



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107408625 B

(45)授权公告日 2020.09.08

(21)申请号 201680019511.5

(22)申请日 2016.03.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107408625 A

(43)申请公布日 2017.11.28

(30)优先权数据
2015-071409 2015.03.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/060056 2016.03.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/158923 JA 2016.10.06

(73)专利权人 TDK株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 佐佐木智生

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 杨琦

(51)Int.Cl.
H01L 43/10(2006.01)
G01R 33/09(2006.01)
G11B 5/39(2006.01)
H01F 10/14(2006.01)
H01F 10/16(2006.01)
H01F 10/26(2006.01)
H01F 10/32(2006.01)
H01L 21/8246(2006.01)
H01L 27/105(2006.01)
H01L 29/82(2006.01)
H01L 43/08(2006.01)

(56)对比文件
US 2013221461 A1,2013.08.29

审查员 蒋佳

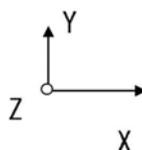
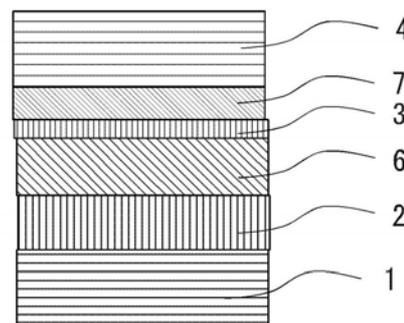
权利要求书3页 说明书22页 附图15页

(54)发明名称

磁阻效应元件

(57)摘要

该磁阻效应元件中,具有第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被所述第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,具有被所述第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,所述隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$)表示,并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,所述隧道势垒层具有与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部、和与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层的至少一者晶格不匹配的晶格不匹配部,A位点为多个非磁性元素的二价阳离子,B位点为铝离子,所述组成式中,二价阳离子的元素数低于铝离子的元素数的一半。



100

1. 一种磁阻效应元件,其特征在于,
具有:
第一铁磁性金属层、
第二铁磁性金属层、和
被所述第一铁磁性金属层及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,
所述隧道势垒层由组成式 AB_2O_x 表示,并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,其中, $0 < x \leq 4$,

所述隧道势垒层具有:晶格匹配部,其与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层两者晶格匹配;和晶格不匹配部,其与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层的至少一者晶格不匹配,

A位点为多个非磁性元素的二价阳离子,

B位点为铝离子,

所述组成式中,二价阳离子的元素数低于铝离子的元素数的一半,

在通过将包含所述隧道势垒层与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层的界面的截面TEM图像进行傅里叶变换,除去层叠方向以外的电子束衍射点,进行反傅里叶变换而得到的反傅里叶图像的晶格线中,

所述晶格匹配部是所述晶格线在宽度方向连续,并且从所述第一铁磁性金属层经由所述隧道势垒层连续地连接至所述第二铁磁性金属层的部分,

所述晶格不匹配部是所述晶格线在宽度方向连续,并且与所述第一铁磁性金属层及所述第二铁磁性金属层中的至少一者不连续地连接的部分、或者是所述晶格线在宽度方向连续,而未检测到连续地连接至所述第一铁磁性金属层及所述第二铁磁性金属层中的至少一者的晶格线的部分。

2. 根据权利要求1所述的磁阻效应元件,其特征在于,

所述晶格匹配部的体积相对于所述隧道势垒层整体的体积的比为65~95%。

3. 根据权利要求1所述的磁阻效应元件,其特征在于,

所述非磁性元素的二价阳离子相对于所述铝离子为15~42.5%的比例。

4. 根据权利要求1所述的磁阻效应元件,其特征在于,

在所述非磁性元素的二价阳离子中以12.5~90%的比例含有所述非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中具有最大离子半径的元素。

5. 根据权利要求1所述的磁阻效应元件,其特征在于,

所述隧道势垒层以立方晶为基本结构。

6. 根据权利要求1所述的磁阻效应元件,其特征在于,

所述非磁性元素中,二价阳离子为选自Mg、Zn、Cd、Ag、Pt及Pb中的任一种。

7. 根据权利要求1所述的磁阻效应元件,其特征在于,

所述第一铁磁性金属层的矫顽力比所述第二铁磁性金属层的矫顽力大。

8. 一种磁阻效应元件,其特征在于,

具有:

第一铁磁性金属层、

第二铁磁性金属层、和

被所述第一铁磁性金属层及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层，

所述隧道势垒层由组成式 AB_2O_x 表示，并且是阳离子的排列无规的尖晶石结构，其中， $0 < x \leq 4$ ，

所述隧道势垒层具有：晶格匹配部，其与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层两者晶格匹配；和晶格不匹配部，其与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层的至少一者晶格不匹配，

A位点为多个非磁性元素的二价阳离子，

所述非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中具有最大离子半径的元素在二价阳离子中以12.5~90%的比例含有，

B位点为铝离子，

在通过将包含所述隧道势垒层与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层的界面的截面TEM图像进行傅里叶变换，除去层叠方向以外的电子束衍射点，进行反傅里叶变换而得到的反傅里叶图像的晶格线中，

所述晶格匹配部是所述晶格线在宽度方向连续，并且从所述第一铁磁性金属层经由所述隧道势垒层连续地连接至所述第二铁磁性金属层的部分，

所述晶格不匹配部是所述晶格线在宽度方向连续，并且与所述第一铁磁性金属层及所述第二铁磁性金属层中的至少一者不连续地连接的部分、或者是所述晶格线在宽度方向连续，而未检测到连续地连接至所述第一铁磁性金属层及所述第二铁磁性金属层中的至少一者的晶格线的部分。

9. 根据权利要求8所述的磁阻效应元件，其特征在于，

所述晶格匹配部的体积相对于所述隧道势垒层整体的体积的比为65~95%。

10. 根据权利要求8所述的磁阻效应元件，其特征在于，

所述隧道势垒层以立方晶为基本结构。

11. 根据权利要求8所述的磁阻效应元件，其特征在于，

所述非磁性元素中，二价阳离子为选自Mg、Zn、Cd、Ag、Pt及Pb中的任一种。

12. 根据权利要求8所述的磁阻效应元件，其特征在于，

所述第一铁磁性金属层的矫顽力比所述第二铁磁性金属层的矫顽力大。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的磁阻效应元件，其特征在于，

所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层的至少任一者具有相对于叠层方向为垂直的磁各向异性。

14. 根据权利要求1~12中任一项所述的磁阻效应元件，其特征在于，

所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层的至少任一者为 $Co_2Mn_{1-a}Fe_aAl_bSi_{1-b}$ ，其中， $0 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 1$ 。

15. 根据权利要求1~12中任一项所述的磁阻效应元件，其特征在于，

所述非磁性元素的二价阳离子相对于所述铝离子为7.5~37.5%的比例。

16. 根据权利要求1~12中任一项所述的磁阻效应元件，其特征在于，

所述隧道势垒层的所述晶格匹配部平行于膜面方向的大小为30nm以下。

17. 根据权利要求1~12中任一项所述的磁阻效应元件，其特征在于，

所述隧道势垒层的膜厚为1.7nm以上且3.0nm以下。

18. 一种磁阻效应元件,其特征在于,
具有:

第一铁磁性金属层、

第二铁磁性金属层、和

被所述第一铁磁性金属层及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,

所述隧道势垒层由组成式 AB_2O_x 表示,其中, $0 < x \leq 4$,

所述隧道势垒层具有:晶格匹配部,其与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层两者晶格匹配;和晶格不匹配部,其与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层的至少一者晶格不匹配,

所述隧道势垒层是阳离子的排列无规的尖晶石结构,

且,组成式中的A位点包含多个非磁性元素的阳离子,

B位点为铝离子,

在通过将包含所述隧道势垒层与所述第一铁磁性金属层和所述第二铁磁性金属层的界面的截面TEM图像进行傅里叶变换,除去层叠方向以外的电子束衍射点,进行反傅里叶变换而得到的反傅里叶图像的晶格线中,

所述晶格匹配部是所述晶格线在宽度方向连续,并且从所述第一铁磁性金属层经由所述隧道势垒层连续地连接至所述第二铁磁性金属层的部分,

所述晶格不匹配部是所述晶格线在宽度方向连续,并且与所述第一铁磁性金属层及所述第二铁磁性金属层中的至少一者不连续地连接的部分、或者是所述晶格线在宽度方向连续,而未检测到连续地连接至所述第一铁磁性金属层及所述第二铁磁性金属层中的至少一者的晶格线的部分。

19. 根据权利要求18所述的磁阻效应元件,其特征在于,

所述晶格匹配部的体积相对于所述隧道势垒层整体的体积的比为65~95%。

20. 根据权利要求18或19所述的磁阻效应元件,其特征在于,

所述隧道势垒层的所述晶格匹配部平行于膜面方向的大小为30nm以下。

21. 根据权利要求18或19所述的磁阻效应元件,其特征在于,

所述隧道势垒层的膜厚为1.7nm以上且3.0nm以下。

磁阻效应元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磁阻效应元件。

[0002] 本申请基于2015年3月31日在日本申请的日本特愿2015-071409号主张优先权,并将其内容引用于此。

背景技术

[0003] 已知有由铁磁性层和非磁性层的多层膜构成的巨大磁阻(GMR)元件、及在非磁性层使用了绝缘层(隧道势垒层、势垒层)的隧道磁阻(TMR)元件。一般而言,TMR元件的元件电阻比GMR元件的元件电阻高,但TMR元件的磁阻(MR)比比GMR元件的MR比大。TMR元件能够分类成两种。第一种是仅利用了隧道效应的TMR元件,该隧道效应利用了铁磁性层间的波函数的渗透效应。第二种是利用了相干隧道的TMR元件,该相干隧道在产生上述的隧道效应时利用了产生隧道的非磁性绝缘层的特定的轨道的传导。已知利用了相干隧道的TMR元件可以得到比仅利用了隧道的TMR元件更大的MR比。为了引起该相干隧道效应,铁磁性层和非磁性绝缘层相互为晶质,产生铁磁性层与非磁性绝缘层的界面结晶学连续的情况。

[0004] 磁阻效应元件在各种用途中使用。例如,作为磁传感器,已知有磁阻效应型磁传感器,硬盘驱动器的播放功能中,磁阻效应元件决定其特性。这是将磁阻效应元件的磁化方向根据来自外部的磁场而变化的效果作为磁阻效应元件的电阻变化进行检测的情况。今后期待的设备是磁阻变化型随机存取存储器(MRAM)。MRAM是使二层的铁磁性的磁方向按照平行和反平行适当变化,将磁阻读入成0和1的数字信号的存储器。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第5586028号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2013-175615号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:Hiroaki Sukegawa,a[1]Huixin Xiu,Tadakatsu Ohkubo,Takao Furubayashi,Tomohiko Niizeki,Wenhong Wang,Shinya Kasai,Seiji Mitani,Koichiro Inomata,and Kazuhiro Hono,APPLIED PHYSICS LETTERS 96,212505[1](2010)

[0011] 非专利文献2:Thomas Scheike,Hiroaki Sukegawa,Takao Furubayashi,Zhenchao Wen,Koichiro Inomata,Tadakatsu Ohkubo,Kazuhiro Hono and Seiji Mitani,Applied Physics Letters,105,242407(2014)

[0012] 非专利文献3:Yoshio Miura,Shingo Muramoto,Kazutaka Abe,and Masafumi Shirai,Physical Review B 86,024426(2012)

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 近年来,为了产生该相干隧道,需要使用MgO作为非磁性绝缘层。但是,在将MgO用

作非磁性绝缘层的情况下,存在施加于TMR元件的偏压变高时,MR比大幅减小的课题。

[0015] 今后的磁传感器或MRAM等设备中,需要即使在较高的偏压下,也可以得到充分的MR比。偏压下的MR比的减小相关的一个指标为 V_{half} 。 V_{half} 是指以低偏压为基准,相对于低偏压施加时的MR比,MR比减半的偏压。低偏压例如1mV。另外,根据磁阻效应元件的电阻值等的条件所得到的最佳的低偏压不同,因此,低偏压只要至少为比 V_{half} 小十分之一以下的电压即可。

[0016] 磁传感器中,为了观测地磁或生物磁等微小的磁场,必须放大在电路上作为电阻变化而得到的电信号。一直以来,为了实现高灵敏度,不仅需要增大MR比,还需要增大输出电压或输出电流,需要较高的偏压下的驱动。在MRAM时写入的动作中需要较高的电压驱动。自旋转移力矩型(STT)MRAM中,需要将铁磁性层的磁化方向越变化而越高的电流密度施加于磁阻效应元件。铁磁性层的磁化方向是自旋极化电流作用于铁磁性层的自旋的效果。重写电流与MR比同样地,由于较强的自旋极化电流而产生,因此,在STT-MRAM中同样地高的偏压下,也需要较高的MR比。

[0017] 专利文献1及非专利文献1中报告了作为代替MgO的材料,尖晶石结构的隧道势垒是有效的。已知以 MgAl_2O_4 的组成式表示的尖晶石隧道势垒可以得到与MgO同等的MgO比,同时在较高的偏压下,可以得到比MgO高的MR比。另外,专利文献2、非专利文献2及非专利文献3中记载了为了得到较高的MR比,需要 MgAl_2O_4 为不规则的尖晶石结构。这里所说的不规则的尖晶石结构是指O原子的排列采取与尖晶石大致同等的密排立方晶格,但具有Mg和Al的原子排列混乱的结构,作为整体为立方晶的结构。本来的尖晶石中,Mg和Al在氧离子的四面体间隙及八面体间隙中有规律地排列。但是,在不规则的尖晶石结构中,它们随机地配置,因此,结晶的对称性变化,实际上成为晶格常数从 MgAl_2O_4 的约0.808nm减半的结构。

[0018] 本发明是鉴于上述情况而成的,其目的在于提供一种在较高的偏压下产生比使用了现有的尖晶石隧道势垒的TMR元件更高的MR比的磁阻效应元件。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 为了解决上述课题,本发明所涉及的磁阻效应元件具有:第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$)表示,并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,A为多个非磁性元素的二价阳离子,B为铝离子,组成式中,二价阳离子的元素数低于铝离子的元素数的一半。

[0021] 在具有阳离子不规则的尖晶石结构的隧道势垒层中,通过在二价阳离子的位点配置不同的非磁性元素,基本晶格常数成为现有的尖晶石结构的一半,MR比增大。通过将非磁性元素的构成元素数设为低于铝离子的元素数的一半,在阳离子处产生空穴,空穴和两种以上的非磁性元素占据阳离子,晶格的周期性混乱,因此,MR比进一步增大。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0022] 为了解决上述课题,本发明所涉及的磁阻效应元件,其特征在于,具有:第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$)表示,并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,隧道势垒层具有:晶格匹配部,其与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配;和晶格不匹配部,其与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的至少一者晶格不匹配,A为多个非磁性元

素的二价的阳离子,B为铝离子,组成式中,二价阳离子的元素数低于铝离子的元素数的一半。

[0023] 具有阳离子不规则的尖晶石结构的隧道势垒层中,通过在二价阳离子的位点配置不同的非磁性元素,基本晶格常数成为现有的尖晶石结构的一半,MR比增大。进一步,隧道势垒层中局部存在与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部分。一般而言,隧道势垒层可以全部与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配。但是,全部晶格匹配时,通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子相互干涉,因此,难以通过隧道势垒层。相反地,如果隧道势垒层中存在与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部、和与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的至少一者晶格不匹配的晶格不匹配部,则在晶格不匹配的部分通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子的干涉被适当切断,自旋极化的电子容易通过隧道势垒层。另外,通过B为铝离子,晶格常数容易与含有作为通常的铁磁性体的铁或钴等元素的合金的晶格常数一致,能够实现较高的电压下的MR比增大。

