

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01R 33/09 (2006.01)

H01F 10/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808235.4

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1281969C

[22] 申请日 2002.4.24 [21] 申请号 02808235.4

[30] 优先权

[32] 2001.4.24 [33] JP [31] 126657/2001

[32] 2001.12.13 [33] JP [31] 379998/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/004062 2002.4.24

[87] 国际公布 WO2002/088765 英 2002.11.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.14

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 杉田康成 平本雅祥 松川望

里见三男 川岛良男 小田川明弘

审查员 方 波

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳 彭益群

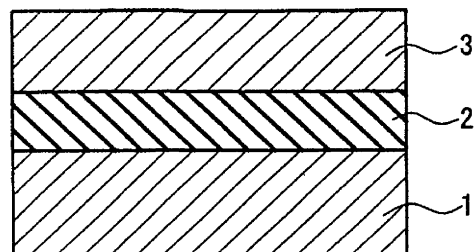
权利要求书 5 页 说明书 41 页 附图 14 页

[54] 发明名称

磁阻元件和使用该磁阻元件的磁阻磁头、磁记录装置和磁阻存储器件

[57] 摘要

本发明提供了 MR 比和热稳定性优良的磁阻 (MR) 元件, 它所含的至少一个磁层包括由 $M_{100-a}X_a$ 表示的铁磁材料 M-X。此时, M 是选自 Fe、Co 和 Ni 中的至少一种, X 表示为 $X_b^1X_c^2X_d^3$ (X^1 是选自 Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt 和 Au 中的至少一种, X^2 是选自 Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Re、Zn 和镧系元素中的至少一种, 并且 X^3 是选自 Si、B、C、N、O、P 和 S 中的至少一种), 并且 a、b、c 和 d 满足 $0.05 \leq a \leq 60$, $0 \leq b \leq 60$, $0 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 20$, 并且 $a = b + c + d$ 。



1. 一种磁阻元件，它包括：

多层膜，该多层膜包括至少两个磁层和置于该两个磁层之间的至少一个非磁层，

其中电阻值随着由该至少两个磁层的磁化方向形成的相对角的变化而变化，并且

至少其中的一个磁层包括由 $M_{100-a}X_a$ 表示的铁磁材料 M-X，其中 M 是选自 Fe、Co 和 Ni 中的至少一种元素，并且 X 表示为 $X^1_b X^2_c X^3_d$ ，其中 X^1 是选自 Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt 和 Au 中的至少一种元素， X^2 是选自 Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Re、Zn 和镧系元素中的至少一种元素， X^3 是选自 Si、B、C、N、O、P 和 S 中的至少一种元素，并且 a、b、c 和 d 满足以下关系：

$$0.05 \leq a \leq 60,$$

$$0 \leq b \leq 60,$$

$$0 \leq c \leq 30,$$

$$0 \leq d \leq 20, \text{ 并且}$$

$$a = b + c + d,$$

其中所述磁层包括自由层和固定层，并且相对于固定层的磁化而言，通过外部磁场相对容易地使自由层的磁化旋转；

进一步包括用于抑制所述固定层磁化旋转的反铁磁层；

其中所述非磁层由绝缘材料制成。

2. 权利要求 1 的磁阻元件，其中 b 和 c 满足 $b+c>0$ 。

3. 权利要求 2 的磁阻元件，其中 b 和 c 满足 $b>0$ 并且 $c>0$ 。

4. 权利要求 1 的磁阻元件，其中 b 和 d 满足 $b+d>0$ 。

5. 权利要求 4 的磁阻元件，其中 b 和 d 满足 $b>0$ 并且 $d>0$ 。

6. 权利要求 1 的磁阻元件，其中所述自由层包括所述铁磁材料 M-X。

7. 权利要求 1 的磁阻元件，其中所述固定层包括所述铁磁材料 M-X。

8. 权利要求 1 的磁阻元件，其中所述自由层偏移磁场的绝对值不超过 20 Oe，并且偏移磁场的定义为

$$H_{int}=(H_1+H_2)/2$$

其中 H_1 和 H_2 ， $H_1 \geq H_2$ ，是当磁化为零时，磁化-磁场曲线 M-H 曲线上的点表示的两个磁场，该曲线表示磁场和磁化的关系。

9. 权利要求 1 的磁阻元件，其中包括所述铁磁材料 M-X 的所述磁层是含磁膜的多层膜，并且至少其中一个磁膜包括所述铁磁材料 M-X。

10. 权利要求 9 的磁阻元件，其中包括所述铁磁材料 M-X 的磁膜与非磁层接触。

11. 权利要求 1 的磁阻元件，其中包括所述铁磁材料 M-X 的磁层包括非磁膜和一对夹置该非磁膜的磁膜。

12. 权利要求 1 的磁阻元件，其中所述绝缘材料包括选自 Al 的氧化物、氮化物和氮氧化物中的至少一种。

13. 权利要求 1 的磁阻元件，它进一步包括一对电极层，以使电流垂流向该层的层表面。

14. 权利要求 1 的磁阻元件，其中所述铁磁材料 M-X 在厚度方向上具有组分梯度。

15. 权利要求 1 的磁阻元件，其中所述铁磁材料 M-X 的晶体结构不同于常温常压下由 M 制成的材料的择优晶体结构。

16. 权利要求 15 的磁阻元件，其中所述铁磁材料 M-X 的晶体结构包括选自面心立方晶格和体心立方晶格中的至少一种。

17. 权利要求 1 的磁阻元件，其中所述铁磁材料 M-X 由包括至少两种晶体结构的混合晶体形成。

18. 权利要求 17 的磁阻元件，其中所述混合晶体包括选自面心立方晶格、面心四方晶格、体心立方晶格、体心四方晶格和密排六方晶格中的至少两种。

19. 权利要求 1 的磁阻元件，其中所述铁磁材料 M-X 是晶体。

20. 权利要求 19 的磁阻元件，其中所述铁磁材料 M-X 由晶体平均粒径是 10nm 或更小的柱状晶制成。

21. 权利要求 1 的磁阻元件，其中 M 表示为 $\text{Fe}_{1-p-q}\text{Co}_p\text{Ni}_q$ ，其中 p 和 q 满足以下关系：

$$0 < p < 1,$$

$$0 < q \leq 0.9 \text{ 并且}$$

$$p+q < 1。$$

22. 权利要求 21 的磁阻元件，其中 q 满足 $0 < q \leq 0.65$ 。

23. 权利要求 1 的磁阻元件，其中 M 表示为 $\text{Fe}_{1-q}\text{Ni}_q$ ，其中 q 满足以下关系：

$$0 < q \leq 0.95。$$

24. 权利要求 1 的磁阻元件，其中 M 表示为 $\text{Fe}_{1-p}\text{Co}_p$ ，其中 p 满足以下关系：

$$0 < p \leq 0.95。$$

25. 权利要求 1 的磁阻元件，其中 X 是选自 V、Cr、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir 和 Pt 中的至少一种元素。

26. 权利要求 25 的磁阻元件, 其中 X 是 Pt 并且满足以下关系:
 $0.05 \leq a \leq 50$ 。

27. 权利要求 25 的磁阻元件, 其中 X 是选自 Pd、Rh 和 Ir 中的至少一种并且满足以下关系:
 $0.05 \leq a \leq 50$ 。

28. 权利要求 25 的磁阻元件, 其中 X 是选自 V、Cr、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir 和 Pt 中的至少两种元素。

29. 权利要求 28 的磁阻元件, 其中 X 表示为 Pt_bRe_c , 其中 b 和 c 满足以下关系:
 $0 < b < 50$,
 $0 < c \leq 20$,
 $a = b + c$, 并且
 $0.05 \leq a \leq 50$ 。

30. 权利要求 28 的磁阻元件, 其中 X 表示为 $\text{Pt}_{b_1}\text{Pd}_{b_2}$, 其中 b_1 和 b_2 满足以下关系:
 $0 < b_1 < 50$,
 $0 < b_2 < 50$,
 $a = b_1 + b_2$, 并且
 $0.05 \leq a \leq 50$ 。

31. 权利要求 28 的磁阻元件, 其中 X 可表示为 $\text{Rh}_{b_1}\text{Ir}_{b_2}$, 其中 b_1 和 b_2 满足以下关系:
 $0 < b_1 < 50$,
 $0 < b_2 < 50$,
 $a = b_1 + b_2$, 并且
 $0.05 \leq a \leq 50$ 。

32. 一种磁阻磁头, 它包括:

