ при подборе материалов и толщин пленок, входящих в состав многослойной наноструктуры. Замена антиферромагнитного слоя FeMn на IrMn в наноструктуре позволило повысить температуру ТМО, что повлекло за собой увеличение СТМР-эффекта. Применение САФ-структуры в фиксированном слое обеспечило температурную стабильность СТМ, повышение СТМР-эффекта, снижение магнитостатического поля опорного слоя и его влияния на свободный слой. САФ в фиксированном слое применяется для создания скрещенной магнитной конфигурации,

conductivity of the structure increases; in condition of the antiparallel configuration, the conductivity decreases significantly [6]. The difference in resistances for parallel and antiparallel configurations of the FM-layer magnetization determines the STMR-effect of the nanostructure. When one of the FM-layers is fixed in the MTJ with an antiferromagnet, the magnetic characteristic of the Fe/MgO/Fe/IrMn nanostructure has the form shown in Fig.2 [11]. The FM-layer without fixation is called "free" and is remagnetized at significantly lower fields in comparison with the "fixed" FM-layer,

which is remagnetized by a stronger magnetic field. The operation of spintronics devices is based on a change in the resistance in the region of small fields, that is, the remagnetization of the free FM-layer.

Creating an effective MTJ is the basis for designing a wide range of devices based on STMR-effect. To minimize time and material costs in the process of manufacturing the MTJ nanostructure, the mask method was used [12]. Silicon wafers with through holes in the form of strips and polygons can be used as stencil masks (Figure 3). Arrays of these figures

are formed orthogonally, so that when the stencil and wafer are combined, a cross-shaped element is formed, containing MTJ-layers in the area of intersections of top and bottom FM-electrodes (Fig.4).

According to studies [13] nanostructure CoFeB/MgO/CoFeB has a high STMR-effect even at room temperature. The significant STMR-effect is explained by coherent spin-dependent tunneling through the MgO tunnel barrier. Coherent tunneling is possible, for example, in a single-crystal nanostructure Fe/MgO/Fe(001). ■

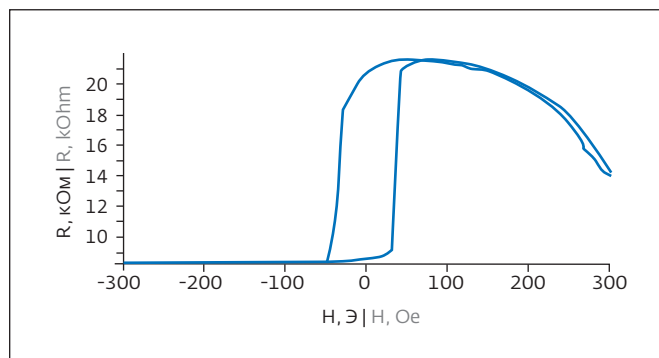


Рис.9. $R(H)$ -характеристика образца с САФ, величина СТМР-эффекта составила 157,5%

Fig.9. $R(H)$ characteristic of the sample with SAF, the value of the STMR-effect was 157.5%

необходимой для создания преобразователей магнитного поля. После проведения нескольких стадий ТМО СТМР-наноструктур с САФ в фиксированном слое при различных режимах коэрцитивность свободного слоя значительно снижается.

Минимизация влияния шероховатости на свойства фиксирующего антиферромагнитного слоя в СТМР-наноструктуре реализуется путем его формирования в области верхнего электрода СТП. Величина полученного СТМР-эффекта при данной конфигурации наноструктуры находится на уровне, достигнутом зарубежными исследователями [17].

Исследование параметров сформированных наноструктур осуществлялось с использованием уникального оборудования ЦКП "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" на базе НПК "Технологический центр".

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Материалы компании Everspin Technologies [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.everspin.com/> (дата обращения: 29.06.2020).
2. Материалы компании Крокус Нанозлектроника [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://crocusnano.com/magneto> (дата обращения: 29.06.2020).
3. Материалы компании IBM [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.ibm.com/ru-ru> (дата обращения: 29.06.2020).
4. Материалы компании Honeywell International [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://aerospace.honeywell.com/en/learn/products/microelectronics/memories> (дата обращения: 29.06.2020).
5. Материалы компании MultiDimension Technology [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.dowaytech.com/en/modules/demo_boards.html (дата обращения: 04.09.2020).

6. Advanced Applications in Manufacturing Engineering / Ed. by M.Ram, J.P.Davim. 2019. PP. 53-77.
7. Buchanan J.D.R., Hase T.P.A., Tanner B.K. et al. Determination of the thickness of Al_2O_3 barriers in magnetic tunnel junctions // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. No. 4. PP. 751-753.
8. Nakazumi M., Yoshioka D., Yanagihara H., Kita E. et al. Fabrication of magnetic tunneling junctions with NaCl barriers // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 46. No. 10A. 2007. PP. 6618-6620.
9. Yang Z., Zhan Q., Zhu X. et al. Tunneling magnetoresistance induced by controllable formation of Co filaments in resistive switching Co/ZnO/Fe structures // *Europhys. Lett.* 2014. V. 108. No. 5. 58004-p1-p6.
10. Stewart D.A. New type of magnetic tunnel junction based on spin filtering through a reduced symmetry oxide: FeCo/Mg₃B₂O₆/FeCo // *Nano Lett.* 2010. V. 10. No. 1. PP. 263-267.
11. Yuasa S., Nagahama T., Fukushima A., Suzuki Y., Ando K. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions // *Nature.* 2004. No. 3. PP. 868-871.
12. Абанин И.Е., Амеличев В.В., Беляков П.А. [и др.] Исследование спин-туннельных магниторезистивных наноструктур с барьерным слоем из оксида магния (MgO), полученных масочным методом // *Нано- и микросистемная техника.* 2015. No. 4. PP. 10-14.
13. Tsunekawa K., Djayaprawira D.D., Nagai M. et al. 230% room-temperature magnetoresistance in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions // *Appl. Phys. Lett.* 2005. No. 87. P. 072503.
14. Dieny B., Goldfarb R.B., Lee K.-J. Introduction to magnetic random-access memory. - *IEEE Magnetism*, 2017. 255 p.
15. Ikeda S., Hayakawa J., Ashizawa Y. et al. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spinvalves annealed at high temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2008. No. 93. P. 082508.
16. Lee Y.M., Hayakawa J., Ikeda Sh. et al. Giant tunnel magnetoresistance and high annealing stability in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions with synthetic pinned layer // *Appl. Phys. Lett.* 2006. No. 89. P. 042506.
17. Jin Zh., Oogane M., Fujiwara K., Ando Ya. Magnetic sensor based on serial magnetic tunnel junctions for highly sensitive detection of surface cracks // *Journal of applied physics.* 2017. No. 122. P. 174502.