[0024] 上述磁阻效应元件中,隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积相对于隧道势垒层整体的体积的体积比也可以为65~95%。在隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积比为65%以下的情况下,相干隧道的效果减小,因此,MR比减小。另外,在隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积比为95%以上的情况下,不会减弱通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子相互干涉的效果,不会观测到自旋极化的电子通过隧道势垒层的效果的增大。通过将非磁性元素的构成元素数设为低于铝离子的元素数的一半,在阳离子处产生空穴,空穴和两种以上的非磁性元素占据阳离子,晶格的周期性混乱,因此,MR比进一步增大。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0025] 上述磁阻效应元件中,非磁性元素的二价阳离子相对于铝离子也可以为15~42.5%的比例。通过非磁性元素的二价阳离子相对于铝离子为15~42.5%的比例,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制了 V_{half} 的减少。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0026] 上述磁阻效应元件中,在非磁性元素的二价阳离子中以12.5~90%的比例含有非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中具有最大离子半径的元素。通过非磁性元素的二价阳离子中以12.5~90%的比例含有非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中具有最大离子半径的元素,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制了 V_{half} 的现象。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0027] 为了解决上述课题,本发明所涉及的磁阻效应元件具有:第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$)表示,并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,A为多个非磁性元素的二价阳离子,是在二价阳离子中以12.5~90%的比例含有非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中具有最大离子半径的元素的隧道势垒层,B为铝。

[0028] 具有阳离子不规则的尖晶石结构的隧道势垒层中,通过在二价阳离子的位点配置

不同的非磁性元素,基本晶格常数成为现有的尖晶石结构的一半,MR比增大。离子半径的差较小时,阳离子难以秩序化,成为比通常的尖晶石结构的晶格常数小的晶格常数,因此,在离子半径接近的两种以上的元素的情况下,MR比进一步增大。通过为非磁性元素的二价阳离子相对于铝离子为15~42.5%的比例的隧道势垒层,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制 V_{half} 的减少。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0029] 为了解决上述课题,本发明所涉及的磁阻效应元件具有:第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$)表示,并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,隧道势垒层具有与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部、和与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的至少一者晶格不匹配的晶格不匹配部,A为多个非磁性元素的二价阳离子,在二价的阳离子中以12.5~90%的比例含有非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中最大离子半径的元素,B为铝。

[0030] 具有阳离子不规则的尖晶石结构的隧道势垒层中,通过在二价阳离子的位点配置不同的非磁性元素,基本晶格常数成为现有的尖晶石结构的一半,MR比增大。进一步,隧道势垒层中局部存在与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部分。一般而言,隧道势垒层可以全部与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配。但是,全部晶格匹配时,通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子相互干涉,因此,难以通过隧道势垒层。相反地,隧道势垒层存在与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部、和与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的至少一者晶格不匹配的晶格不匹配部时,在晶格不匹配的部分通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子的干涉被适当切断,发生了自旋极化的电子容易通过隧道势垒层。另外,如果为在二价阳离子中以12.5~90%的比例含有非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中最大离子半径的元素的隧道势垒层,则非磁性元素的二价阳离子容易不规则化,磁阻比变大。另外,通过B为铝离子,晶格常数容易与含有作为通常的铁磁性体的铁或钴等元素的合金的晶格常数一致,能够实现较高的电压下的MR比增大。

[0031] 上述磁阻效应元件中,隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积相对于隧道势垒层整体的体积的体积比也可以为65~95%。在隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积比为65%以下的情况下,相干隧道的效果减小,因此,MR比减小。另外,在隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积比为95%以上的情况下,不会减弱通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子相互干涉的效果,不会观测到发生了自旋极化的电子通过隧道势垒层的效果的增大。离子半径的差较小时,阳离子难以秩序化,成为比通常的尖晶石结构的晶格常数小的晶格常数,因此,在离子半径接近的两种以上的元素的情况下,MR比进一步增大。通过为非磁性元素的二价阳离子相对于铝离子为15~42.5%的比例的隧道势垒层,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制 V_{half} 的减小。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0032] 上述磁阻效应元件中,所述隧道势垒层也可以以立方晶为基本结构。通过隧道势垒层成为立方晶,特定的隧道轨道以外的帮助减少,MR比增大。即使隧道势垒层稍微偏离立方晶,也发挥特性,但立方晶一方显示更高的MR比。

[0033] 上述磁阻效应元件中,在非磁性元素中,二价阳离子也可以为Mg、Zn、Cd、Ag、Pt及Pb的任一种。在这些非磁性元素的二价为稳定状态,且成为隧道势垒层的构成元素的情况下,能够实现相干隧道,从而MR比增大。

[0034] 上述磁阻效应元件中,第一铁磁性金属层的矫顽力也可以比第二铁磁性金属层的矫顽力大。通过第一铁磁性金属层与第二铁磁性金属层的矫顽力不同,作为自旋阀发挥作用,能够进行设备应用。

[0035] 上述磁阻效应元件中,第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的至少任一者也可以具有相对于层叠方向垂直的磁各向异性。在用作MRAM或高频设备的情况下,不会施加偏磁场,因此,能够进行设备的缩小化。另外,具有较高的抗热干扰性,因此,能够作为记录元件发挥作用。

[0036] 上述磁阻效应元件中,第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的至少任一者也可以为 $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Fe}_a\text{Al}_b\text{Si}_{1-b}$ ($0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1$)。 $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Fe}_a\text{Al}_b\text{Si}_{1-b}$ 为自旋极化率较高的铁磁性金属材料,能够得到比使用其它铁磁性金属材料时更高的MR比。

[0037] 上述磁阻效应元件中,也可以为非磁性元素的二价阳离子相对于铝离子为7.5~37.5%的比例的隧道势垒层。通过为非磁性元素的二价阳离子相对于铝离子为7.5~37.5%的比例的隧道势垒层,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制了 V_{half} 的现象。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0038] 为了解决上述课题,本发明所涉及的磁阻效应元件具有:第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$)表示,并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,并且,组成式中的A位点含有多个非磁性元素的阳离子,B位点为铝。通过在隧道势垒层的尖晶石结构的阳离子位点配置不同的非磁性元素,从而基本晶格常数成为现有的尖晶石结构的一半,MR比增大。

[0039] 上述磁阻效应元件中,在室温下为1V以上的电压施加下,磁阻比也可以为100%以上。高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0040] 为了解决上述课题,本发明所涉及的磁阻效应元件具有:第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$)表示,隧道势垒层具有与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部、和与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的至少一者晶格不匹配的晶格不匹配部,并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,并且,组成式中的A位点含有多个非磁性元素的阳离子,B位点为铝离子。通过在隧道势垒层的尖晶石结构的阳离子位点配置不同的非磁性元素,从而基本晶格常数成为现有的尖晶石结构的一半,MR比增大。另外,通过B为铝离子,从而晶格常数容易与含有作为通常的铁磁性体的铁或钴等元素的合金的晶格常数一致,能够实现较高的电压下的MR比增大。

[0041] 具有阳离子不规则的尖晶石结构的隧道势垒层中,通过在二价阳离子的位点配置不同的非磁性元素,从而基本晶格常数成为现有的尖晶石结构的一半,MR比增大。进一步,隧道势垒层局部存在与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部分。一般而言,隧道势垒层也可以全部与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶

格匹配。但是,全部晶格匹配时,通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子相互干涉,因此,难以通过隧道势垒层。相反地,局部存在晶格匹配的晶格匹配部分时,在晶格不匹配的部分通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子的干涉被适当切断,发生了自旋极化的电子变得容易通过隧道势垒层。

[0042] 上述磁阻效应元件中,隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积相对于隧道势垒层整体的体积的体积比也可以为65~95%。在隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积比为65%以下的情况下,相干隧道的效果减小,因此,MR比减小。另外,在隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积比为95%以上的情况下,不会减弱通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子相互干涉的效果,不会观测到发生了自旋极化的电子通过隧道势垒层的效果的增大。另外,该 V_{half} 为1V以上,高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0043] 上述磁阻效应元件中,隧道势垒层的晶格匹配部分平行于膜面方向的大小为30nm以下。

[0044] 上述磁阻效应元件中,隧道势垒层的膜厚也可以为1.7nm以上且3.0nm以下。

[0045] 发明效果

[0046] 根据本发明,能够提供在较高的偏压下产生比使用了现有的尖晶石隧道势垒的TMR元件更高的MR比的磁阻效应元件。

附图说明

[0047] 图1是磁阻效应元件的层叠结构。

[0048] 图2是尖晶石的晶体结构的图。

[0049] 图3是具有以规则尖晶石结构和本发明的隧道势垒层假定的晶格常数的、具有Fm-3m的对称性的不规则尖晶石结构的示意图。

[0050] 图4是具有以规则尖晶石结构和本发明的隧道势垒层假定的晶格常数的、具有Fm-3m的对称性的不规则尖晶石结构的示意图。

[0051] 图5是具有以规则尖晶石结构和本发明的隧道势垒层假定的晶格常数的、具有Fm-3m的对称性的不规则尖晶石结构的示意图。

[0052] 图6是具有以规则尖晶石结构和本发明的隧道势垒层假定的晶格常数的、具有F-43m的对称性的不规则尖晶石结构的示意图。

[0053] 图7是具有以规则尖晶石结构和本发明的隧道势垒层假定的晶格常数的、具有F-43m的对称性的不规则尖晶石结构的示意图。

[0054] 图8是从层叠方向的垂直方向观察实施方式的磁阻效应元件的评价结构的图。

[0055] 图9是从层叠方向观察磁阻效应元件100的评价结构的图。

[0056] 图10是评价实施例1的磁阻效应元件100的磁阻效应的图。

[0057] 图11是评价实施例1的磁阻效应元件100的磁阻效应的偏压依赖性的图。

[0058] 图12是评价实施例2的磁阻效应元件100的磁阻效应的偏压依赖性的图。

[0059] 图13是评价实施例3的磁阻效应元件100的磁阻效应的偏压依赖性的图。

[0060] 图14是评价实施例4的磁阻效应元件100的磁阻效应的偏压依赖性的图。

[0061] 图15是评价实施例5的磁阻效应元件100的磁阻效应的偏压依赖性的图。

- [0062] 图16是评价实施例6的磁阻效应元件100的磁阻效应的偏压依赖性的图。
- [0063] 图17是绘制根据实施例7的磁阻效应的测定结果求得的 V_{half} 和根据EDS求得的二价阳离子中的Zn的量的图。
- [0064] 图18是绘制根据实施例8的磁阻效应的测定结果求得的 V_{half} 和根据EDS求得的A位点的量的图。
- [0065] 图19是绘制根据实施例9的磁阻效应的测定结果求得的 V_{half} 和根据EDS求得的二价阳离子中的Zn的量的图。
- [0066] 图20是绘制根据实施例10的磁阻效应的测定结果求得的 V_{half} 和根据EDS求得的A位点的量的图。
- [0067] 图21是评价比较例1的磁阻效应元件100的磁阻效应的偏压依赖性的图。
- [0068] 图22是评价比较例2的磁阻效应元件100的磁阻效应的偏压依赖性的图。
- [0069] 图23是评价比较例3的磁阻效应元件100的磁阻效应的偏压依赖性的图。
- [0070] 图24是隧道势垒层与铁磁性金属层发生晶格匹配的部分的一例。图24(A)是高分辨率的截面TEM,图24(B)是进行过反傅里叶分析的图。
- [0071] 图25是实施例11的包含与层叠方向平行的方向的截面的结构图。
- [0072] 图26是表示实施例11的隧道势垒层与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部分的比例和元件的特性的图。图26(A)是表示第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的磁化方向平行时的元件电阻(R_p)的图。图26(B)是表示第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的磁化方向反平行时的元件电阻(R_{ap})的图。图26(C)是表示元件的磁阻比的图。图26(D)是表示元件的 V_{half} 的图。
- [0073] 图27是表示实施例12中得到的元件的磁阻比与膜厚的关系的图。
- [0074] 符号的说明:
- [0075] 100…磁阻效应元件、1…基板、2…基底层、3…隧道势垒层、4…盖层、5…电极层、6…第一铁磁性金属层、7…第二铁磁性金属层、8…电极垫、71…电流源、72…电压计。

具体实施方式

[0076] 以下,参照附图并详细地说明本发明的实施方式。此外,附图的说明中,对相同的要素标注相同的符号,并省略重复的说明。

[0077] (第一实施方式)

[0078] 以下,对第一实施方式的磁阻效应元件100进行说明。磁阻效应元件100具有:第一铁磁性金属层6、第二铁磁性金属层7、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层3。隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$)表示,并且为阳离子排列不规则的尖晶石结构,A为多个非磁性元素的二价阳离子,B为铝,组成式中,二价阳离子的元素数低于铝离子的元素数的一半。

[0079] (基本结构)

[0080] 图1所示的例子中,磁阻效应元件100设于基板1上,并且是从基板1起依次具备基底层2、第一铁磁性金属层6、隧道势垒层3、第二铁磁性金属层7、及盖层4的层叠结构。

[0081] (隧道势垒层)

[0082] 隧道势垒层3由非磁性绝缘材料构成。一般而言,隧道势垒层的膜厚为3nm以下的

厚度,利用金属材料夹住隧道势垒层时,金属材料的原子具有的电子的波函数超过隧道势垒层3而扩展,因此,尽管在电路上存在绝缘体,也能够流通电流。磁阻效应元件100为利用铁磁性金属材料(第一铁磁性金属层6及第二铁磁性金属层7)夹住隧道势垒层3的结构,根据夹住的铁磁性金属各自的磁化方向的相对角决定电阻值。磁阻效应元件100中,具有通常的隧道效应和限定隧穿时的轨道的相干隧道效应。通常的隧道效应中,根据铁磁性材料的自旋极化率得到磁阻效应。另一方面,相干隧道中,由于限定了隧穿时的轨道,因此,能够期待铁磁性材料的自旋极化率以上的效果。因此,为了表现相干隧道效应,需要铁磁性材料与隧道势垒层3结晶化,且在特定的方位进行接合。

[0083] (尖晶石结构)

[0084] 图2中表示尖晶石结构。存在氧与阳离子进行4配位的A位点和氧与阳离子进行6配位的B位点。这里指出阳离子不规则的尖晶石结构的Sukene1结构是在规则尖晶石的氧原子位置几乎没有改变的状态下具有规则尖晶石结构的一半的晶格常数,阳离子位于原本未占有的氧原子的四面体位置及八面体位置的结构。此时,全部中具有图3~图7所示的5种结构的可能性,但只要是这些结构的任一种、或它们混合而成的结构即可。

[0085] (不规则的尖晶石结构的定义)

[0086] 本说明书中,有时将阳离子不规则的尖晶石结构称为Sukene1结构。Sukene1结构是指O原子的排列采取与尖晶石大致同等的密排立方晶格,但具有阳离子的原子排列混乱的结构,作为整体为立方晶的结构。本来的尖晶石中,阳离子在氧离子的四面体间隙及八面体间隙中有规律地排列。但是,在Sukene1结构中,它们随机地配置,因此,结晶的对称性变化,实际上成为晶格常数减半的结构。通过改变该晶格重复单元,与铁磁性金属层材料的电子结构(能带结构)的组合发生变化,因此,出现相干隧道效应引起的较大的TMR增强。例如,已知作为非磁性的尖晶石材料的 $MgAl_2O_4$ 的空间群为Fd-3m,但晶格常数减半的不规则的尖晶石结构的空间群变化成Fm-3m或F-43m,全部具有5种结构(非专利文献2),也可以是它们的任一结构。