根据权利要求 1 的磁阻元件，和
磁屏蔽，其用于抑制除磁阻元件待检测的磁场以外的磁场进入元
件。

33. 一种磁阻磁头，它包括：
根据权利要求 1 的磁阻元件，和
磁头组，其用于将待测磁场引入磁阻元件。

34. 一种磁记录装置，它包括：
权利要求 33 的磁阻磁头。

35. 一种磁阻存储器元件，它包括：
根据权利要求 1 的磁阻元件；
用于将信息记录在磁阻元件上的信息记录导线；和
用于读出信息的信息读出导线。

磁阻元件和使用该磁阻元件的磁阻磁头、磁记录装置和磁阻存储器件

发明领域

本发明涉及磁阻元件（以下简称为“MR 元件”）和利用该元件的磁器件。本发明的 MR 元件特别适用于从介质比如磁盘、磁-光盘和磁带读取信息的记录/重放磁头、用于汽车等的磁性传感器以及磁阻存储设备（即磁随机存取存储器，下文简称为“MRAM”）。

发明背景

至少两个磁层和至少一个非磁层交替叠置的多层膜可提供大的磁阻效应，这被称为巨磁阻（GMR）效应。在多层膜中，非磁层位于磁层之间（即磁层/非磁层/磁层/非磁层.....）。磁阻效应是电阻随着磁层之间磁化方向的相对差异而变化的现象。

GMR 元件利用导电材料比如 Cu 和 Au 作为非磁层。一般地，电流平行于膜表面流过（CIP-GMR：电流在 GMR 平面上）。另一方面，允许电流垂直于膜表面流过的 GMR 元件被称为 CPP-GMR（电流垂直于 GMR 平面）。与 CIP-GMR 元件相比，CPP-GMR 元件具有较大的磁阻变化率（MR 比）和较小的电阻。

作为 GMR 元件中的一种，自旋阀型元件不需要大的工作磁场。该元件包括自由磁层（自由层）和夹有非磁层的固定的磁层（固定层（pinned layer））。自旋阀型元件利用了相对角的变化，所述相对角是由自由层的磁化旋转产生的两个磁层的磁化方向形成的。自旋阀型 GMR 元件的例子包括这样一种元件：它利用反铁磁材料 Fe-Mn 作为磁化旋转抑制层，并且将该层叠置于 Ni-Fe/Cu/Ni-Fe 多层膜上。尽管该元件需要小的工作磁场并且线性度优良，但是 MR 比小。报道的另一种自旋阀型 GMR 元件利用 CoFe 铁磁材料作为磁层，并且利用 PtMn 和 IrMn 反铁磁材料作为反铁磁层，由此提高了 MR 比。

为了达到甚至更高的 MR 比，也建议元件利用绝缘材料作为非磁

层。流过该元件的电流是隧道电流，该电流随机地传送通过绝缘层。预计当夹有绝缘层的磁层其自旋极化增加时，该元件（被称为 TMR 元件）具有大的 MR 比。因此，磁性金属比如 Fe、Co-Fe 合金和 Ni-Fe 合金、半金属铁磁材料等适合用于磁层。

随着未来磁头或 MRAM 元件的记录密度的增加，MR 元件会变得越来越小，则需要 MR 元件具有甚至更大的 MR 比。

为了在元件中提供大的 MR 比，也需要 MR 元件可抑制由热处理带来的性能恶化。磁头的制造工艺通常包括在约 250°C-300°C 的温度下进行热处理。例如，已研究了通过在 CMOS 上形成 TMR 元件而制造的 MRAM 器件。在该 CMOS 工艺中，不可避免地会在约 400°C-450°C 的温度下进行热处理。尽管经热处理后 MR 元件恶化的原因目前还没有被完全证实，但是原子扩散进入磁层和非磁层间的界面可能会产生恶化。

应基于器件的应用来谨慎地选择工作温度。当 MR 元件安装在硬盘驱动（HDD）上时，需要其在约 150°C 的温度下具有热稳定性，而该温度是 HDD 的工作温度。

如上所述，具有大磁阻变化率（MR 比）的元件，特别是 MR 元件甚至在热处理后也显示出高 MR 比，这在实际应用中是非常重要的。但是，常规的 MR 元件不能充分的满足上述要求。

发明内容

因此，本发明利用了包括磁性成分 M 和非磁性成分 X 的铁磁材料 M-X。本发明的 MR 元件包括多层膜，该多层膜包括至少两个磁层和置于两个磁层之间的至少一个非磁层。电阻值随着该至少两个磁层的磁化方向形成的相对角的变化而变化。至少其中的一个磁层包括由 $M_{100-a}X_a$ 、具体地由 $M_{100-a}X_a(X^1_bX^2_cX^3_d)_a$ 表示的铁磁材料 M-X。

此处 X^1 是选自 Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt 和 Au 中的至少一种元素， X^2 是选自 Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Re、Zn 和镧系元素（原子序数 57-71 的元素）中的至少一种元素，并且 X^3 是选自 Si、B、C、N、O、P 和 S 中的至少一种元素。

a、b、c 和 d 也满足以下关系： $0.05 \leq a \leq 60$, $0 \leq b \leq 60$, $0 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 20$, 并且 $a=b+c+d$ 。

说明书中用于表示组分的所有值均基于原子% (at%)。

本发明的 MR 元件可提供大的 MR 比。认为原因如下：加入非磁性成分 X 导致磁性成分磁矩水平的变化，这导致了自旋极化的增加。为了使该效果更显著，优选 a 的范围是 0.05-50, 特别是 1-40。

本发明的 MR 元件其热稳定性也很优良。目前其原因尚未完全澄清，但认为原因如下：加入非磁性成分 X 减小了磁层和非磁层之间的界面上的原子扩散作用，由此使得界面稳定。由于本发明的 MR 元件具有优良的热稳定性，因此，其适用于各种器件的应用。

附图说明

图 1 表示本发明磁阻元件实施例的截面图。

图 2 表示本发明磁阻元件另一实施例的截面图。

图 3 表示本发明磁阻元件再一实施例的截面图。

图 4 表示本发明磁阻元件又一实施例的截面图。

图 5 表示本发明磁阻元件再一实施例的截面图。

图 6 表示与上述不同的本发明磁阻元件实施例的截面图。

图 7 表示包括许多固定层的本发明磁阻元件实施例的截面图。

图 8 表示包括许多固定层的本发明磁阻元件再一实施例的截面图。

图 9 表示进一步叠置非磁层的本发明磁阻元件实施例的截面图。

图 10 表示进一步提供电极的本发明磁阻元件实施例的截面图。

图 11 表示本发明屏蔽型磁阻磁头的实施例。

图 12 表示本发明磁头组型磁阻磁头的实施例。

图 13 表示本发明磁性记录装置的实施例。

图 14 表示本发明磁存储器的实施例。

图 15A 和 15B 表示本发明磁存储器的写和读操作的实施例。

图 16A 和 16B 表示本发明磁存储器的写和读操作的另一实施例。

图 17A 和 17B 表示本发明磁存储器的写和读操作的再一实施例。

图 18 表示一个实施例中测量的热处理温度和标准 MR 比之间的关

系。

图 19 表示一个实施例中测量的 Pt 含量和标准 MR 比之间的关系。

图 20 表示一个实施例中测量的热处理温度和 MR 比之间的关系。

图 21 表示另一个实施例中测量的热处理温度和 MR 比之间的关系。

图 22 表示再一实施例中测量的热处理温度和 MR 比之间的关系。

图 23 表示再一实施例中测量的热处理温度和 MR 比之间的关系。

图 24 表示再一实施例中测量的热处理温度和 MR 比之间的关系。

图 25 表示再一实施例中测量的热处理温度和 MR 比之间的关系。

图 26A 和 26B 是用于解释偏移磁场的示意图。

实施本发明的最好方式

以下将描述本发明优选实施方式。

应将非磁性成分 X 分成三种类型 X^1 、 X^2 和 X^3 ，并且利用根据每种类型设定的合适范围。

非磁性成分 X^1 是铂族元素 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和 Pt) 以及均有 10 个 d 电子的 Cu、Ag 和 Au，其中每一种铂族元素都具有比铁多的外电子层电子 (d 电子)。尤其是，当将铂族元素加入磁性成分 M 时，该元素的特征是显示出明显的磁性，并且与其它元素相比增加了自旋极化。因此，有利于提供更高的 MR 比。由于铂族元素具有大的原子直径并且化学性能稳定，因此有利于在 MR 元件结的形状 (junction configuration) 方面实现器件处理稳定性、即更高的热稳定性。

非磁性成分 X^2 是过渡金属元素，其中每一种都具有比铁少的外电子层电子。甚至当将这些元素加入磁性成分 M 时，可增加自旋极化以提高 MR 比。

非磁性成分 X^3 是非金属元素。将这些元素加入磁性成分 M 可使材料成为微晶或非晶形。当加入这些元素时，通过晶体结构的变化可增加 MR 比，由此稳定了结的形状。

当铁磁材料 M-X 包括 X^1 和 X^2 ($b+c>0$) 中的至少一种时，可提供具有高 MR 比的 MR 元件。尤其是，当它既包括 X^1 又包括 X^2 ($b>0$, $c>0$) 时，可提供具有高 MR 比、热稳定性优良并且磁各向异性可控的