[0087] 另外,本说明书中,Sukene1结构未必需要为立方晶。在层叠结构中,晶体结构受到基底的材料的晶体结构的影响,晶格局部畸变。各个的材料具有块的晶体结构,但在制成薄膜的情况下,可以采取以块的晶体结构为基本,局部畸变的晶体结构。特别是本发明中的隧道势垒层为非常薄的结构,容易受到与隧道势垒层相接的层的晶体结构的影响。但是,Sukene1结构的块的晶体结构为立方晶,本说明书中的Sukene1结构包含在Sukene1结构不是立方晶的情况下也稍微偏离立方晶的结构。一般而言,本说明书中的从Sukene1结构的立方晶的偏离较少,依赖于评价结构的测定方法的精度。

[0088] B位点为铝离子。

[0089] A位点为多个非磁性元素的二价阳离子。在此,二价阳离子的元素数低于铝离子的元素数的一半。通过将非磁性元素的构成元素数设为低于铝离子的元素数的一半,在阳离子处产生空穴,空穴和两种以上的非磁性元素占据阳离子,晶格的周期性混乱,因此,MR比进一步增大。另外,该 V_{half} 为1V以上,高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0090] 非磁性元素的二价阳离子优选为Mg、Zn、Cd、Ag、Pt及Pb的任一种。这些非磁性元素的二价为稳定状态,这些多种非磁性元素成为隧道势垒层的构成元素时,促进不规则化,相

干隧道增大,MR比增大。

[0091] 多个非磁性元素的二价阳离子的离子半径的差优选为0.2Å以下。离子半径的差较小时,阳离子难以秩序化,成为比通常的尖晶石结构的晶格常数小的晶格常数,因此,在离子半径接近的两种以上的元素的情况下,促进不规则化,MR比进一步增大。

[0092] 非磁性元素的二价阳离子相对于铝离子优选为15~42.5%的比例。通过非磁性元素的二价阳离子相对于铝离子为15~42.5%的比例,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制了 V_{half} 的减少。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等的施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0093] 优选在非磁性元素的二价阳离子中以12.5~90%的比例含有非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中具有最大离子半径的元素。通过非磁性元素的二价阳离子中以12.5~90%的比例含有非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中具有最大离子半径的元素,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制了 V_{half} 的现象。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0094] 隧道势垒层优选局部存在与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部分。一般而言,隧道势垒层也可以全部与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配。但是,全部晶格匹配时,通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子相互干涉,因此,难以通过隧道势垒层。相反地,局部存在发生晶格匹配的晶格匹配部分时,在晶格不匹配的部分通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子的干涉被适当切断,发生了自旋极化的电子容易通过隧道势垒层。隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积相对于隧道势垒层整体的体积的体积比优选为65~95%。在隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积比为65%以下的情况下,相干隧道的效果减小,因此,MR比减小。另外,在隧道势垒层中的晶格匹配部分的体积比为95%以上的情况下,不会减弱通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子相互干涉的效果,不会观测到发生了自旋极化的电子通过隧道势垒层的效果的增大。

[0095] (第一铁磁性金属层)

[0096] 作为第一铁磁性金属层6的材料,例如可以举出选自自由Cr、Mn、Co、Fe及Ni构成的组中的金属、含有一种以上的上述组的金属且呈现铁磁性的合金。还可以举出含有选自上述组的1种或多种金属、和B、C及N中的至少1种以上的元素的合金。具体而言,能够示例Co-Fe或Co-Fe-B。另外,为了得到较高的输出,优选为 Co_2FeSi 等的赫斯勒合金(Heusler alloy)。赫斯勒合金含有具有 X_2YZ 的化学组成的金属间化合物,X为周期表上Co、Fe、Ni或Cu族的过渡金属元素或贵金属元素,Y为Mn、V、Cr或Ti族的过渡金属并且能够采用X的元素种类,Z为III族到V族的典型元素。例如可以举出 Co_2FeSi 、 Co_2MnSi 或 $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Fe}_a\text{Al}_b\text{Si}_{1-b}$ 等。另外,为了使矫顽力比第二铁磁性金属层7大,作为与第一铁磁性金属层6相接的材料,也可以使用IrMn、PtMn等的反铁磁性材料。另外,为了不使第一铁磁性金属层6的漏磁场影响第二铁磁性金属层7,也可以设为合成铁磁性耦合的结构。

[0097] 在将第一铁磁性金属层6的磁化方向相对于层叠面设为垂直的情况下,优选使用Co与Pt的层叠膜。第一铁磁性金属层6设为例如 $[\text{Co}(0.24\text{nm})/\text{Pt}(0.16\text{nm})]_6/\text{Ru}(0.9\text{nm})/[\text{Pt}(0.16\text{nm})/\text{Co}(0.16\text{nm})]_4/\text{Ta}(0.2\text{nm})/\text{FeB}(1.0\text{nm})$,由此能够将磁化方向设为垂直。

[0098] (第二铁磁性金属层)

[0099] 作为第二铁磁性金属层7的材料,可以应用铁磁性材料、特别是软磁性材料,例如可以举出:选自由Cr、Mn、Co、Fe及Ni构成的组中的金属;含有1种以上的上述组的金属的合金;或含有选自上述组的1种或多种金属和B、C及N的至少1种以上的元素的合金。具体而言,能够示例Co-Fe、Co-Fe-B、Ni-Fe。

[0100] 在将第二铁磁性金属层7的磁化方向相对于层叠面设为垂直的情况下,优选将铁磁性材料设为2.5nm以下。能够在第二铁磁性金属层7与隧道势垒层3的界面,对第二铁磁性金属层7附加垂直磁各向异性。另外,垂直磁各向异性由于增厚第二铁磁性金属层7的膜厚而效果衰减,因此,第二铁磁性金属层7的膜厚优选较薄。

[0101] 一般而言,第一铁磁性金属层6成为固定磁化方向的结构,第一铁磁性金属层6被称为固定层。另外,第二铁磁性金属层7的磁化方向与第一铁磁性金属层6相比,能够更容易根据外部磁场或自旋力矩而可变,因此,被称为自由层。

[0102] (基板)

[0103] 也可以将本发明的磁阻效应元件形成于基板上。在该情况下,优选基板1使用平坦性优异的材料。基板1根据作为目的的产品而不同。例如,在MRAM的情况下,能够使用在磁阻效应元件下以Si基板形成的电路。或在磁头的情况下,能够使用容易加工的AlTiC基板。

[0104] (基底层)

[0105] 在将本发明的磁阻效应元件形成于基板上的情况下,也可以在基板上首先形成基底层。在该情况下,基底层2用于控制第一铁磁性金属层6及第一铁磁性金属层6之上的层的结晶取向性、结晶粒径等的结晶性。因此,基底层2的材料的选择非常重要。以下,对基底层2的材料及构成进行说明。此外,作为基底层,也可以为导电性及绝缘性的任一种,但在向基底层通电的情况下,优选使用导电性材料。首先,作为基底层2的第一例,可以举出具有(001)取向的NaCl结构,且含有选自Ti、Zr、Nb、V、Hf、Ta、Mo、W、B、Al、Ce中的至少一种元素的氮化物的层。作为基底层2的第二例,可以举出由 RTO_3 构成的(002)取向的钙钛矿系导电性氧化物的层。在此,位点R含有选自Sr、Ce、Dy、La、K、Ca、Na、Pb、Ba中的至少一种元素,位点T含有选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Nb、Mo、Ru、Ir、Ta、Ce、Pb中的至少一种元素。作为基底层2的第三例,可以举出具有(001)取向的NaCl结构,且含有选自Mg、Al、Ce中的至少一种元素的氧化物的层。作为基底层2的第四例,可以举出具有(001)取向的四方晶结构或立方晶结构,且含有选自Al、Cr、Fe、Co、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Mo、W中的至少一种元素的层。作为基底层2的第五例,可以举出组合上述第一~第四例的任意层且层叠了2层以上的层叠结构。这样,通过对基底层的结构进行设计,能够控制铁磁性层2及铁磁性层2之上的层的结晶性并且能够改善磁特性。

[0106] (盖层)

[0107] 也可以在本发明的磁阻效应元件的第二铁磁性金属层上形成盖层。盖层4设置于第二铁磁性金属层7的层叠方向的上部,用于控制结晶取向性、结晶粒径等的结晶性及元素的扩散。在形成了bcc结构的自由层的情况下,盖层的晶体结构也可以是fcc结构、hcp结构或bcc结构的任一种。在形成了fcc结构的自由层的情况下,盖层的晶体结构也可以是fcc结构、hcp结构或bcc结构的任一种。盖层的膜厚只要是可以得到应变缓和效果,进而看不到分路引起的MR比的减少的范围即可。盖层的膜厚优选为1nm以上且30nm以下。

[0108] (元件的形状,尺寸)

[0109] 由构成本发明的第一铁磁性金属层、隧道势垒层及第二铁磁性金属层2构成的层叠体为柱状的形状,俯视层叠体得到的形状能够采用圆形、四边形、三角形、多边形等各种形状,但从对称性的方面来看,优选为圆形。即,层叠体优选为圆柱状。图8及图9中示例磁阻效应元件的形状及尺寸。图8是从磁阻效应元件100的层叠方向的侧面观察得到的结构图。图8的磁阻效应元件100在图1所记载的盖层4的上部形成有电极层5。图9是从磁阻效应元件100的层叠方向观察得到的结构图。此外,图9中还图示有电流源71和电压计72。如图8和图9所记载的,磁阻效应元件100被加工成80nm以下的圆柱状,并施以配线。通过设定磁阻效应元件100的大小为80nm以下的柱状,难以在铁磁性金属层中形成域的结构,不需要考虑与铁磁性金属层的自旋极化不同的成分。图9中,磁阻效应元件100被配置于基底层2与电极层5交叉的位置。

[0110] (评价方法)

[0111] 磁阻效应元件100能够通过图8和图9所记载的结构进行评价。例如,如图9那样,配置电流源71和电压计72,对磁阻效应元件100施加一定的电流或一定的电压,一边从外部扫描磁场一边测定电压或电流,由此能够观测到磁阻效应元件100的电阻变化。

[0112] MR比通常由下式表示。

[0113] $MR比(\%) = \{(R_{AP}-R_P)/R_P\} \times 100$

[0114] R_P 为第一铁磁性金属层6与第二铁磁性金属层7的磁化方向平行时的电阻, R_{AP} 为第一铁磁性金属层6与第二铁磁性金属层7的磁化方向反平行时的电阻。

[0115] 磁阻效应元件100中,流通较强的电流时,由于STT的效果而引起磁化的旋转,磁阻效应元件100的电阻值急剧地变化。该电阻值急剧地变化的电流值被称为反转电流值(J_c)。

[0116] (其它)

[0117] 本实施例中,举出了矫顽力较大的第一铁磁性金属层6在下的结构的例子,但不限定于该结构。在矫顽力较大的第一铁磁性金属层6在上的结构的情况下,与第一铁磁性金属层6在下的结构的情况相比,矫顽力变小,但产生基板的结晶性,能够形成隧道势垒层3,因此,能够增大MR比。

[0118] 为了利用磁阻效应元件作为磁传感器,优选电阻变化相对于外部磁场线性变化。通常的铁磁性层的层叠膜中,磁化方向容易根据形状各向异性而朝向层叠面内。在该情况下,例如从外部施加磁场,通过使第一铁磁性金属层与第二铁磁性金属层的磁化方向正交,使电阻变化相对于外部磁场线性地变化。但是,在该情况下,需要对磁阻效应元件的附近施加磁场的机构,因此,不期望进行集成。在铁磁性金属层本身具有垂直的磁各向异性的情况下,不需要从外部施加磁场等的方法,在进行集成方面是有利的。

[0119] 使用了本实施方式的磁阻效应元件能够用作磁传感器或MRAM等的存储器。特别是在比现有的磁传感器中利用的偏压更高的偏压下使用的产品中,本实施方式是有效果的。

[0120] (制造方法)

[0121] 磁阻效应元件100能够使用例如磁控溅射装置形成。隧道势垒层3能够通过公知的方法制作。例如,在第一铁磁性金属层6上溅射金属薄膜,进行等离子体氧化或通过氧导入的自然氧化,其后进行热处理,由此形成。作为成膜法,除了磁控溅射法以外,也能够使用蒸镀法、激光烧蚀法、MBE法等通常的薄膜制作法。

[0122] 基底层、第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、盖层能够分别通过公知的方法制

作。

[0123] (第二实施方式)

[0124] 第二实施方式的磁阻效应元件具有:第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,所述隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$) 表示,并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,A为多个非磁性元素的二价阳离子,是在二价阳离子中以12.5~90%的比例含有非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中具有最大的离子半径的元素的隧道势垒层3,B为铝离子。

[0125] 通过在非磁性元素的二价阳离子中以12.5~90%的比例含有,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制了 V_{half} 的现象。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0126] (第三实施方式)

[0127] 第三实施方式的磁阻效应元件是具有第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$) 表示并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,并且组成式中的A位点含有多个非磁性元素的阳离子,B位点为铝的情况。

[0128] (第四实施方式)

[0129] 第四实施方式的磁阻效应元件具有:第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层。隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$) 表示,隧道势垒层中局部存在与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部分(晶格匹配部),是阳离子排列不规则的尖晶石结构,A为多个非磁性元素的二价阳离子,B为铝,在组成式中,二价阳离子的元素数低于铝离子的元素数的一半。隧道势垒层中的所述晶格匹配部分(晶格匹配部)的体积相对于隧道势垒层整体的体积的体积比也可以为65~95%。

[0130] (第五实施方式)

[0131] 第五实施方式的磁阻效应元件具有:第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,所述隧道势垒层3由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$) 表示,并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$) 表示,隧道势垒层中局部存在与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部分(晶格匹配部),A为多个非磁性元素的二价阳离子,是在二价阳离子中以12.5~90%的比例含有非磁性元素的二价阳离子中所含的元素中具有最大的离子半径的元素的隧道势垒层3,B为铝离子。隧道势垒层中的所述晶格匹配部分(晶格匹配部)的体积相对于隧道势垒层整体的体积的体积比也可以为65~95%。

[0132] 通过在非磁性元素的二价阳离子中以12.5~90%的比例含有,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制了 V_{half} 的现象。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。

[0133] (第六实施方式)

[0134] 第六实施方式的磁阻效应元件是具有:第一铁磁性金属层、第二铁磁性金属层、和被第一及第二铁磁性金属层夹持的隧道势垒层,隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$) 表示并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,隧道势垒层由组成式 AB_2O_x ($0 < x \leq 4$) 表示,隧道势

垒层中局部存在与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部分(晶格匹配部),并且是阳离子排列不规则的尖晶石结构,并且组成式中的A位点含有多个非磁性元素的阳离子,B位点为铝的情况。

[0135] 隧道势垒层中的所述晶格匹配部分(晶格匹配部)的体积相对于隧道势垒层整体的体积的体积比也可以为65~95%。

[0136] (制造方法)

[0137] 第四实施方式中,仅隧道势垒层的形成方法与第一实施方式不同。第五实施方式中,仅隧道势垒层的形成方法与第二实施方式不同。第六实施方式中,仅隧道势垒层的形成方法与第二实施方式不同。这些隧道势垒层的形成方法的差异共通,因此,仅对第四实施方式进行说明。