MR 元件。当铁磁材料 M-X 包括 X^1 和 X^3 ($b+d>0$) 中的至少一种时, 可提供具有高 MR 比的 MR 元件。尤其是, 当它既 X^1 包括又包括 X^3 ($b>0, d>0$) 时, 可稳定而重复性好地提供具有高 MR 比并且热稳定性优良的 MR 元件。

本发明的 MR 元件可以是自旋阀型 (spin-valve type) 元件。自旋阀型元件包括自由层和作为磁层的固定层, 并且相对于固定层而言, 外部磁场更容易使自由层的磁化旋转。在这种情况下, 可将铁磁材料包含于固定层和自由层中的至少一种中。当自由层包括铁磁材料 M-X 时, 容易改进软磁特性、例如自由层的偏移磁场减少并且抑制热处理导致的软磁性能的恶化。当固定层包括铁磁材料 M-X 时, 改进了 MR 特性的热稳定性。特别是, 在包括 Mn 基反铁磁材料的自旋阀膜中, 抑制了杂质扩散导致的 MR 比的恶化。在本发明的优选实施方式中, 包括铁磁材料 M-X 的固定层被沉积在含 Mn 的反铁磁层和非磁层之间。该元件可抑制 Mn 自反铁磁层的扩散产生的副作用。

铁磁材料 M-X 也可改进自由层的软磁特性。具体地说, 可使自由层偏移磁场的绝对值降低至 20 Oe 或更低, 特别是至 10 Oe 或更低。

此处的偏移磁场可定义为

$$H_{int}=(H_1+H_2)/2$$

其中 H_1 和 H_2 ($H_1 \geq H_2$) 是当磁化为零时, 磁化-磁场曲线上的点表示的两个磁场。当磁场范围内自由层的磁化反向而固定层的磁化不反向时, 该曲线表示磁场和磁化的关系。如图 26A 所示, 偏移磁场 H_{int} 是表示磁化-磁场曲线 (即 M-H 曲线或磁化曲线) 偏移量的系数。相似的是, 如图 26B 所示, 也可由磁阻曲线上的点表示的两个磁场 H_1 、 H_2 来得到偏移磁场 H_{int} , 该曲线对应的是 M-H 曲线, 此时 MR 比减半。以下用其绝对值来表示偏移磁场。

本发明的 MR 元件可进一步包括用于抑制固定层磁化旋转的反铁磁层。反铁磁层可包括各种反铁磁材料。

包括铁磁材料 M-X 的磁层可以是单层膜或多层膜。当磁层为包括磁膜的多层膜时, 磁膜中的至少一种应由铁磁材料 M-X 制成。尤其是, 当与非磁层接触的磁膜是由铁磁材料 M-X 制成时, 极大地改进了热稳定性。

磁层可以是多层膜，多层膜包括非磁膜和夹置该非磁膜的一对磁膜，特别是该多层膜可包括非磁膜和通过非磁膜而反铁磁或静磁耦合的一对磁膜。磁层也可以是表示为例如 M/M-X 的多层膜，其中仅将非磁性成分 X 加入磁性成分 M 制成的层的一部分。也可选择的是，自由层可以是多层膜，它包括由 M-X 制成的磁膜和在磁膜上形成的软磁膜，软磁膜的软磁特性优于磁膜。这是因为自由层的磁化旋转得更容易。磁层也可包括在其与非磁层或非磁膜的界面上形成的界面磁膜。预计界面磁膜可提供更高的 MR 比。界面磁膜的例子包括由 Fe_3O_4 或 CrO_2 等制成并且厚度约 0.5-2nm 的膜。

本发明的 MR 元件既可作为 GMR 元件又可作为 TMR 元件。GMR 元件的非磁层由导电材料制成，而 TMR 元件的非磁层用绝缘材料制成。优选的导电材料是包括选自 Cu、Ag、Au、Cr 和 Ru 中的至少一种的材料。优选的绝缘材料是包括选自铝的氧化物、氮化物和氧氮化物中的至少一种的材料。

当电流垂流向膜表面（TMR 元件和 CPP-GMR 元件）时，优选进一步沉积一对电极层，以夹置磁层/非磁层的多层膜。

作为磁性成分 M，可利用由 $\text{Fe}_{1-p-q}\text{Co}_p\text{Ni}_q$ 表示的成分。因此，上述铁磁材料也可由式 $[\text{Fe}_{1-p-q}\text{Co}_p\text{Ni}_q]_{100-a}(\text{X}_b^1\text{X}_c^2\text{X}_d^3)_a$ 表示。在这种情况下，将 p 和 q 的范围调整在 $0 \leq p \leq 1$ ， $0 \leq q \leq 1$ 并且 $p+q \leq 1$ 。

当 M 是三组分体系时（ $0 < p < 1$ ， $0 < q < 1$ 并且 $p+q < 1$ ），优选 p 和 q 的范围分别是 $0 < p < 1$ 和 $0 < q \leq 0.9$ （更优选 $0 < q \leq 0.65$ ）。当 M 是由 Fe 和 Ni 组成的二组分体系时（ $p=0$ ， $0 < q < 1$ ； $\text{Fe}_{1-q}\text{Ni}_q$ ），优选 q 的范围是 $0 < q \leq 0.95$ 。当 M 是由 Fe 和 Co 组成的二组分体系时（ $q=0$ ， $0 < p < 1$ ； $\text{Fe}_{1-p}\text{Co}_p$ ），优选 p 的范围是 $0 < p \leq 0.95$ 。

为了不依赖磁性成分 M 而得到甚至更高的 MR 比，优选 X 是选自 V、Cr、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir 和 Pt 中的至少一种元素。

由于 Pt 是一种既有利于高 MR 比又有利于优良热稳定性的元素，因此优选 X 中包括 Pt。当用 Pt 作为 X 时，a 的范围应为 0.05-50。在这种情况下，对于 $\text{Fe}_{1-q}\text{Ni}_q$ 表示的 M 优选将 q 的范围限制在 $0 < q \leq 0.9$ ，并且对于 $\text{Fe}_{1-p}\text{Co}_p$ 表示的 M 优选将 p 的范围限制在 $0 < p \leq 0.9$ 。与 Pt 结合使用的 M 可以是 Fe。当将 $\text{Fe}_{100-a}\text{Pt}_a$ 用于固定层以提供大的反

磁场、高 MR 比和优良的热稳定性时，优选 a 的范围是 $0.05 \leq a < 20$ 。

X 的另一个优选实例是 Pd、Rh 或 Ir。当使用这些元素时， a 的范围应是 0.05-50。

可利用选自 V、Cr、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir 和 Pt 中的至少两种元素作为 X 。

当 X 由 $Pt_b Re_c$ 表示时，优选 b 和 c 满足以下关系：

$$0 < b < 50, 0 < c \leq 20, a = b + c, \text{ 并且 } 0.05 \leq a \leq 50。$$

当 X 由 $Pt_{b_1} Pd_{b_2}$ 或 $Rh_{b_1} Ir_{b_2}$ 表示时，优选 b_1 和 b_2 满足以下关系：

$$0 < b_1 < 50, 0 < b_2 < 50, a = b_1 + b_2, \text{ 并且 } 0.05 \leq a \leq 50。$$

铁磁材料 $M-X$ 在厚度方向上可具有组分梯度。对组分梯度没有特别具体的限定。在厚度方向上，成分 $M(X)$ 的比率可单一地增加或减少并且可周期性的变化。

铁磁材料 $M-X$ 的晶体结构可不同于常温常压下 M 制成的材料的择优晶体结构（最稳定的晶体结构）。在这种情况下，增加自旋极化提供了大的 MR 比。铁磁材料 $M-X$ 的晶体结构优选包括选自 fcc(面心立方晶格)和 bcc(体心立方晶格)中的至少一种。

Fe 趋向于具有 bcc 结构。当将趋向于具有 fcc 结构的成分 X （例如 Pt、Pd、Rh、Ir、Cu、Au 和 Ag）加入 Fe 时，可得到例如 Fe-Pt 材料的 fcc 结构。当将趋向于具有 bcc 结构的成分 X （例如 Cr、Nb、Mo、Ta、W 和 Eu）加入具有 fcc 结构的 Ni-Fe 合金时，可得到例如 Ni-Fe-Cr 材料的 bcc 结构。当将趋向于具有 fcc 结构的成分 Pd 加入趋向于具有 hcp 结构的 Co 时，可得到包括 fcc 结构的 Co-Pd 材料。

可由含至少两种晶体的混合晶体形成铁磁材料 $M-X$ 。混合晶体可包括选自 fcc、fct(面心四方晶格)、bcc、bct(体心四方晶格)和 hcp(密排六方晶格)中的至少两种。Fct 和 bct 对应的晶体结构是：fcc 和 bcc 结构的其中一个晶轴分别不同于其它的两个轴。铁磁材料 $M-X$ 也可以是混合晶体，混合晶体包括选自以下晶体体系的至少两种晶体结构：面心斜方晶格和体心斜方晶格以及上述晶体体系。斜方晶格是三个轴的长度不同的斜方体系。也可选择的是，通过加入 X 成分，铁磁材料可具有例如 fcc 和 bcc 之间以及 fcc 和 hcp 之间的相界区域结构。