[0138] 第一实施方式中,隧道势垒层重复金属膜的形成、氧化、金属膜的形成、氧化而形成。第四实施方式中,在氧化的工序中,将基板温度冷却至-70~-30度之后,进行氧化。通过冷却基板,在基板和真空之间,或基板与等离子体之间产生温度梯度。首先,当氧与基板表面接触时,与金属材料反应发生氧化,但温度较低,因此,氧化不会进展。由此,容易调整隧道势垒层的氧量。另外,通过形成温度梯度,容易调整外延生长(晶格匹配的生长)。结晶生长根据温度梯度进行,因此,当充分冷却基板的温度时,容易进行外延生长。另外,当基板温度上升时,形成域,在面内形成多个晶核,晶核分别独立地外延生长,因此,在结晶生长的域彼此接触的部分,形成晶格不匹配的部分。

[0139] (晶格匹配部的体积比的计算方法)

[0140] 隧道势垒层整体的体积中晶格匹配部分(晶格匹配部)的体积比能够根据例如TEM图像进行估计。在是否存在晶格匹配的截面TEM图像中,将隧道势垒层、第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的部分进行傅里叶变换,得到电子束衍射图像。进行傅里叶变换而得到的电子束衍射图像中,除去层叠方向以外的电子束衍射点。在将该图进行反傅里叶变换时,成为仅得到了层叠方向的信息的图像。该反傅里叶图像的晶格线中,将隧道势垒层与第一铁磁性金属层及第二铁磁性金属层两者连续地连接的部分设为晶格匹配部。另外,在晶格线中,将隧道势垒层与第一铁磁性金属层及第二铁磁性金属层中的至少一者不连续地连接、或未检测到晶格线的部分设为晶格不匹配部。晶格匹配部在反傅里叶图像的晶格线中,从第一铁磁性金属层经由隧道势垒层连续地连接至第二铁磁性金属层,因此,能够根据TEM图像测量晶格匹配部的宽度(L_c)。另一方面,同样地,晶格不匹配部在反傅里叶图像的晶格线中未连续地连接,因此,能够根据TEM图像测量晶格不匹配部的宽度(L_I)。通过将晶格匹配部的宽度(L_c)设为分子,将晶格匹配部分的宽度(L_c)和晶格不匹配的部分的宽度(L_I)的和设为分母,能够求得晶格匹配部的体积相对于隧道势垒层整体的体积的体积比。此外,TEM图像为截面图像,含有包含进深的信息。因此,可以认为根据TEM图像估计的区域与体积成比例。

[0141] 图24是隧道势垒层与铁磁性金属层晶格匹配的部分的一例。图24(A)是高分辨率的截面TEM图像的例子,图24(B)是在电子束衍射图像中除去了层叠方向以外的电子束衍射点之后进行反傅里叶变换而得到的图像的例子。图24(B)中,与层叠方向垂直的成分被除去,在层叠方向上能够观测到晶格线。隧道势垒层和铁磁性金属层不会在界面中断,而显示连续地连接。

[0142] 实施例

[0143] (实施例1)

[0144] 以下,说明第一实施方式的磁阻效应元件的制造方法的一例。在设有热氧化硅膜的基板上,使用磁控溅射法进行成膜。依次形成了作为基底层的Ta 5nm/Ru 3nm、作为第一铁磁性金属层的IrMn 12nm/CoFe10nm/Ru 0.8nm/CoFe 7nm。接着,示出隧道势垒层的形成方法。溅射Mg、Al及Mg_{0.15}Zn_{0.25}Al₂合金组成的靶材,成膜Mg 0.1nm/Mg_{0.15}Zn_{0.25}Al₂ 0.2nm/Al 0.15nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,成膜Mg 0.1nm/Mg_{0.15}Zn_{0.25}Al₂ 0.2nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0145] 将上述层叠膜再次移动至成膜室,将CoFe 5nm形成为第二铁磁性金属层7。进而,作为盖层4形成了Ru 3nm/Ta 5nm。

[0146] 将上述层叠膜设置于退火装置中,在Ar中以450°C的温度处理10分钟后,在施加了8kOe的状态下以280°C的温度处理6小时。

[0147] 接着,如图8那样进行元件形成。首先,以成为图9的电极层5的旋转了90度的方向的方式,使用电子束光刻进行光致抗蚀剂的形成。通过离子研磨法削掉光致抗蚀剂下面以外的部分,使作为基板的热氧化硅膜露出,形成基底层2的形状。另外,在基底层的形状的中间变细的部分,使用电子束光刻以成为80nm的圆柱状的方式形成光致抗蚀剂,通过离子研磨法削掉光致抗蚀剂下面以外的部分,使基底层露出。然后,以SiO_x为绝缘层形成于通过离子研磨削去的部分。在此除去80nm的圆柱状的光致抗蚀剂。仅图9的电极垫的部分不形成光致抗蚀剂,通过离子研磨法除去绝缘层,使基底层露出。然后,形成Au。该电极垫8作为与上述层叠膜的基底层的接触电极发挥作用。接着,如成为图9的电极层那样,通过光致抗蚀剂和离子研磨法形成形状,并形成Au。其作为与上述层叠膜的电极层的接触电极发挥作用。

[0148] (实施例1的特性评价)

[0149] 磁阻效应元件的评价方法依据通常进行的磁阻效应元件的评价方法。如图9所示,将电流源和电压计分别连接于电极垫和电极层,进行通过四端子法的测定。使由电压计施加的偏压适当变化为10~1500mV,以电流源测定电流,由此求得电阻值。通过从外部对磁阻效应元件施加磁场,观测变化的电阻值。图10是评价实施例1的磁阻效应元件的磁阻效应的图。横轴为磁场,纵轴为元件的电阻。施加的偏压为1V,并设为电子从第一铁磁性金属层流向第二铁磁性层7的方向。根据图10可知,MR比为89.2%,元件的面积电阻(RA)为 $0.8 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 。图11是评价实施例1的磁阻效应元件的磁阻效应的偏压依赖性的图。可知实施例1的磁阻效应元件随着偏压的增大而MR比减小。根据图11可知,MR比减半的电压(V_{half})为1V。

[0150] (实施例1的结构分析)

[0151] 隧道势垒层的结构分析通过使用了透射型电子束的电子衍射图像进行评价。通过该方法调查势垒层的结构,结果明确了没有在规则尖晶石结构中出现的来自{022}面或{111}面的反射,可知该势垒由立方晶的阳离子不规则的尖晶石结构构成。

[0152] (实施例1的组成分析)

[0153] 隧道势垒层的组成分析使用能量色散型X射线分析(EDS)进行。作为组成比的基准,将Al的含量定义为2,比较Mg与Zn的相对量,结果Mg:Zn:Al=0.9:0.16:2。此外,0的定量评价困难,因此,忽视0的定量性。但是,一般而言,氧化物中,即使0的量偏离定量比,也能够维持晶体结构。

[0154] (实施例2)

[0155] 制作方法与实施例类似,但仅隧道势垒层的形成材料不同。溅射Mg、Al、Cd及Mg_{0.15}Zn_{0.25}Al₂合金组成的靶材,成膜Mg 0.05nm/Cd0.05nm/Mg_{0.15}Zn_{0.25}Al₂ 0.2nm/Al 0.15nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,成膜Mg 0.05nm/Cd 0.05nm/Mg_{0.15}Zn_{0.25}Al₂ 0.2nm。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0156] (实施例2的特性)

[0157] 磁阻效应的测定结果可知,在偏压1V的情况下,MR比为89.2%,元件的面积电阻(RA)为 $1.0 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 。图12是评价实施例2的磁阻效应元件的磁阻效应的偏压依赖性的图。可知实施例2的磁阻效应元件随着偏压的增大而MR比减小。根据图12可知,MR比减半的电压(V_{half})为1.3V。使用EDS比较相对量,结果Mg:Zn:Al=0.5:0.16:0.4:2。另外,根据电子束衍射图像可知,隧道势垒层由立方晶的阳离子不规则的尖晶石结构构成。

[0158] (实施例3)

[0159] 制作方法与实施例1类似,但仅隧道势垒层4的形成材料不同。溅射Mg、Al、Pb及Mg_{0.15}Zn_{0.25}Al₂合金组成的靶材,成膜Mg 0.05nm/Pb0.05nm/Mg_{0.15}Zn_{0.25}Al₂ 0.2nm/Al 0.15nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,成膜Mg 0.05nm/Pb 0.05nm/Mg_{0.15}Zn_{0.25}Al₂ 0.2nm。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0160] (实施例3的特性)

[0161] 磁阻效应的测定结果可知,在偏压1V的情况下,MR比为58.3%,元件的面积电阻(RA)为 $0.9 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 。图13是评价实施例3的磁阻效应元件的磁阻效应的偏压依赖性的图。可知实施例2的磁阻效应元件随着偏压的增大而MR比减小。根据图13可知,MR比减半的电压(V_{half})为0.95V。使用EDS比较相对量,结果Mg:Zn:Pb:Al=0.5:0.2:0.4:2。另外,根据电子束衍射图像确认了尖晶石结构为不规则的立方晶结构。

[0162] (实施例4)

[0163] 制作方法与实施例1类似,但仅隧道势垒层的形成材料不同。溅射Ag_{0.5}Pb_{0.5}Al₂合金组成的靶材,成膜Ag_{0.5}Pb_{0.5}Al₂ 0.45nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为30秒,Ar与氧的分压比为1:15,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,成膜Ag_{0.5}Pb_{0.5}Al₂ 0.3nm。进一步使上述试样移

动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为30秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.02Pa。

[0164] (实施例4的特性)

[0165] 磁阻效应的测定结果可知,在偏压1V的情况下,MR比为63.3%,元件的面积电阻(RA)为 $1 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 。图14是评价实施例4的磁阻效应元件的磁阻效应的偏压依赖性的图。可知实施例4的磁阻效应元件随着偏压的增大而MR比减小。根据图14可知,MR比减半的电压(V_{half})为1V。使用EDS比较相对量,结果Ag:Pb:Al=0.5:0.5:2。另外,根据电子束衍射图像可知,隧道势垒层由立方晶的阳离子不规则的尖晶石结构构成。

[0166] (实施例5)

[0167] 制作方法与实施例1类似,但仅隧道势垒层4的形成材料不同。溅射Mg、Al、Cd及 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_4$ 合金组成的靶材,成膜Mg 0.05nm/Cd0.05nm/ $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_4$ 0.2nm/Al 0.1nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,成膜Mg 0.05nm/Cd 0.05nm/Al 0.1nm/ $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_4$ 0.2nm。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0168] (实施例5的特性)

[0169] 磁阻效应的测定结果可知,在偏压1V的情况下,MR比为124%,元件的面积电阻(RA)为 $0.9 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 。图15是评价实施例5的磁阻效应元件的磁阻效应的偏压依赖性的图。可知实施例5的磁阻效应元件随着偏压的增大而MR比减小。根据图15可知,MR比减半的电压(V_{half})为1.55V。使用EDS比较相对量,结果Mg:Zn: Cd:Al=0.4:0.16:0.37:2。另外,根据电子束衍射图像可知,隧道势垒层由立方晶的阳离子不规则的尖晶石结构构成。

[0170] (实施例6)

[0171] 制作方法与实施例5类似,但仅第一铁磁性金属层的形成材料不同。代替CoFe,成膜 $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.36}$ 合金组成。作为第一铁磁性金属层6,依次形成IrMn 12nm/CoFe 10nm/Ru 0.8nm/CoFe 2nm/ $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.36}$ 5nm。但是,仅在成膜 $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.36}$ 合金组成时,将基板加热形成成为450度。另外,在形成隧道势垒层之前,将基板的热充分散热,将基板温度降低至室温程度后,实施之后的成膜工艺。

[0172] (实施例6的特性)

[0173] 磁阻效应的测定结果可知,在偏压1V的情况下,MR比为179.9%,元件的面积电阻(RA)为 $0.9 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 。图16是评价实施例6的磁阻效应元件的磁阻效应的偏压依赖性的图。可知实施例5的磁阻效应元件随着偏压的增大而MR比减小。根据图16可知,MR比减半的电压(V_{half})为1.1V。另外,根据电子束衍射图像可知,隧道势垒层由立方晶的阳离子不规则的尖晶石结构构成。

[0174] (实施例7)

[0175] 制作方法与实施例1类似,但仅隧道势垒层的形成材料不同。同时溅射Mg、Zn、Al的靶材,Mg和Zn设为任意的组成比,以Al相对于Mg与Zn之和的组成比成为0.9:2的方式,成膜

0.4nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,以Al相对于Mg与Zn之和的组成比成为0.9:2的方式,成膜0.4nm。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0176] (实施例7的特性)

[0177] 图17是绘制根据实施例7的磁阻效应的测定结果求得的 V_{half} 和根据EDS求得的二价阳离子中的Zn的量的图。此外,确认了即使是任意的组成比,Al相对于Mg与Zn之和的组成比也为0.9:2。偏压为1V。另外,根据电子束衍射图像确认了尖晶石结构为不规则的立方晶结构。根据图17可知,在 $(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ 的组成比中,x为0.125~0.9时, V_{half} 成为1V以上。另外,可知Zn的浓度在非磁性的二价阳离子中将45%的情况设为峰值。 Zn^{2+} 的离子半径为0.6Å, Mg^{2+} 的离子半径为0.57Å。即,非磁性的二价阳离子中离子半径较大的元素的比例以12.5~90%的比例含有的隧道势垒层中,能够得到较高的 V_{half} 。

[0178] (实施例8)

[0179] 制作方法与实施例1类似,但仅隧道势垒层的形成材料不同。同时溅射 $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}$ 和Al的靶材,二价阳离子和铝设为任意的组成比,成膜0.4nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,同时溅射 $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}$ 和Al的靶材,二价阳离子和铝设为任意的组成比,成膜0.4nm。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0180] (实施例8的特性)

[0181] 图18是绘制根据实施例8的磁阻效应的测定结果求得的 V_{half} 和根据EDS求得的Al点的量的图。此外,确认了即使是任意的组成比,Mg与Zn的组成比也为0.55:0.45。偏压为1V。另外,根据电子束衍射图像确认了尖晶石结构为不规则的立方晶结构。根据图18可知, $(\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45})_y\text{Al}_2\text{O}_4$ 的组成比中,y为0.3~0.95时, V_{half} 成为1V以上。通过为非磁性元素的二价阳离子相对于铝离子为15~42.5%的比例的隧道势垒层,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制了 V_{half} 的减少。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。即,在相对于铝离子以15~42.5%的比例含有非磁性元素的二价阳离子的隧道势垒层中能够得到较高的 V_{half} 。

[0182] (实施例9)

[0183] 制作方法与实施例7类似,但仅第一铁磁性金属层的形成材料不同。代替CoFe,成膜 $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.36}$ 合金组成。作为第一铁磁性金属层6,依次形成有IrMn 12nm/CoFe 10nm/Ru 0.8nm/CoFe 2nm/ $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.36}$ 5nm。但是,仅在成膜 $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.36}$ 合金组成时,将基板加温形成为450度。另外,在形成隧道势垒层之前,将基板的热充分散热,将基板温度降低至室温程度后,实施之后的成膜工艺。

[0184] (实施例9的特性)