没有完全证实自旋极化随着晶体结构的变化而增加的原因。由因

瓦合金可看出，磁自旋、电子结构和晶体结构之间的关系可影响该增加。

铁磁材料 M-X 可以是非晶形，但优选是晶体。例如，它可以是晶粒平均直径为 10nm 或更小的柱状晶。此时评估晶粒平均直径的方式是：将柱状形式等的晶粒转化成与该晶粒体积相同的球形，并且把球形的直径视为是晶粒直径。

下面将参考附图描述磁阻元件以及利用本发明所述元件的元件（磁阻头和 MARM）的构成实例。

图 1 是表示本发明 MR 元件实施例的截面图。该元件中，夹有非磁层 2 的两个磁层 1, 3 其用于使磁化反向的磁场（即矫顽力）不同。矫顽力相对较大的磁层 1 是固定层，矫顽力相对较大的磁层 3 是自由层。该元件中，磁层 1, 3 的至少一部分应是铁磁材料 M-X。相对于那些使用由 Fe、Co、Ni 或这些元素合金制成的磁层的常规 MR 元件相比，该元件可提供更大的 MR 比和更有利的热稳定性。

认为铁磁材料 M-X 增加 MR 比的原因更具体的是由于以下因素。第一个因素是，在 Fermi（费米）表面的磁性成分 M 状态其密度被非磁性成分 X 改变，从而增加了费米表面附近的自旋极化。第二个因素是，构成磁性成分 M 的磁原子的原子距离和电子排列被非磁性成分 X 改变，从而导致能带结构的改变，由此增加了自旋极化。第三个因素是，由于上述材料使得非磁层和磁层之间的界面结合改进达到了原子水平，由此减少了不利于磁阻的扩散。

如上所述，目前没有完全澄清铁磁材料 M-X 改进热稳定性的原因。但是，铁磁材料的以下效果有利于上述改进：自反铁磁层等扩散的原子被捕获，并且减少了在磁层和非磁层之间的界面上生产的热应力。

除了上述效果以外，铁磁材料 M-X 可减少退磁磁场并且减少偏移磁场。包括该材料的磁层比由成分 M 制成的常规磁层的饱和磁化强度低，由此减少了退磁磁场。尤其是在微处理元件（例如元件面积是 $50 \mu\text{m}^2$ 或更小，优选 $10 \mu\text{m}^2$ 或更小）中，较小的退磁磁场的作用是削弱使磁化反向的磁场。低的开关磁场有利于器件比如 MARM 的能源消耗。

铁磁材料 M-X 也可减少所谓的偏移磁场。夹有非磁层 2 的磁层 1，

3 之间的磁极的局部铁磁耦合（即桔皮（orange -peel）耦合）产生了偏移磁场（Hint），并且由于界面的不平整诱导了局部铁磁耦合。当铁磁材料用于自由层或固定层时，与成分 M 制成的常规磁层相比，磁极削弱了并且界面光滑了，因此，可抑制偏移磁场。

为了通过减少退磁磁场并且抑制偏移磁场来改进软磁特性，非磁性成分的原子比范围应为 5-60。对于减少退磁磁场而言，优选 15-60 范围内的原子比，并且 10-60 的原子比有利于抑制偏移磁场。

对于叠置的磁层和非磁层的数目没有特别的限制。例如，可按照图 1 的构型交替的叠置非磁层和磁层。即使层数增加，通过至少在其中的一个磁层的一部分上使用铁磁材料亦可得到改进特性的效果。

由元件来决定非磁层 2 是由导电或绝缘材料制成。用于 GMR 元件非磁层的导电材料包括例如选自 Cu、Au、Ag、Ru、Cr 和这些元素的合金中的至少两种。不对用于 TMR 元件非磁层（隧道绝缘层）的绝缘材料作出特别的限定，只要是绝缘体或半导体即可。但是，优选的绝缘材料是选自包括 Mg、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 和 Cr 的 IIa-VIa 族（新 IUPAC 体系中的 2-6 族）的元素、包括 La 和 Ce 的镧系元素以及包括 Zn、B、Al、Ga 和 Si 的 IIb-IVb 族（新 IUPAC 体系中的 12-14 族）元素中的至少一种元素与选自 F、O、C、N 和 B 中的至少一种元素形成的化合物。尤其是，Al 的氧化物、氮化物或氮氧化物的绝缘特性优于其它材料，可将其成型为薄膜，并且也可确保优良的可重复性。

为了增加用于使磁层磁化反向的磁场，可进一步将反铁磁层叠置于磁层上。如图 2 所示的元件中，反铁磁层 8 与固定层 1 接触。由于固定层与反铁磁层交换偏磁场，从而固定层表现出单向各向异性，由此使反磁场变大。因此，磁层的平行磁化和反平行磁化之间具有明显的区别，以提供稳定的输出。

优选反铁磁层使用 Mn 基反铁磁材料（反铁磁材料包括 Mn）比如 Pt-Mn、Pd-Pt-Mn、Fe-Mn、Ir-Mn 和 Ni-Mn。可利用 Ta、Nb、Hf、Zr、Cr、Pt、Cu 或 Pd 等作为反铁磁层的底层。为了改进反铁磁层的晶体取向，可将 Ni-Fe 或 Ni-Fe-Cr 等沉积为底层。

如图 3 所示，形成固定层 1 作为多层膜，其中由非磁层 2 侧按照第一磁膜 11 和第二磁膜 12 的次序叠置。该元件中，第二磁膜 12 和反

铁磁层 8 之间的偏磁场交换并且第二和第一磁膜 12, 11 之间的铁磁耦合赋予整个固定层 1 单向各向异性。当第一磁膜 11 包括铁磁材料 M-X 时, 第二磁膜 12 不受特别的限制, 并且例如可利用 Fe-Co-Ni 合金。

如图 4 所示, 形成固定层 1 作为多层膜, 其中由非磁层 2 侧按照第一磁膜 11、第二磁膜 13、非磁膜 14 和第三磁膜 15 的次序叠置。当非磁膜 14 具有适宜的厚度时, 在磁膜 13 和 15 之间产生了反铁磁交换耦合。通过利用具有大饱和磁化强度的硬磁材料、比如 CoFe 作为第二和第三磁膜 13, 15, 增加了使固定层 1 磁化反向的磁场。通过非磁膜使磁膜之间产生反铁磁交换耦合的多层膜被称为叠层铁磁材料。优选叠层铁磁材料中的非磁膜 14 是选自 Cr、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Re、Os 及其合金和氧化物中的至少一种。非磁膜 14 的优选厚度是 0.2-1.2nm。

如上所述, 至少两个磁膜与夹于其中的至少一个非磁膜叠置并且经由非磁膜对置的磁膜其磁化方向不平行于零磁场的多层膜可减小微处理元件的退磁磁场, 由此使得响应性能更佳。

可用高矫顽力的磁膜来代替图 4 所示的多层膜(叠层的铁磁材料) 13, 14, 15。对于高矫顽力的磁膜, 优选利用具有 100 Oe 或更大(约至少 7.96kA/m)矫顽力的材料、比如 Co-Pt、Co-Cr-Pt、Co-Ta-Pt、Co-Sm 和 Fe-Tb。

在包括如图 5 所示叠层铁磁固定层的自旋-阀型元件中, 反铁磁层 8 叠置于图 4 的固定层 1 上。该元件提供的偏磁场大于仅包括反铁磁层的元件所提供的偏磁场。

磁膜 13, 15 可静磁耦合而不反铁磁耦合。对于静磁耦合, 不对非磁膜 14 作特别的限制, 只要它是非磁性材料即可。但是, 非磁膜 14 一般应具有 2nm 或更大(优选 3nm 或更小)的厚度。

图 6 和 7 所示的元件具有双自旋阀结构, 其中固定层 1, 5 位于自由层 3 的两侧。图 6 的元件利用反铁磁层 8a, 8b, 以固定固定层 1, 5 的磁化方向。图 7 的元件中, 每个固定层 1, 5 包括位于反铁磁层侧的叠压铁磁固定层 13 (53)、14 (54)、15 (55)。当包括由导电材料制成的非磁层 2, 4 的 GMR 元件具有双自旋-阀结构时, 位于磁层和非磁层之间并且电子被磁散射的界面增加, 因此可得到大的 MR 比。当包括

由隧道绝缘层形成的非磁层 2, 4 的 GMR 元件具有双自旋-阀结构时, MR 比没有如此大的变化, 但是由于两个阻挡层使得依赖于 MR 性能的偏压增加了。

如图 8 所示, 可将由绝缘材料形成的非磁层 9 进一步叠置于自由层 3 上。在包括非磁层 9 的 CIP-GMR 元件中, 电子从非磁层反射, 由此可提高 MR 比。在包括非磁层 9 的 CPP-GMR 元件或 TMR 元件中, 流过元件的电子其能量高于费米水平, 因此输出的增加提高了偏压的相关性。非磁层 9 的例子包括 Al 氧化物、Al 氮化物、Al 氮氧化物、Mg 氧化物、Si 氧化物和 Ta 氧化物。

如图 9 所示, 可将自由层 3 成型为多层膜。在这种情况下, 铁磁材料 M-X 制成的磁膜 30 可位于非磁层 2 侧。当将软磁膜 32 叠置于磁膜 31 上时, 可削弱使自由层反向磁化的磁场。可利用例如 Ni-Co-Fe 合金作为软磁膜 32。其组成可表示为 $\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Fe}_u$, 并且 $0.6 \leq s \leq 0.9$ 、 $0 \leq t \leq 0.4$ 和 $0 \leq u \leq 0.3$ 的富 Ni 合金软磁膜或 $0 \leq S \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq S \leq 0.95$ 和 $0 \leq u \leq 0.5$ 的富 Co 合金软磁膜是适宜的软磁膜。

可将包括饱和磁化强度小的软磁材料、比如 NiFe 的叠压铁磁自由层作为自由层的一部分。图 6 和 7 所示的双自旋-阀型元件其自由层 3 也可包括叠压的铁磁自由层。例如, 可将自由层分为两层, 并且将磁膜 A/非磁膜 B/磁膜 C/非磁膜 D/磁膜 E 的叠压铁磁自由层置于两层之间。叠压的铁磁自由层的构型不受上述限制。例如, 当在磁膜 C 和每个隔开的自由层之间产生反铁磁交换耦合时, 可略去磁膜 A 和 E。

在上述 MR 元件中, 通过在磁层 1, 3, 5 的至少一部分中加入铁磁材料 M-X 可改进 MR 特性。当进一步叠置磁层时, 形成不包括 M-X 的磁层部分, 例如选自常规技术所用的 Fe、Co 和 Ni 中的至少一种金属。

对于使组成 MR 元件的每个薄膜成型的方法而言, 可利用各种溅射方法、MBE 和离子镀。溅射方法包括脉冲激光沉积 (PLD)、离子束沉积 (IBD)、簇离子束、RF、DC、ECR、螺旋波、诱导耦合的等离子体 (ICP) 和对置靶法。除了这些 PVD 方法以外, 也可利用 CVD、镀膜或溶胶-凝胶工艺等。下面将以溅射为例来描述制备铁磁材料 M-X 的方法。例如可通过在合金靶材上沉积非磁性材料 X 的小球来制备该材

料, 确定该靶成分时已考虑了其磁性元件理想组成的偏差。可同时或交替地溅射磁性成分 M 和非磁性成分 X 的靶。也可通过将一部分气态非磁性成分 X 引入装置而进行反应性溅射。利用合金靶材可制备铁磁材料 M-X, 确定该靶成分时已考虑了其膜形成条件(例如溅射、气体种类、气体压力和输入能源)决定的磁性元件理想组成的偏差。

为了制备作为非磁层的隧道层, 例如可制备合金或化合物的薄膜前体, 它包括选自含 Mg、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 和 Cr 的 IIa-VIa 族元素、含 La 和 Ce 的镧系元素以及含 Zn、B、Al、Ga 和 Si 的 IIb-IVb 族元素中的至少一种元素, 并且在控制温度和时间的时候, 接着使该前体在含有选自 F、O、C、N 和 B 中的至少一种元素的分子、离子或基团的气氛中与至少所述一种元素反应(例如形成氧化物或氮化物等)。作为薄膜前体, 可制备其所包括的 F、O、C、N 和 B 中的任何一种元素的量小于化学计量比的非计量化合物, 并且在适当控制温度和时间的时候, 接着将该化合物维持在适宜的气氛中, 该气氛含有化合物中所含元素的分子、离子或基团, 从而使成分进一步反应。

例如, 当通过溅射制备作为隧道绝缘层的 Al_2O_3 膜时, 优选重复在 Ar 或 $\text{Ar}+\text{O}_2$ 气氛中形成 Al 或 AlO_x ($x \leq 1.5$) 膜的步骤以及在 O_2 或 O_2 +惰性气体中氧化该膜的步骤。在产生等离子体或基团时, 可利用 ECR 放电、辉光放电、RF 放电、螺旋波或 ICP 等。

为了使制成的元件所含的 MR 元件允许电流垂流向膜表面, 可结合照相平版印刷技术、形成精细图案的步进法以及 EB 方法来进行微处理, 照相平版印刷技术利用例如物理或化学蚀刻比如离子磨蚀、RIE 和 FIB。图 10 所示的元件中, 按照下电极 22、MR 元件 23 和上电极 24 的次序将其叠置于衬底 21 上, 在电极之间元件的周围设置有夹层绝缘膜 25。该元件允许电流流过上下电极 24, 22 之间夹置的 MR 元件 23, 以读出电压。因此, 优选使电流垂流向膜表面的 MR 元件进一步包括以此方向夹置该元件的一对电极。为了使元件中电极表面等平整, 可利用 CMP 或簇离子束蚀刻。

优选利用低电阻的金属比如 Pt、Au、Cu、Ru 和 Al 作为电极 22, 24 的材料。优选利用绝缘性能优良的材料比如 Al_2O_3 和 SiO_2 作为夹层绝缘膜 25 的材料。

图 11 表示利用本发明 MR 元件的磁阻磁头的实例。磁阻磁头包括两个由磁性材料制成的磁屏蔽（即上屏蔽 35 和下屏蔽 31），并且抑制除待测磁场以外的磁场进入 MR 元件。MR 元件部分 33 和夹置元件的电极 32，34 被设置成两个磁屏蔽再现间距 (reproduction gap) 的长度。该磁头按照如下方式进行磁信息的记录：电流流过绕组部分 37，并且由此利用记录磁极 38 和上屏蔽 35 之间的记录间距产生的漏磁场来将信号写入记录介质。在记录间距部分形成了绝缘膜 36，该膜具有相当于间距长度的厚度。通过利用再现间距（屏蔽间距）中设置的 MR 元件从记录介质读信号磁场来进行再现。

当将 TMR 元件或 CPP-GMR 用作该磁头的 MR 元件部分时，通过使上下屏蔽作为上下电极可略去电极。对于 CIP-GMR 元件而言，上下电极分别与上下屏蔽绝缘。

如图 12 所示，可将本发明的 MR 元件用于由磁性材料制成的具有磁通量导向的磁头（磁头组）中。在该磁阻磁头中，磁头组 41a,41b 将待测磁场引入 MR 元件部分 43。该磁头组作为磁屏蔽，并且在 MR 元件 43 之下的下磁头组 41b 也可作为下引线。用于探测信号磁场的电流在上引线 44 和下磁头组（下引线）41b 之间流过。MR 元件的整个自由层或自由层的一部分也可用作磁头组。假设该磁头利用了 TMR 元件或 CPP-GMR。但是，通过在 MR 元件和磁头组部分之间提供绝缘等，该磁头也可包括电流平行流向膜表面的 CIP-GMR 元件。

这些磁头可用于磁记录装置比如 HDD 中。例如如图 13 所示，HDD 包括磁头 71、用于支撑磁头的臂 72、用于臂和盘的驱动部分 73、信号处理部分 74 和利用磁头记录/再现信号的磁记录介质（磁盘）75。

图 14 表示利用本发明 MR 元件作为存储元件的 MARM 实例。MR 元件 61 被以矩阵形式设置在位（读出）线 62 和字线 63 的每个交叉处。位线和字线可由 Cu 或 Al 等制成。位线相当于读信息的导线，而字线相当于记录信息的导线。当信号电流流过位线和字线时产生的合成磁场使得信号被记录在元件上。信号记录在位于所述线处于交叉状态（电流重合选择）的位置的元件上（即图 14 中的元件 61a）。

将参考内图 15-17 来详细描述 MRAM 的操作。这些图表示读和写操作的实施例。此时利用了图 1 所示的 MR 元件 61（包括固定层 1、

非磁层 2 和自由层 3)。但是,所使用的元件不受此限制。在图 15A 和 15B 所示的 MARM 中,每个元件配有一个开关元件如 FET,以读出每个元件的磁化状态。该 MARM 适合于在 CMOS 衬底上形成。在如图 16A 和 16B 所示的 MARM 中,每个元件配有非线性元件或整流元件 65。可使用例如变阻器、隧道元件或以上三终端元件作为非线性元件。该 MARM 也可在便宜的玻璃衬底上形成,只要增加二极管等的膜形成工艺即可。在如图 17A 和 17B 所示的 MARM 中,元件 61 位于字线和位线的交叉处,此时没有使用开关元件或整流元件等。该 MARM 可使电流流过多个读元件。因此,优选应将元件的数量限制在 10000 或更少,以确保读的准确。