[0185] 图19是绘制根据实施例9的磁阻效应的测定结果求得的 V_{half} 和根据EDS求得的二价阳离子中的Zn的量的图。此外,确认了即使是任意的组成比,Al相对于Mg与Zn之和的组成比也为0.9:2。偏压为1V。另外,根据电子束衍射图像确认了尖晶石结构为不规则的立方晶结构。根据图19可知, $(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ 的组成比中,x为0.125~0.85时, V_{half} 成为1V以上。另外,可知Zn的浓度在非磁性的二价阳离子中将20%的情况设为峰值。 Zn^{2+} 的离子半径为0.6Å, Mg^{2+} 的离子半径为0.57Å。即,在非磁性的二价阳离子中离子半径较大的元素的比例以12.5~85%的比例含有的隧道势垒层中,能够得到较高的 V_{half} 。

[0186] (实施例10)

[0187] 制作方法与实施例8类似,但仅第一铁磁性金属层的形成材料不同。代替CoFe,成膜 $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.36}$ 合金组成。作为第一铁磁性金属层6,依次形成有IrMn 12nm/CoFe 10nm/Ru 0.8nm/CoFe 2nm/ $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.36}$ 5nm。但是,仅在成膜 $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.36}$ 合金组成时,将基板加温形成为450度。另外,在形成隧道势垒层之前,将基板的热充分散热,将基板温度降低至室温程度后,实施之后的成膜工艺。

[0188] (实施例10的特性)

[0189] 图20是绘制根据实施例10的磁阻效应的测定结果求得的 V_{half} 和根据EDS求得A位点的量的图。此外,确认了即使是任意的组成比,Mg与Zn的组成比也为0.55:0.45。偏压为1V。另外,根据电子束衍射图像确认了尖晶石结构为不规则的立方晶结构。根据图20可知, $(\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45})_y\text{Al}_2\text{O}_4$ 的组成比中,y为0.15~0.75时, V_{half} 成为1V以上。通过为非磁性元素的二价阳离子相对于铝离子为7.5~37.5%的比例的隧道势垒层,从而有效地引起阳离子的不规则化,相对于偏压抑制了 V_{half} 的减少。另外,该 V_{half} 为1V以上,在高灵敏度的磁传感器、逻辑存储器及MRAM等施加较高的偏压的设备中也能够利用磁阻效应元件。即,相对于铝离子以17.5~37.5%的比例含有非磁性元素的二价阳离子的隧道势垒层中,能够得到较高的 V_{half} 。

[0190] (实施例11)

[0191] 制作方法与实施例1类似,但隧道势垒层的组成比及制作方法不同。在设有热氧化硅膜的基板上,使用磁控溅射法进行成膜。依次形成了作为基底层的Ta 5nm/Ru 3nm、作为第一铁磁性金属层的IrMn12nm/CoFe 10nm/Ru 0.8nm/CoFe 7nm。接着,示出隧道势垒层的形成方法。溅射Mg、Al及 $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.125}\text{Al}_2$ 合金组成的靶材,成膜Mg 0.2nm/ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.125}\text{Al}_2$ 0.4nm/Al 0.3nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,在Ar气氛中以330~400°C的范围处理10分钟后,返回成膜室,成膜Mg 0.2nm/ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.125}\text{Al}_2$ 0.4nm。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0192] 将上述层叠膜再次移动至成膜室,将CoFe 5nm形成为第二铁磁性金属层7。另外,作为盖层4,形成了Ru 3nm/Ta 5nm。

[0193] 将上述层叠膜设置于退火装置中,在Ar中以450°C的温度处理10分钟后,在施加了8kOe的状态下以280°C的温度处理6小时。

[0194] (实施例11的截面分析)

[0195] 将隧道势垒层整体的体积中的晶格匹配部分(晶格匹配部)的体积比如上述那样,使用截面TEM(透射型电子显微镜)图像、和在将TEM图像进行傅里叶变换得到的电子束衍射图像中除去层叠方向以外的电子束衍射点后,通过反傅里叶变换所得到的图像进行计算。

[0196] 图22是包含与实施例11的层叠方向平行的方向的截面的结构示意图。根据实施例9中得到的高分辨率的截面TEM的图可知,隧道势垒层的晶格匹配的部分平行于膜面方向的大小(宽度)在任意的部分均为30nm以下。此外,30nm大致是作为第一铁磁性金属层及第二铁磁性金属层的材料的CoFe合金的晶格常数的约10倍,可以认为在相干隧道的前后与隧穿的方向垂直的方向的自旋极化电子的相互干涉目标增强晶格常数的约10倍左右。

[0197] 图26是表示实施例11的隧道势垒层整体的体积中的晶格匹配部分(晶格匹配部)的体积比和元件的特性的图。图26(A)是表示第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的磁化方向平行时的元件电阻(R_p)的图。图26(B)是表示第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的磁化方向反平行时的元件电阻(R_{ap})的图。图26(C)是表示元件的磁阻比的图。图26(D)是表示元件的 V_{half} 的图。在隧道势垒层与第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层两者晶格匹配的晶格匹配部分的比例为65~95%的范围内可以看到 R_p 减少的倾向。这认为在全部晶格匹配时,通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子相互干涉,因此,难以通过隧道势垒层,与之相对,在局部存在晶格匹配的晶格匹配部分时,在晶格不匹配的部分通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子的干涉被适当切断,从而发生了自旋极化的电子容易通过隧道势垒层。作为其效果,认为观测到 R_p 减少的倾向。同时,在晶格匹配部分的比例为65~95%的范围内观测到 R_{ap} 稍微增大的倾向。这显示即使在第一铁磁性金属层和第二铁磁性金属层的磁化方向反平行时,也缓和了各个域间的干涉,可知通过了隧道势垒层的自旋极化电子通过磁散射有效地发生作用。作为结果,MR比在晶格匹配部分的比例为65~95%的范围内增大。在该范围内看到 V_{half} 稍微的增大倾向,但该变化极小。

[0198] (实施例12)

[0199] 制作方法与实施例11类似,但仅隧道势垒层的膜厚不同。膜厚的调整通过维持实施例11中进行的各个材料的膜厚的比而制作。即,溅射Mg、Al及 $Mg_{0.15}Zn_{0.125}Al_2$ 合金组成的靶材,成膜 $Mg_{0.2} \times Znm / Mg_{0.15}Zn_{0.125}Al_2 \quad 0.4 \times Znm / Al \quad 0.3 \times Znm$ 。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,在Ar气氛中以380°C处理10分钟后,返回成膜室,成膜 $Mg_{0.2} \times Znm / Mg_{0.15}Zn_{0.125}Al_2 \quad 0.4 \times Znm$ 。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。Z在0.4~1.4的范围内任意设定,膜厚(t)使用截面TEM图像进行估计。

[0200] (实施例12的特性)

[0201] 图27是表示实施例12中得到的元件的磁阻比与膜厚的关系的图。实施例12中,根据截面TEM图像可知,晶格匹配部分的比例为90~95%。另外,磁阻比随着隧道势垒层的膜厚的增大而增大,且在膜厚2.4nm迎来最大。另外,特别是确认了在膜厚为1.7nm以上,磁阻比急剧地上升。这认为由于膜厚变厚,从而通过隧道势垒层时发生了自旋极化的电子相互干涉的影响减小,发生了自旋极化的电子变得容易通过隧道势垒层。另外,当超过3.0nm时,隧道势垒层的膜厚引起的电阻的增大的影响变大,观测到磁阻比减小的倾向。即,可知

隧道势垒层的膜厚为1.7nm以上且3.0nm以下是为了得到较大的磁阻比而最佳的区域。

[0202] (比较例1)

[0203] 制作方法与实施例1类似,但仅隧道势垒层4的形成材料不同。溅射Mg的靶材,成膜Mg 0.45nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,成膜Mg 0.4nm。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0204] (比较例1的特性)

[0205] 磁阻效应的测定结果可知,在偏压1V的情况下,MR比为27%,元件的面积电阻(RA)为 $0.6 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 。图21是评价比较例1的磁阻效应元件的磁阻效应的偏压依赖性的图。可知比较例1的磁阻效应元件随着偏压的增大而MR比减小。根据图21可知,MR比减半的电压(V_{half})为0.45V。另外,根据电子束衍射图像确认为尖晶石结构。

[0206] (比较例2)

[0207] 制作方法与实施例1类似,但仅隧道势垒层4的形成材料不同。溅射Mg、Al及 $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2$ 合金组成的靶材,成膜Mg 0.05nm/Zn0.05nm/ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_2$ 0.25nm/Al 0.1nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,成膜0.05nm/Zn 0.05nm/ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_2$ 0.2nm/Al0.1nm。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0208] (比较例2的特性)

[0209] 磁阻效应的测定结果可知,在偏压1V的情况下,MR比为46.3%,元件的面积电阻(RA)为 $0.8 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 。图22是评价比较例2的磁阻效应元件的磁阻效应的偏压依赖性的图。可知实施例2的磁阻效应元件随着偏压的增大而MR比减小。根据图22可知,MR比减半的电压(V_{half})为0.7V。使用EDS比较相对量,结果Mg:Zn:Al=0.5:0.5:2。另外,根据电子束衍射图像确认为尖晶石结构。

[0210] (比较例3)

[0211] 制作方法与实施例1类似,但仅隧道势垒层4的形成材料不同。溅射Mg、Al及 $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{AlGa}$ 合金组成的靶材,成膜Mg0.05nm/ $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{AlGa}$ 0.25nm/Al 0.1nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,成膜Mg 0.05nm/ $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{AlGa}$ 0.2nm/Al 0.1nm。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0212] (比较例3的特性)

[0213] 磁阻效应的测定结果可知,在偏压1V的情况下,MR比为11.2%,元件的面积电阻(RA)为 $0.95 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 。图23是评价比较例3的磁阻效应元件的磁阻效应的偏压依赖性的图。

可知比较例3的磁阻效应元件随着偏压的增大而MR比减小。根据图23可知,MR比减半的电压(V_{half})为0.3V。使用EDS比较相对量,结果Mg:Zn:Al:Ga=0.5:0.5:1:1。另外,根据电子束衍射图像确认为尖晶石结构。

[0214] (比较例4)

[0215] 制作方法与实施例1类似,但仅隧道势垒层4的形成材料不同。溅射MgMn₂合金组成的靶材,成膜MgMn₂ 0.45nm。然后,使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化。自然氧化的时间为10秒,Ar与氧的分压比为1:25,总气压为0.05Pa。然后,返回成膜室,成膜MgMn₂ 0.4nm。进一步使上述试样移动至保持在超高真空 1×10^{-8} Pa以下的氧化室中,导入Ar和氧,进行自然氧化及电感耦合等离子体氧化。自然氧化的时间为30秒,电感耦合等离子体氧化的时间为5秒,Ar与氧的分压比为1:20,总气压为0.08Pa。

[0216] (比较例4的特性)

[0217] 磁阻效应的测定结果可知,在偏压1V的情况下,未观测到MR比,元件的面积电阻(RA)为 $3 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 。另外,根据电子束衍射图像确认为尖晶石结构。

[0218] (实施例与比较例的比较)

[0219] 表1中表示实施例和比较例。

[0220] [表1]

[0221]

实施例	RA [$\Omega \cdot \mu\text{m}^2$]	MR比 [%]	V_{half} [V]
实施例1	0.80	89.2	1.00
实施例2	1.00	101.6	1.30
实施例3	0.90	58.3	0.95
实施例4	1.03	63.3	1.00
实施例5	0.90	124.0	1.55
实施例6	0.9	179.9	1.1
比较例			
比较例1	0.59	27.1	0.45
比较例2	0.80	46.3	0.70
比较例3	0.95	11.2	0.30
比较例4	3.00	0.0	0.00

[0222] 如果比较实施例和比较例,则可知MR比及 V_{half} 都是实施例呈现良好的特性。另外,比较实施例2和实施例3时,实施例2呈现大致2倍的MR比和1.3倍的 V_{half} 。根据多个二价阳离子的离子半径的差考察该差异。将实施例2和3的二价阳离子示于表2中。

[0223] [表2]

离子	离子半径[Å]
Mg ²⁺	0.57
Cd ²⁺	0.78
Zn ²⁺	0.6
Pb ²⁺	0.98

[0225] 此外,离子半径的值从非专利文献2中引用。实施例2的二价阳离子的离子半径的

差为 0.03\AA ,但实施例3中,二价阳离子的离子半径的差为 0.41\AA 。离子半径的差较小时,在晶体结构上看作大致等价,因此,周期性地排列的原因消失,二价阳离子随机地配置于结晶中。这是实施例2。相反地,当离子半径大幅不同时,在晶格中尽可能要缓和晶格畸变,因此,在周期性地排列的情况下,晶格稳定化。即,二价阳离子容易周期性地排列。这是实施例3。根据这些可知,多个非磁性元素的二价阳离子的离子半径的差为 0.2\AA 以下时,特性变高。