图 15-17 中,位线 62 也作为读出线来读出电流流过元件时产生的电阻变化。但是,可独立设置读出线和位线,以阻止由于位电流而使元件出故障或破坏。此时,优选位线与元件电绝缘并且平行于读出线设置。为了减少写操作的能量消耗,字线或位线与存储器单元(元件)之间的距离可以是约 500nm 或更小。

实施例

利用多靶磁控管溅射、在具有热氧化物膜的 Si 衬底(3 英寸 Φ)上形成了以下每个实施例所述构型的元件,并且检测了 MR 特性。

实施例 1

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Pt-Mn(20)/Co-Fe(1)/铁磁材料 M-X(2)/Al-O(1.0)/Co-Fe(3)/Ta(15)

这里,圆括号中的数代表膜厚度(nm;下面按照相同的方式表示膜厚度)。Al-O 膜的厚度是氧化前 Al 的设计厚度(即总厚度)(以下亦相同,这包括 Al-N 和 Al-N-O 的氮化和氧氮化)。通过在含氧的气氛中(200 托(约 0.267MPa),1 分钟)重复形成 0.3-0.7nm 厚的 Al 膜和氧化该 Al 膜的步骤可制备该 Al-O。

衬底上的 Ta(3)/Cu(50)是下电极,并且与 Pt-Mn 临近的 Ta(3)是底层。Ta(15)是 MR 膜的保护层,并且 Ta(15)的一部分也可作为上电极。Pt-Mn 相当于反铁磁层。如图 10 所示,以台面方式对每个膜进行微处理,并且形成 Cu(50)/Ta(3)作为上电极。随后,将元件在 5 kOe 的磁场

中在 280℃下热处理 3 小时，以赋予 Pt-Mn 单向各向异性。样品的元件面积是 $1.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是具有图 3 构型的自旋阀型 TMR 元件，并且固定层 1 的一部分是铁磁材料 M-X。通过对 MR 元件施加 5 kOe 最大磁场用直流电四终端方法来检测 MR 特性。MR 比确定如下：

$$\text{MR 比} = \{ (R_{\max} - R_{\min}) / R_{\min} \} \times 100 (\%)$$

其中 $R_{\max}$ 是最大电阻并且 $R_{\min}$ 是最小电阻（以下与此相同）。

MR 比随着隧道绝缘层的材料、制造方法和厚度的变化而变化。它也受构成元件的膜的材料、膜的厚度和元件的加工的影响。因此，基于常规元件的特性评估 MR 元件特性，除了利用的材料仅包括铁磁材料 M-X 的磁性成分 M 之外，按照与 MR 元件同样的方式来制造常规元件。以下的实施例同样如此。表 1 示出了测量结果。

表1

样品序号	(铁磁材料) M-X	MR(%)
(常规例) a01	[Fe] ₁₀₀	34
(对比例) a02	[Fe] _{99.96} Pt _{0.04}	34
a03	[Fe] _{99.95} Pt _{0.05}	40
a04	[Fe] ₉₅ Pt ₅	58
a05	[Fe] ₉₀ Pt ₁₀	56
a06	[Fe] ₈₀ Pt ₂₀	55
a07	[Fe] ₇₀ Pt ₃₀	57
a08	[Fe] ₅₀ Pt ₅₀	40
*a09	[Fe] ₄₀ Pt ₆₀	34
(对比例) a10	[Fe] ₃₅ Pt ₆₅	22
a11	[Fe] _{99.95} Pd _{0.05}	40
a12	[Fe] ₉₀ Pd ₁₀	48
a13	[Fe] ₈₅ Pd ₁₅	55
a14	[Fe] ₆₅ Pd ₃₅	54
a15	[Fe] ₅₅ Pd ₄₅	46
*a16	[Fe] ₄₈ Pd ₅₂	35
(对比例) a17	[Fe] ₃₉ Pd ₆₁	20
a18	[Fe] ₉₀ Rh ₁₀	46
a19	[Fe] ₇₅ Rh ₂₅	48
a20	[Fe] ₆₀ Rh ₄₀	44
*a21	[Fe] ₄₈ Rh ₅₂	35
(对比例) a22	[Fe] ₃₇ Rh ₆₃	22
a23	[Fe] ₉₈ Ir ₂	40
a24	[Fe] ₉₂ Ir ₈	44
a25	[Fe] ₈₅ Ir ₁₅	41
a26	[Fe] ₇₀ Ir ₃₀	39
a27	[Fe] ₆₀ Ir ₄₀	37
*a28	[Fe] ₄₉ Ir ₅₁	35
(对比例) a29	[Fe] ₃₇ Ir ₆₃	11
(对比例) a30	[Fe] _{99.97} Re _{0.03}	34
a31	[Fe] ₉₈ Re ₂	39
a32	[Fe] ₉₅ Re ₅	40
a33	[Fe] ₉₀ Re ₁₀	40
a34	[Fe] ₈₀ Re ₂₀	38
a35	[Fe] ₇₀ Re ₃₀	35
(对比例) a36	[Fe] ₆₅ Re ₃₅	18
(对比例) a37	[Fe] _{99.96} N _{0.04}	34
a38	[Fe] ₉₈ N ₂	36
a39	[Fe] ₉₅ N ₅	38
a40	[Fe] ₈₂ N ₁₈	36
(对比例) a41	[Fe] ₇₇ N ₂₃	21

表 1 中,除了常规例和对比例所代表的那些元件之外,其它的均为有效的实施例,尽管没有标出(以下与此相同)。如表 1 所示,由有效的实施例得到 MR 比大于常规例 a01 得到的值。而且,一些元件具有 50%或更大的非常大的 MR 比。MR 比的增加可能是由于通过向 Fe 中添加非磁性元素而导致自旋极化的增加所引起的。

标有*的元件其 MR 比增加的程度不大,这是因为添加的非磁性成分 X 的量过大。为了达到高的 MR 比,应将 Pt、Pd、Rh 和 Ir(X¹)的添加量限制在 50at%, Re(X²)的量限制在 30%, N(X³)的量限制在 20%。

而且,处理元件后,检测了每个常规例和有效实施例的 3 英寸晶片中隧道结电阻的变化。常规例的隧道结电阻变化约为 18%。但是,有效实施例的隧道结电阻变化在 5%以内。随着所述变化的变小,大规模生产器件的效率增加了。

实施例 2

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Pt-Mn(20)/ Co-Fe(3)/Ru(0.9)/Co-Fe(1)/铁磁材料 M-X(2)/Al-O(1.0)/ 铁磁材料 M-X(2) /Ni-Fe(5)/Ta(15)

形成 Al-O 膜的方法与实施例 1 相同。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理,并且形成了作为上电极的 Cu(50)/Ta(3)。随后,将元件在 5 kOe 的磁场中在 280℃下热处理 3 小时,以赋予 Pt-Mn 单向各向异性。样品的元件面积是 2 μ m×3 μ m。

该 MR 元件是具有图 5 构型的叠压铁磁固定层自旋阀型 TMR 元件,并且固定层 1 的一部分和自由层 3 的一部分是铁磁材料 M-X。自由层 3 包括 Ni-Fe 软磁层。按照与实施例 1 相同的方式来检测 MR 比。结果示于表 2。

表2

标品号	铁磁材料M-X (固定层侧)	铁磁材料M-X (自由层侧)	MR(%)
(常规实施例) b01	[Fe] ₁₀₀	[Fe] ₁₀₀	18
(对比例) b02	[Fe] _{99.96} Pt _{0.04}	[Fe] _{99.96} Pt _{0.04}	18
b03	[Fe] ₉₅ Pt ₅	[Fe] ₉₅ Pt ₅	55
b04	[Fe] ₈₅ Pt ₁₅	[Fe] ₈₅ Pt ₁₅	58
b05	[Fe] ₇₅ Pt ₂₅	[Fe] ₇₅ Pt ₂₅	58
b06	[Fe] ₆₅ Pt ₃₅	[Fe] ₆₅ Pt ₃₅	57
b07	[Fe] ₅₅ Pt ₄₅	[Fe] ₅₅ Pt ₄₅	35
*b08	[Fe] ₄₅ Pt ₅₅	[Fe] ₄₅ Pt ₅₅	19
(对比例) b09	[Fe] ₃₇ Pt ₆₃	[Fe] ₃₇ Pt ₆₃	12
b10	[Fe] ₉₀ Pt ₁₀	[Fe] ₇₀ Pt ₃₀	57
b11	[Fe] ₈₀ Pt ₂₀	[Fe] ₅₅ Pt ₄₅	56
*b12	[Fe] ₇₀ Pt ₃₀	[Fe] ₄₅ Pt ₅₅	20
b13	[Fe] ₅₀ Pt ₅₀	[Fe] ₈₂ Pt ₁₈	44
b14	[Fe] ₉₀ Pd ₁₀	[Fe] ₉₀ Pd ₁₀	48
b15	[Fe] ₈₀ Pd ₂₀	[Fe] ₈₀ Pd ₂₀	50
b16	[Fe] ₇₀ Pd ₃₀	[Fe] ₇₀ Pd ₃₀	51
b17	[Fe] ₅₀ Pd ₅₀	[Fe] ₅₀ Pd ₅₀	41
b18	[Fe] ₈₅ Pd ₁₅	[Fe] ₉₅ Pd ₅	55
b19	[Fe] ₆₅ Pd ₃₅	[Fe] ₇₅ Pd ₂₅	48
b20	[Fe] ₈₅ Pd ₁₅	[Fe] ₆₅ Pd ₃₅	46
b21	[Fe] ₉₅ Pd ₅	[Fe] ₈₀ Pd ₂₀	45