[0226] 产业上的可利用性

[0227] 能够适用于在较高的偏压下产生比使用了现有的尖晶石隧道势垒的TMR元件更高的MR比的磁阻效应元件。

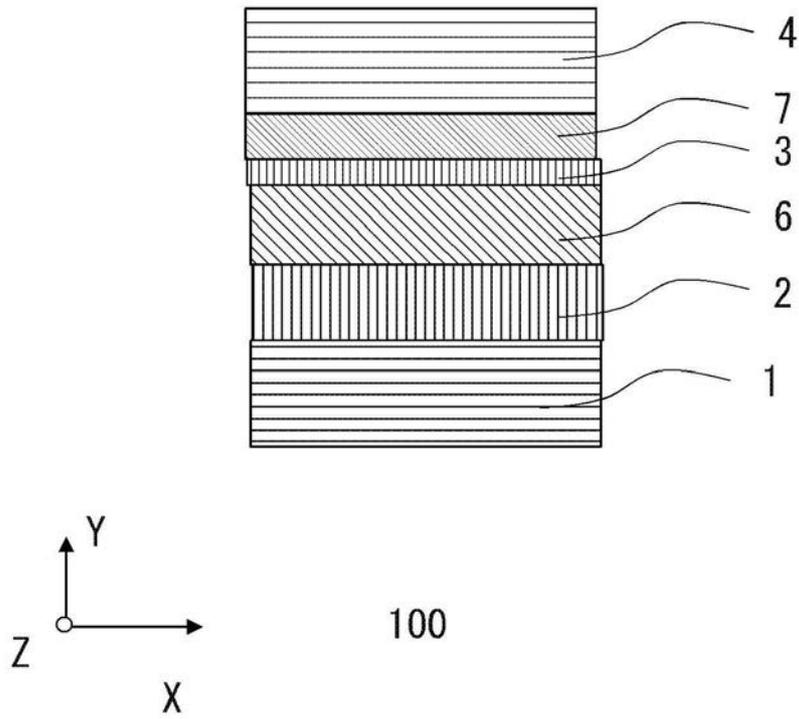


图1

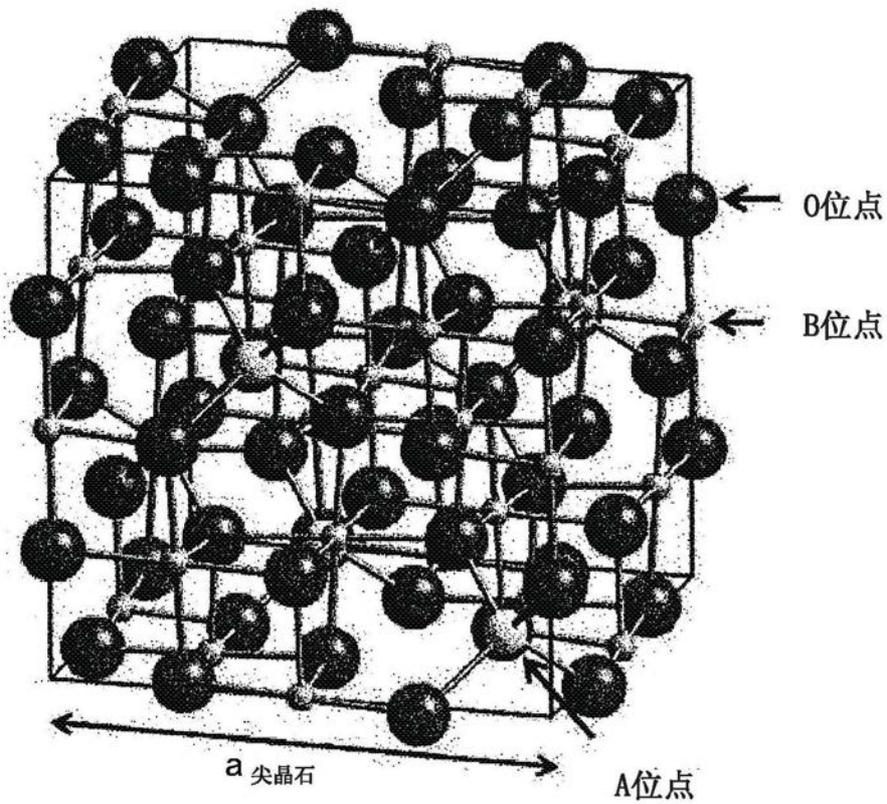


图2

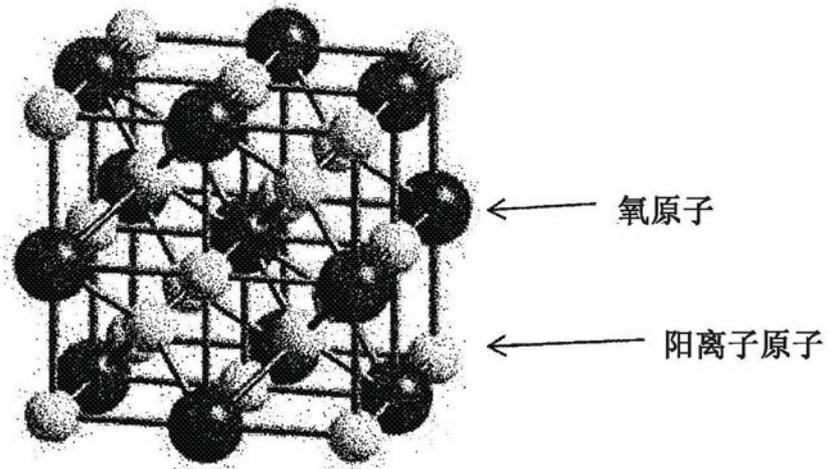


图3

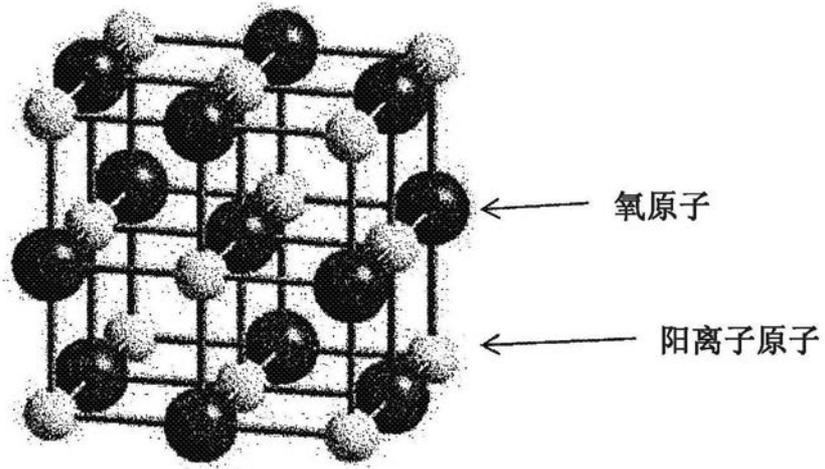


图4

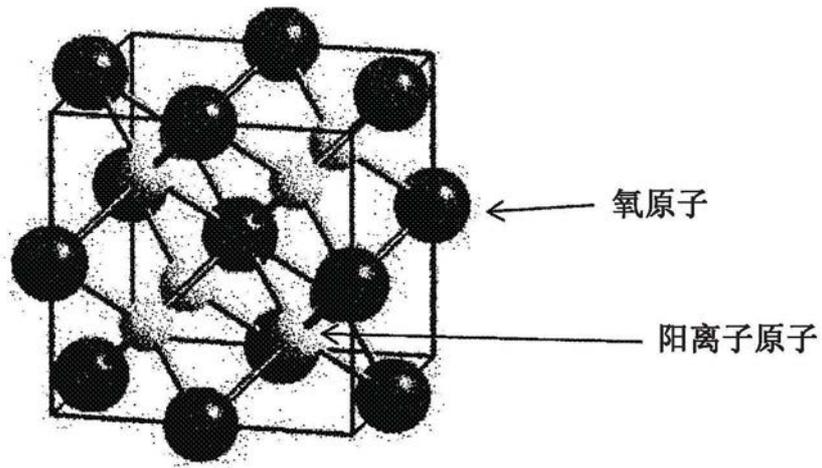


图5

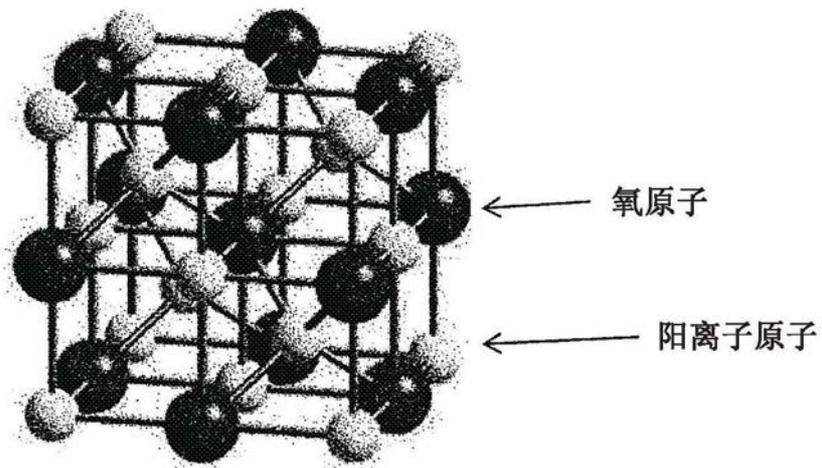


图6

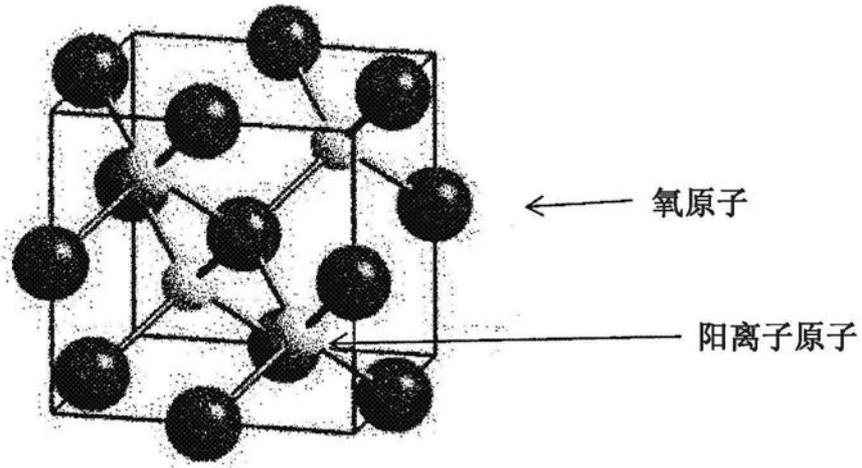


图7

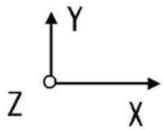
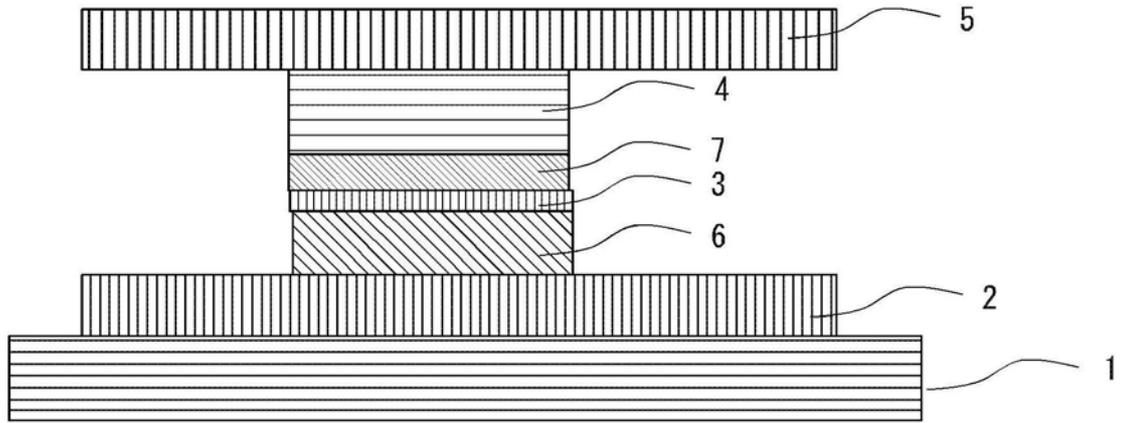