如表2所示,当Al-O两侧设置的材料组成相同或不同时,由包括铁磁材料M-X的有效实施例元件得到的MR比均大于常规例得到的值。对于标有*的有效实施例b08、b12而言,MR比增加的程度不大,这是因为X(Pt)的含量过大。在常规例b01中,使自由层反向磁化的磁场(即矫顽力)是约35Oe。但是,有效实施例b08、b12的矫顽力是约10Oe。在磁头和磁存储器中,使自由层反向磁化的磁场较小是有利的。因此,铁磁材料M-X可改进自由层的软磁特性并且有利于提高器件的灵敏度。

将常规例b01和所有有效实施例的元件在280℃下再热处理10小时,并且接着检测其MR特性。相对于再处理前的元件相比,常规例b01和有效实施例的MR比变化极小。对于所有有效实施例而言,其再加热后的隧道结电阻与再加热之前的电阻变化值在5%以内,而常规例

b01 的电阻变化是 20%或更多。热滞后的高稳定性增加了多功能性并且便于元件设计。

实施例 3

具有热氧化物膜的 Si 衬底 /Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/ 铁磁材料 M-X(5)/Al-O(0.8)/Co(3)/Ir-Mn(15)/ Ta(20)

通过形成厚度为 0.8nm 的 Al 膜并且对 Al 膜进行 ICP 氧化制备了 Al-O 膜。Ir-Mn 相当于反铁磁层。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理, 并且形成 Cu(50)/Ta(3) 作为上电极。随后, 将元件在 5 kOe 的磁场中在 250°C 下热处理 2 小时, 以赋予 Ir-Mn 单向各向异性。样品的元件面积是 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是图 2 构型倒转得到的自旋阀型 TMR 元件, 并且铁磁材料 M-X 用作自由层 3。按照与实施例 1 相同的方式来检测 MR 比。结果示于表 3。

表3

样品号	铁磁材料M-X	MR(%)
(常规实施例) c01	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₁₀₀	27
(对比例) c02	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] _{99.97} Pt _{0.03}	27
c03	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] _{99.95} Pt _{0.05}	35
c04	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₉₅ Pt ₅	38
c05	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₉₀ Pt ₁₀	53
c06	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₇₅ Pt ₂₅	44
c07	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₅₂ Pt ₄₈	44
*c08	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₄₈ Pt ₅₂	28
(对比例) c09	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₃₅ Pt ₆₅	16
c10	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₈₈ Ir ₁₂	46
c11	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₈₀ Rh ₂₀	43
c12	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₉₂ Pd ₈	43
c13	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₈₅ Ru ₁₅	30
c14	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₈₅ Au ₁₅	29
c15	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₉₅ Re ₅	34
c16	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₈₅ Re ₁₅	33
(对比例) c17	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₆₅ Re ₃₅	11
c18	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₉₉ O ₁	30
c19	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₉₅ O ₅	31
(对比例) c20	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₇₇ O ₂₃	14
	Ferromagnetic material M-X	MR(%)
(常规例) c21	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₁₀₀	31
c22	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₉₆ Pt ₄	56
c23	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₈₉ Pt ₁₁	58
c24	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₉₂ Ir ₈	50
c25	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₈₀ Rh ₂₀	48
c26	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₉₀ Pd ₁₀	48
c27	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₈₂ Ru ₁₈	44
c28	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₉₀ Au ₁₀	38
(对比例) c29	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] _{99.96} Cr _{0.04}	31
c30	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] _{99.95} Cr _{0.05}	37
c31	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₉₈ Cr ₂	45
c32	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₉₅ Cr ₅	47
c33	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₉₂ Cr ₈	45
c34	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₈₀ Cr ₂₀	37
(对比例) c35	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₆₉ Cr ₃₁	15
(对比例) c36	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] _{99.97} N _{0.03}	31
c37	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] _{99.95} N _{0.05}	35
c38	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₉₇ N ₃	36
c39	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₉₂ N ₈	34
(对比例) c40	[Fe _{0.60} Ni _{0.40}] ₇₇ N ₂₃	5

	铁磁材料M-X	MR(%)
(常规例)	c41 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₁₀₀	18
	c42 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₉₈ Pt ₂	26
	c43 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₉₁ Pt ₉	25
	c44 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₈₈ Pt ₁₂	28
	c45 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₉₅ Cr ₅	24
	c46 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₈₅ Cr ₁₅	20
(对比例)	c47 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₆₆ Cr ₃₄	11
	c48 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₉₉ Si ₁	19
	c49 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₉₂ Si ₈	21
	c50 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₈₃ Si ₁₇	20
(对比例)	c51 [Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₇₆ Si ₂₄	10

如表 3 所示, 即使将 Fe-Ni 合金用作 M 时, 由包括铁磁材料 M-X 的有效实施例元件得到的 MR 比大于常规例得到的值。对于表 3 中标有*的有效实施例 c08 而言, 没有观察到其 MR 比显著增加。

实施例 4

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Ni-Fe-Cr (4) /Pt-Mn(25)/ 铁磁材料 M-X(2.5)/Al-O(0.7)/ Co-Fe(2) /Ni-Fe (3)/Ta(20)

按照与实施例 1 相同的方法形成 Al-O 膜。Ta(3)/Ni-Fe-Cr (4) 是用于控制 Pt-Mn 晶体取向的底层。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理, 并且形成 Cu(50)/Ta(3) 作为上电极。随后, 将元件在 5 kOe 的磁场中在 280℃下热处理 3 小时, 以赋予 Pt-Mn 单方向各向异性。样品的元件面积是 $1.5 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是具有图 2 构型的自旋阀型 TMR 元件, 并且铁磁材料 M-X 用作固定层 1。按照与实施例 1 相同的方式来检测 MR 比。结果示于表 4。

表4

样品号	铁磁材料M-X	MR(%)
(常规例) d01	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₁₀₀	30
(对比例) d02	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] _{99.96} Pt _{0.04}	30
d03	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₉₉ Pt ₁	40
d04	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₉₂ Pt ₈	48
d05	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₈₄ Pt ₁₆	45
d06	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₇₀ Pt ₃₀	42
*d07	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₄₇ Pt ₅₃	31
(对比例) d08	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₃₉ Pt ₆₁	16
(对比例) d09	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] _{99.96} V _{0.04}	30
d10	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₉₆ V ₄	38
d11	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₉₂ V ₈	36
(对比例) d12	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₆₈ V ₃₂	11
d13	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₉₉ N ₁	33
d14	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₉₅ N ₅	34
(对比例) d15	[Fe _{0.70} Co _{0.30}] ₇₈ N ₂₂	9
	铁磁材料M-X	MR(%)
(常规例) d16	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₁₀₀	38
d17	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₉₉ Pt ₁	43
d18	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₉₂ Pt ₈	55
d19	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₆₅ Pt ₃₅	44
d20	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₉₀ Pd ₁₀	46
d21	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₉₅ Ru ₅	42
d22	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₇₅ Cu ₂₅	44
d23	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₅₅ Cu ₄₅	41
d24	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₉₀ Cr ₁₀	41
d25	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] _{99.5} O _{0.5}	46
d26	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₉₉ O ₁	41
d27	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₉₂ O ₈	44
(对比例) d28	[Fe _{0.30} Co _{0.70}] ₇₅ O ₂₅	10
	铁磁材料M-X	MR(%)
(常规例) d29	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₁₀₀	32
d30	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₉₅ Pt ₅	52
d31	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₉₀ Pt ₁₀	40
d32	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₇₅ Pt ₂₅	41
d33	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₉₉ O ₁	36
d34	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₉₈ O ₂	35
d35	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₉₅ O ₅	33
(对比例) d36	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₇₀ O ₃₀	5

如表 4 所示, 即使将 Fe-Ni 合金用作 M 时, 由包括铁磁材料 M-X 的有效实施例元件得到的 MR 比大于常规例得到的值。对于表 4 中标有*的有效实施例 d07 而言, 没有观察到其 MR 比显著增加。

实施例 5

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Co-Sm(80)/Co-Fe(3) / Al-O(1.1) / 铁磁材料 M-X(5)/ Ta(20)