图8

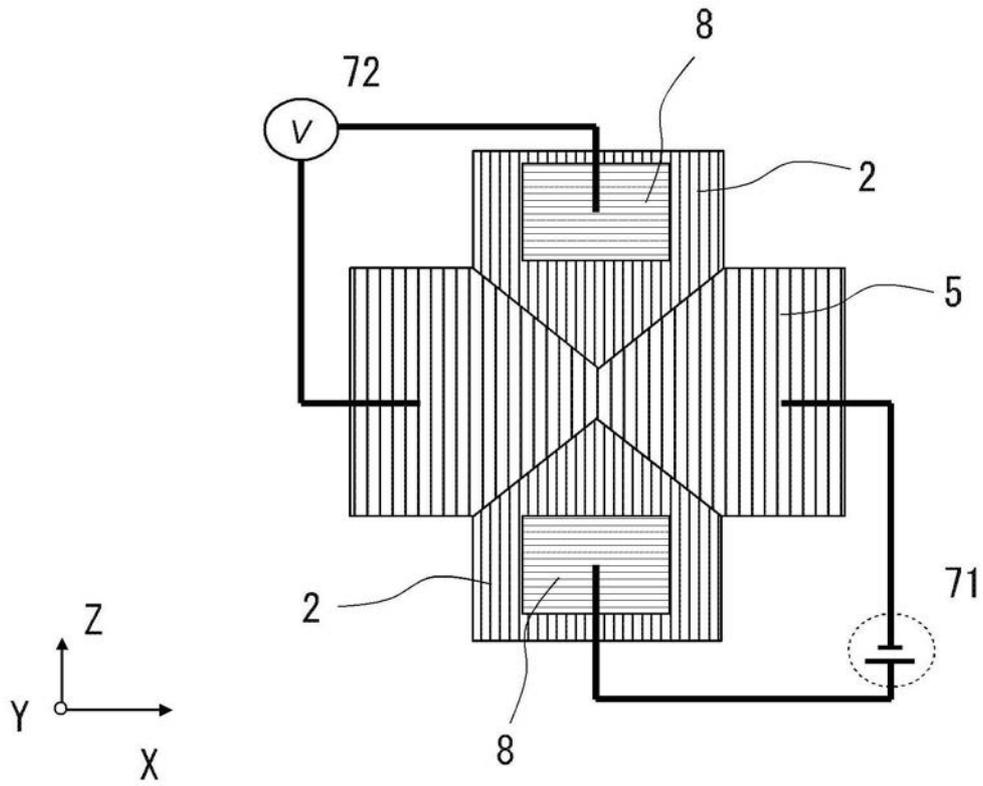


图9

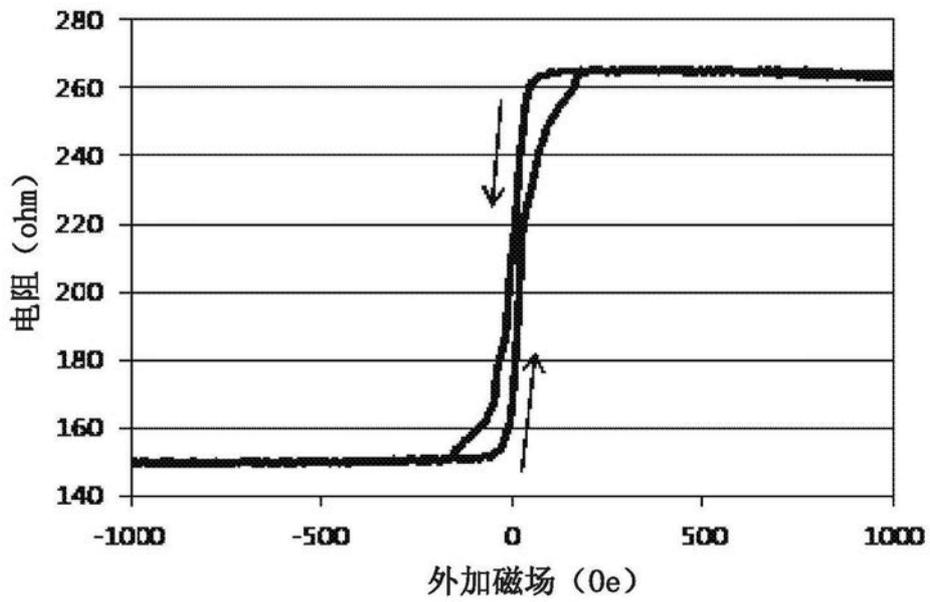


图10

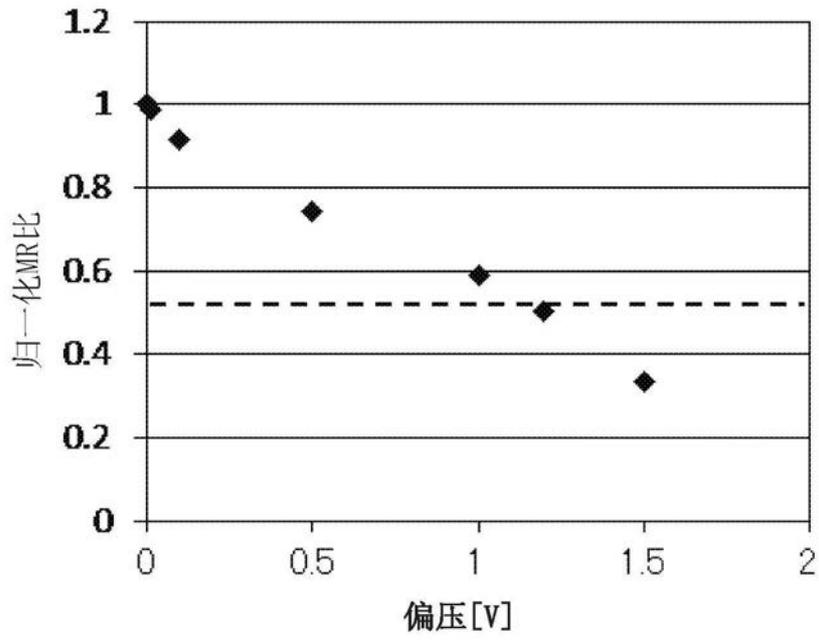


图11

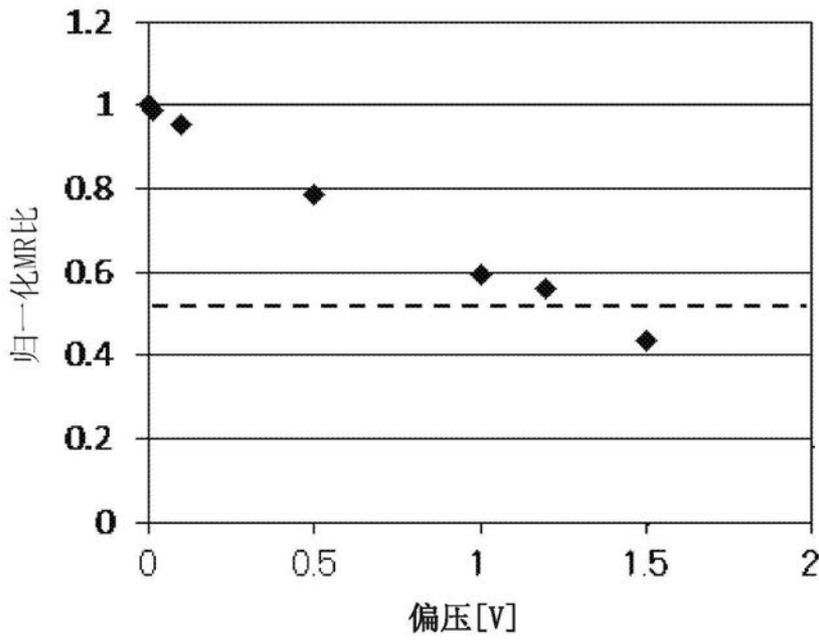


图12

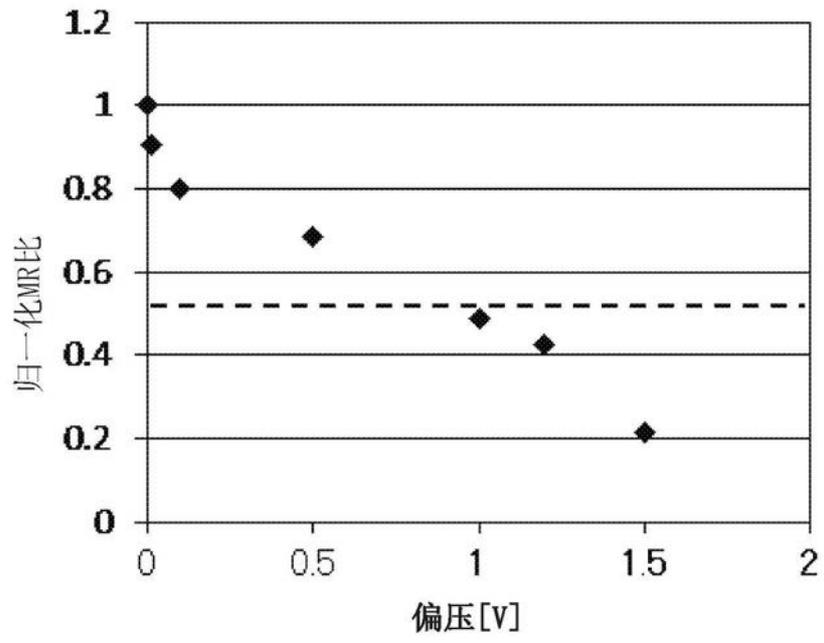


图13

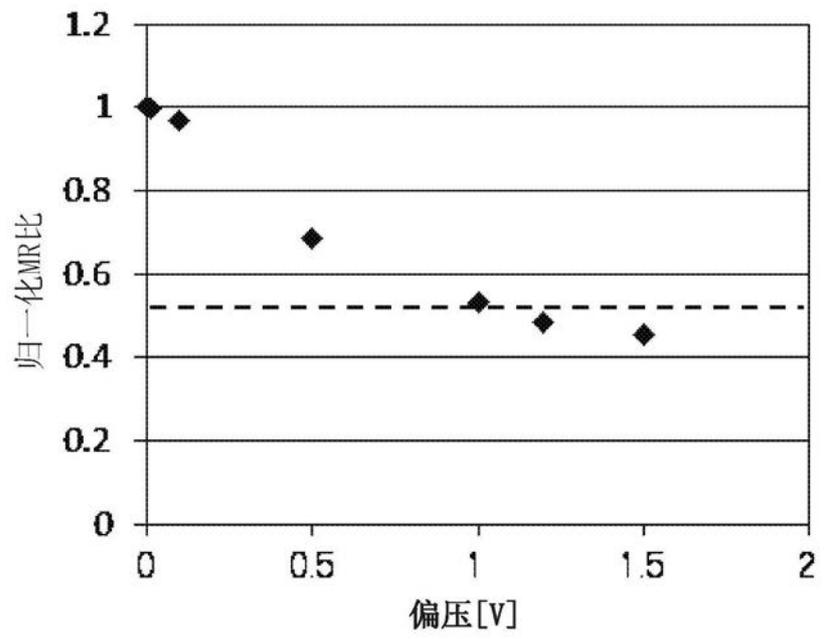


图14

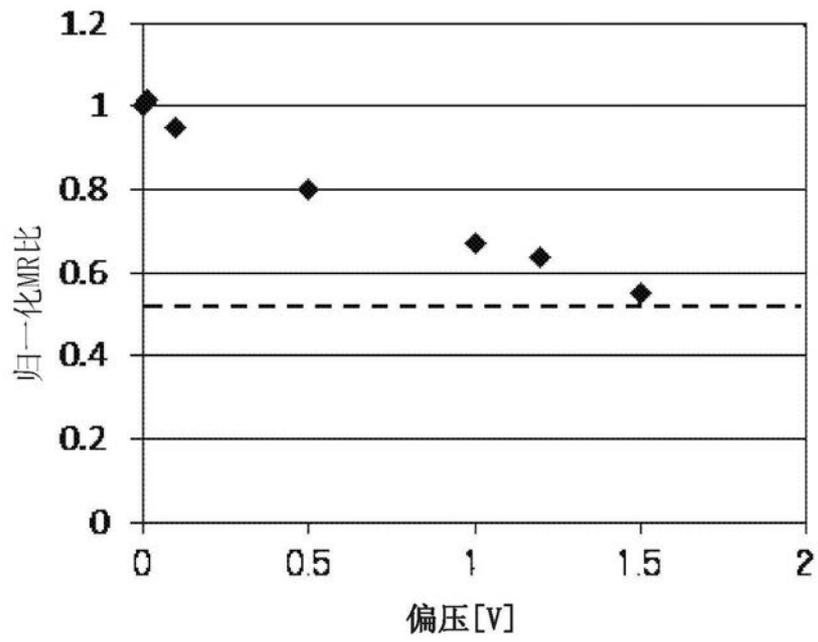


图15

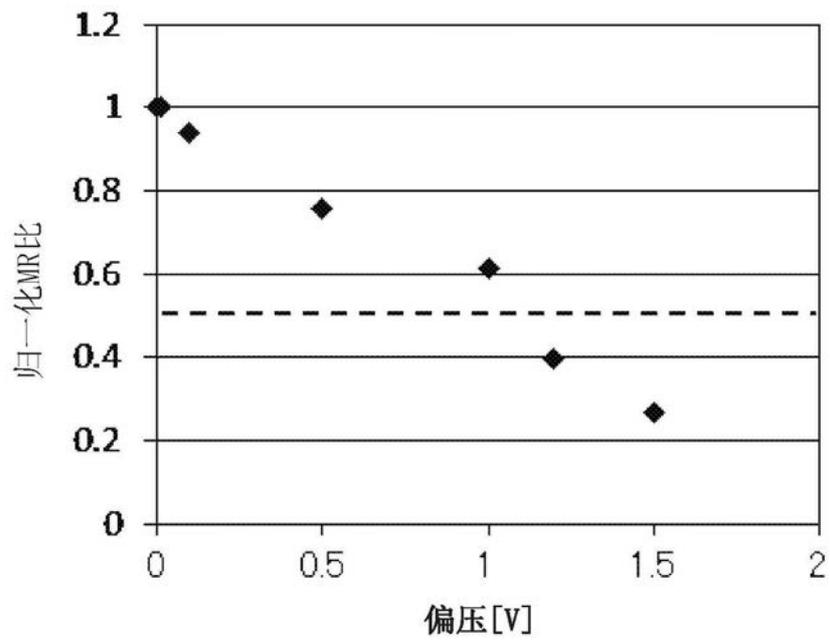


图16

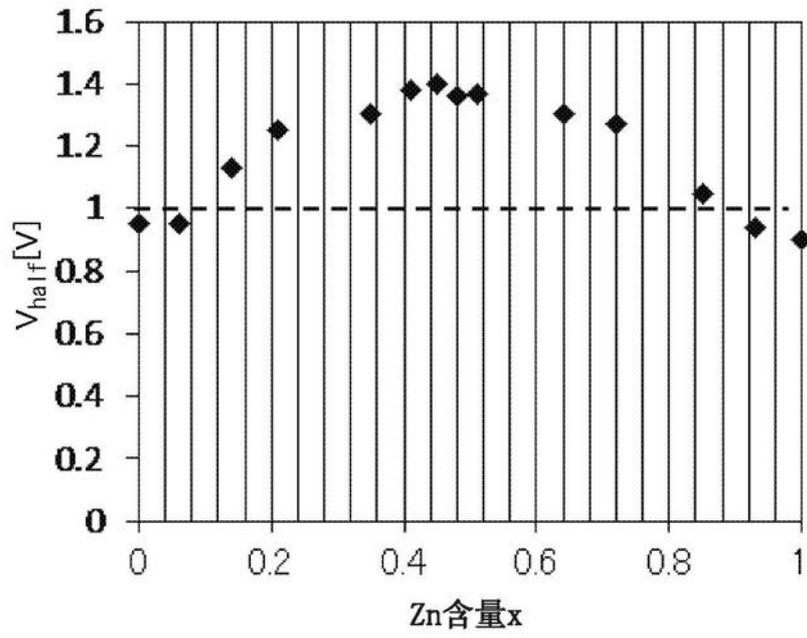


图17

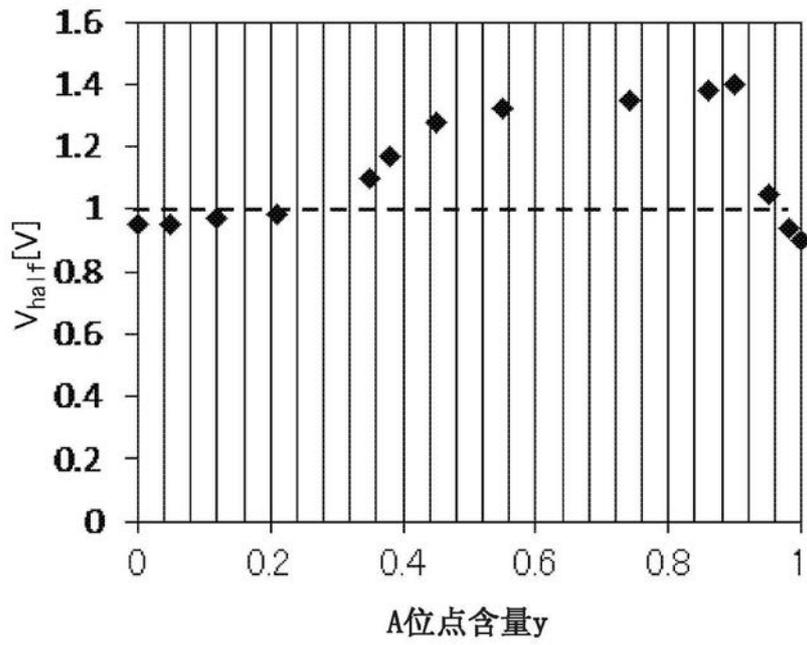


图18

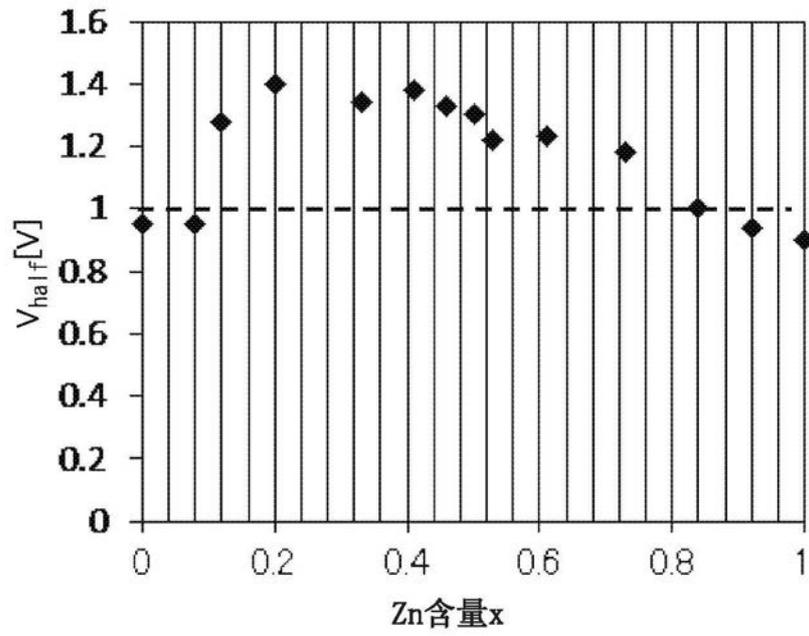


图19

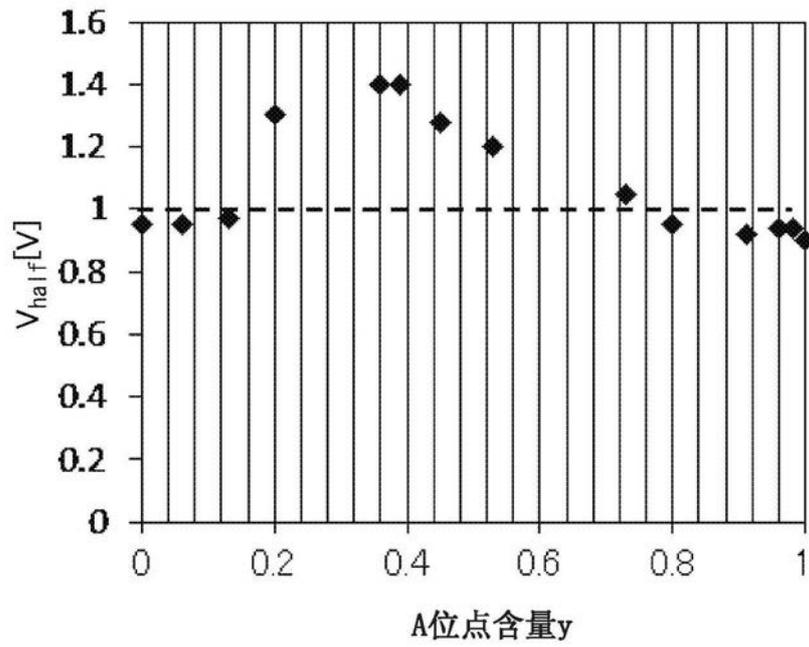


图20

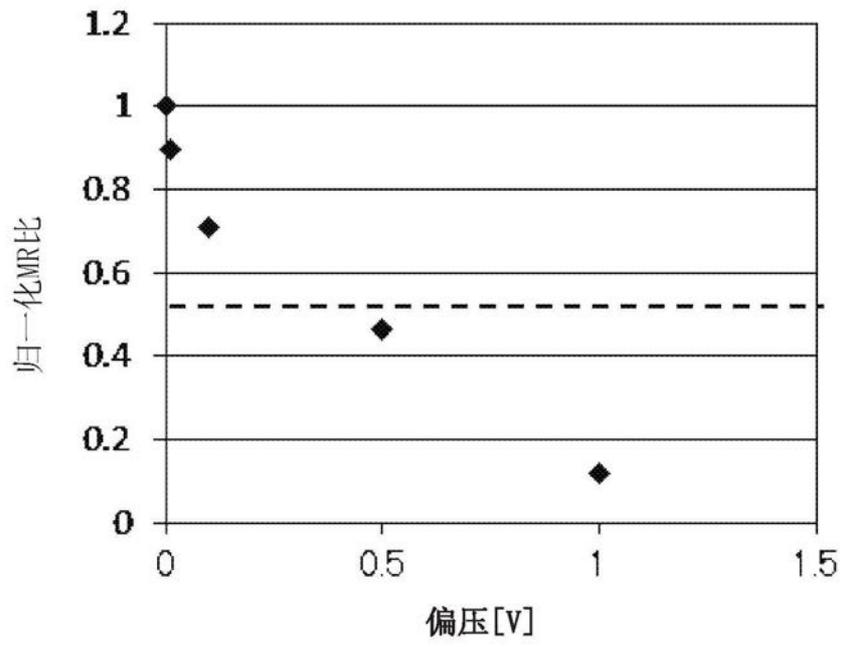


图21

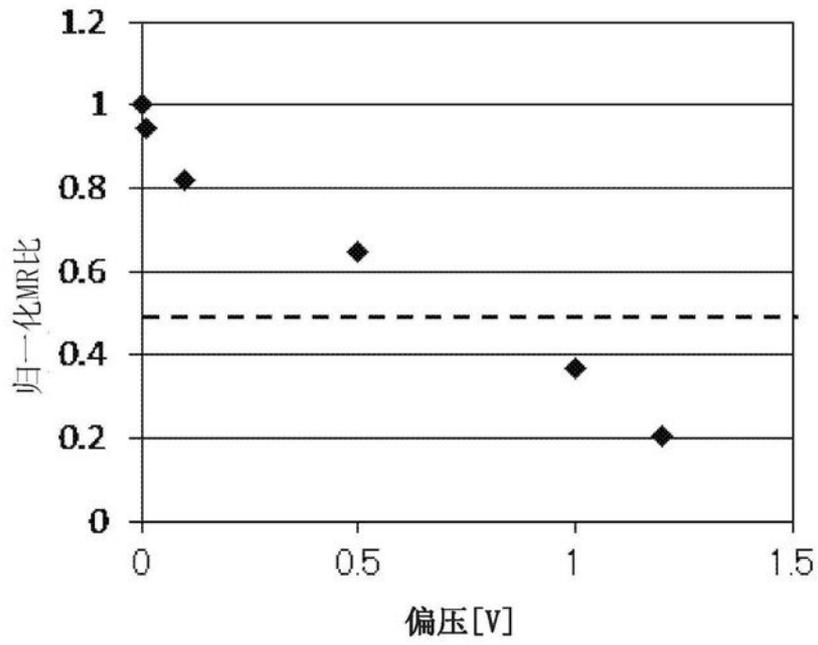


图22

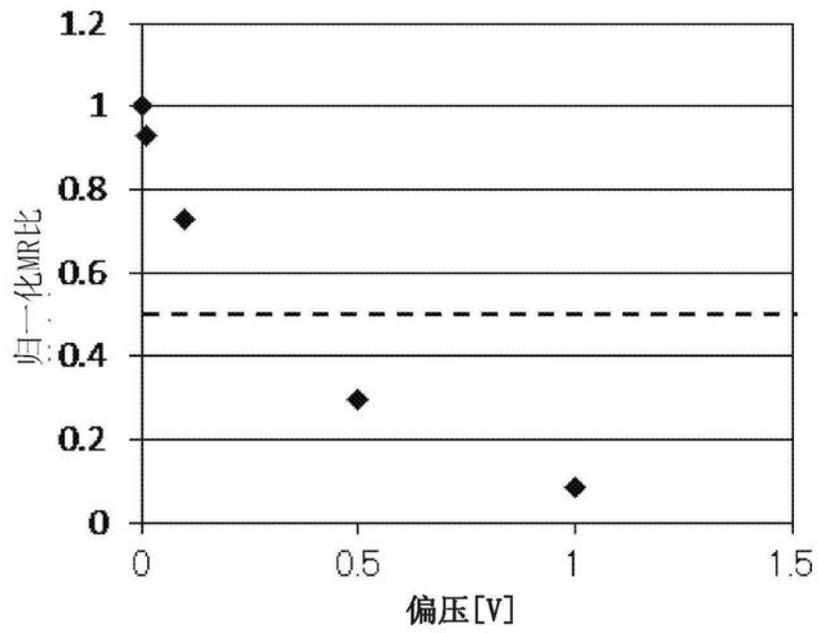


图23

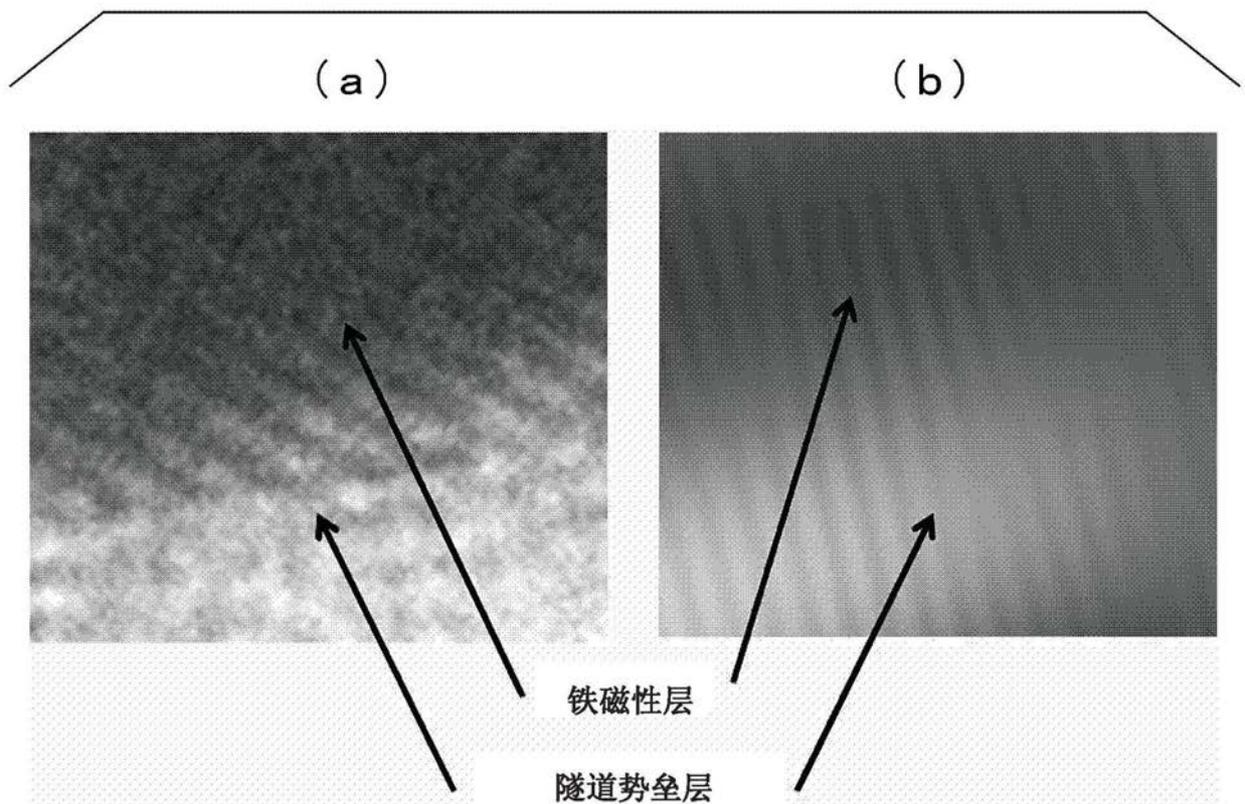


图24

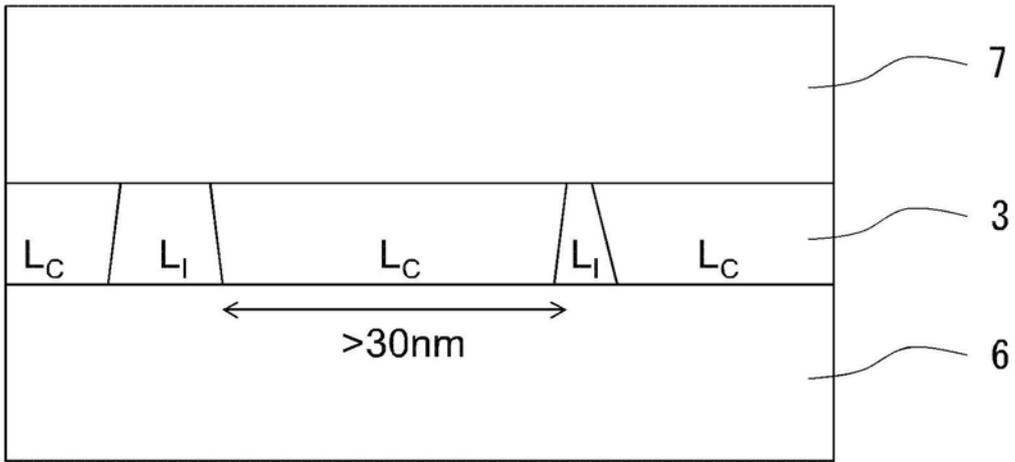


图25

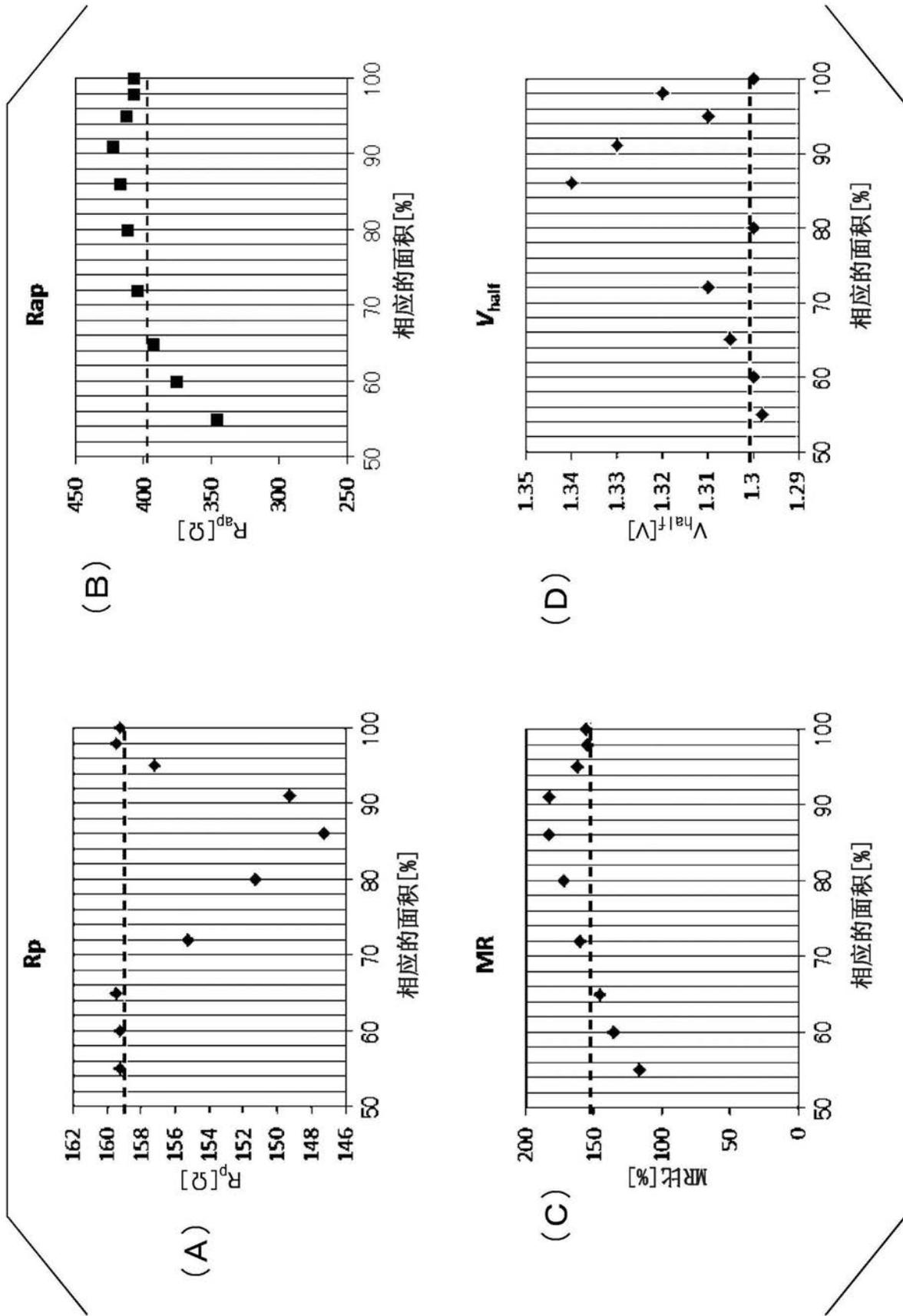


图26

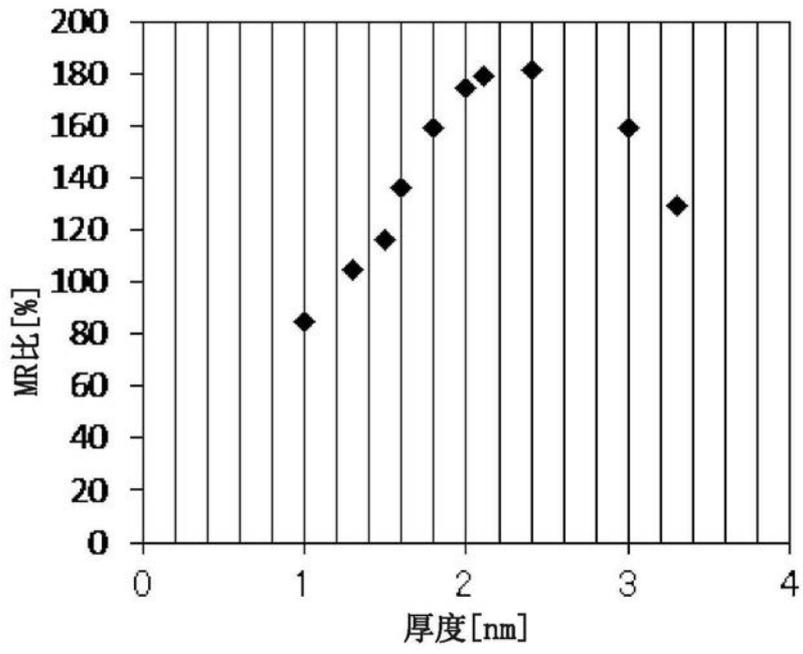


图27