通过形成厚度为 0.3-0.7nm 的 Al 膜并且对 Al 膜进行 ICP 氧化制备了 Al-O 膜。Co-Sm 相当于高矫顽力层。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理, 并且形成 Cu(50)/Ta(3) 作为上电极。随后, 将元件在 500 Oe 的磁场中在 150℃ 下热处理 1 小时, 以赋予 Co-Sm 晶体磁各向异性。样品的元件面积是 $4\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是具有图 1 构型的差分(differential)矫顽力型 TMR 元件, 并且铁磁材料 M-X 用作自由层 3。按照与实施例 1 相同的方式来检测 MR 比。表 5 列出了结果, 同时还列出了上述元件的 MR 比 (MR (M-X)) 与利用铁磁材料 M 作为自由层的元件的 MR 比 (MR (M)) 之间的比率。

表5

样品号	铁磁材料M-X	MR(%)	MR(M-X)/MR(M)
(常规例) e01	$[\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.10}]_{100}$	30	1.00
e02	$[\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.10}]_{95}\text{Pt}_5$	41	1.37
e03	$[\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.10}]_{84}\text{Pt}_{16}$	45	1.50
e04	$[\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.10}]_{63}\text{Pt}_{37}$	40	1.33
	铁磁材料M-X	MR(%)	MR(M-X)/MR(M)
(常规例) e05	$[\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.25}]_{100}$	31	1.19
e06	$[\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.25}]_{96}\text{Pt}_4$	48	1.85
e07	$[\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.25}]_{85}\text{Pt}_{15}$	43	1.65
e08	$[\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.25}]_{70}\text{Pt}_{30}$	38	1.46
	铁磁材料M-X	MR(%)	MR(M-X)/MR(M)
(常规例) e09	$[\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.65}]_{100}$	18	1.00
e10	$[\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.65}]_{99}\text{Pt}_1$	20	1.11
e11	$[\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.65}]_{93}\text{Pt}_7$	25	1.39
e12	$[\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.65}]_{80}\text{Pt}_{20}$	22	1.22
	铁磁材料M-X	MR(%)	MR(M-X)/MR(M)
(常规例) e13	$[\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.70}]_{100}$	17	1.00
e14	$[\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.70}]_{95}\text{Pt}_5$	20	1.18
e15	$[\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.70}]_{90}\text{Pt}_{10}$	18	1.06
	铁磁材料M-X	MR(%)	MR(M-X)/MR(M)
(常规例) e16	$[\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}]_{100}$	15	1.00
e17	$[\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}]_{96}\text{Pt}_4$	17	1.13
e18	$[\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}]_{85}\text{Pt}_{15}$	16	1.07

如表5所示,即使将Fe-Co-Ni三元合金用作M时,由包括铁磁材料M-X的有效实施例元件得到的MR比大于常规例得到的值。尤其是,当Ni的成分比(q)是0.65或更小时,MR比增加了。

实施例6

具有热氧化物膜的Si衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Ni-Fe(3)/Pt-Mn(20)/Co-Fe(3)/Ru(0.9)/Co-Fe(3)/Al-N(1.0)/铁磁材料M-X(5)/Ta(20)

通过形成厚度为1.0 nm的Al膜并且对Al膜进行ICP氮化制备了Al-N膜。在含氮的气氛中进行ICP氮化。Ta(3)/Ni-Fe(3)是Pt-Mn的

底层。按照与实施例 1 相同的台面 (mesa) 方式对每个膜进行处理, 并且形成 Cu(50)/Ta(3) 作为上电极。随后, 将元件在 10 kOe 的磁场中在 280℃ 下热处理 1 小时, 以赋予 Pt-Mn 单向各向异性。样品的元件面积是 $2\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是叠压的铁磁固定层自旋阀型 TMR 元件, 并且 Co-Fe (3) / Ru(0.9)/Co-Fe(3) 用作固定层。铁磁材料 M-X 用作自由层 3。按照与实施例 1 相同的方式来检测 MR 比。结果示于表 6。

表6

样品号	铁磁材料M-X	MR(%)
(常规例) f01	[Fe] ₁₀₀	20
f02	[Fe] ₉₀ Pt ₅ Pd ₅	41
f03	[Fe] ₇₅ Pt ₁₀ Pd ₁₅	38
f04	[Fe] ₇₈ Pt ₁₄ Pd ₈	42
f05	[Fe] ₅₁ Pt ₃₅ Pd ₁₄	35
(对比例) f06	[Fe] ₃₅ Pt ₂₅ Pd ₄₀	8
f07	[Fe] ₇₀ Pt ₂₈ Re ₂	46
f08	[Fe] ₇₀ Pt ₂₄ Re ₆	42
f09	[Fe] ₇₀ Pt ₁₈ Re ₁₂	38
*f10	[Fe] ₆₀ Pt ₁₅ Re ₂₅	21
(对比例) f11	[Fe] ₄₇ Pt ₁₈ Re ₃₅	6
(对比例) f12	[Fe] ₃₇ Pt ₄₈ Re ₁₅	3
f13	[Fe] ₈₄ Pt ₁₅ O ₁	34
f14	[Fe] ₇₈ Pt ₁₇ O ₅	31
f15	[Fe] ₆₈ Pt ₂₀ O ₁₂	30
(对比例) f16	[Fe] ₆₃ Pt ₁₅ O ₂₂	11
f17	[Fe] ₉₀ Rh ₅ Ir ₅	38
f18	[Fe] ₈₂ Rh ₁₀ Ir ₈	39
f19	[Fe] ₆₉ Rh ₃₅ Ir ₆	37
f20	[Fe] ₅₅ Rh ₄₀ Ir ₅	37
(对比例) f21	[Fe] ₃₅ Rh ₃₅ Ir ₃₀	3
	铁磁材料M-X	MR(%)
(常规例) f22	[Fe _{0.80} Ni _{0.20}] ₁₀₀	29
f23	[Fe _{0.80} Ni _{0.20}] ₈₆ Rh ₁₀ Ir ₄	51
f24	[Fe _{0.80} Ni _{0.20}] ₈₀ Rh ₁₂ Ir ₈	48
f25	[Fe _{0.80} Ni _{0.20}] ₈₉ Al ₆ P ₅	33
f26	[Fe _{0.80} Ni _{0.20}] ₈₁ Al ₃ P ₁₆	34
(对比例) f27	[Fe _{0.80} Ni _{0.20}] ₇₄ Al ₃ P ₂₃	15

如表 6 所示, 即使将两种非磁性元素用作 X 时, 也可得到大于常规例的 MR 比。对于表 6 中标有*的有效实施例 f10 而言, 没有观察

到其 MR 比显著增加。优选 Re 的添加范围不超过 20%。

实施例 7

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Ni-Fe-Cr (4)/Pt-Mn(20)/Co-Fe(3)/Ru(0.9)/Co-Fe(1.5)/铁磁材料 M-X(1.5)/Al-O(0.8)/铁磁材料 M-X (1)/Ni-Fe (5)/Ta(15)

按照与实施例 1 相同的方法形成 Al-O 膜。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理, 并且形成 Cu(50)/Ta(3)作为上电极。随后, 按照与实施例 1 相同的方式对元件进行热处理, 以赋予 Pt-Mn 单向各向异性。样品的元件面积是 $2\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是具有图 5 构型的叠压铁磁固定层自旋阀型 TMR 元件, 并且铁磁材料 M-X 用作固定层 1 的一部分和自由层 3 的一部分。两个磁层中铁磁材料 M-X 的成分比均相同。自由层 3 包括 Ni-Fe 软磁层, 以使磁化旋转更容易。按照与实施例 1 相同的方式来检测 MR 比。结果示于表 7。

表7

样品例		铁磁材料M-X	MR(%)
(常规例)	g01	[Fe] ₁₀₀	26
	g02	[Fe] ₉₃ Pt ₅ Al ₁ O ₁	44
	g03	[Fe] _{83.9} Pt ₁₅ Al ₁ O _{0.1}	45
	g04	[Fe] ₈₁ Pt ₁₅ Al ₃ O ₁	48
	g05	[Fe] ₇₀ Pt ₂₀ Al ₅ O ₅	45
	g06	[Fe] ₆₀ Pt ₂₂ Al ₁₅ O ₃	44
	g07	[Fe] ₄₉ Pt ₂₁ Al ₂₅ O ₅	41
(对比例)	g08	[Fe] ₄₅ Pt ₁₅ Al ₃₅ O ₅	12
	g09	[Fe] ₆₄ Pt ₂₅ Al ₃ O ₈	44
	g10	[Fe] ₄₅ Pt ₃₅ Al ₅ O ₁₅	46
(对比例)	g11	[Fe] ₅₂ Pt ₁₇ Al ₁₀ O ₂₁	9
(对比例)	g12	[Fe] ₃₉ Pt ₄₈ Al ₈ O ₅	19

如表 7 所示, 即使将三种非磁性元素 (X^1, X^2, X^3) 用作 X 时, 也可得到大于常规例的 MR 比。但是, 当 Al (X^2) 大于 30%、O (X^3) 大于 20%或 Pt、Al 和 O 的总量 (X) 大于 60%时, MR 比甚至变得更小。

实施例 8

具有热氧化物膜的 Si 衬底 /Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/ Ni-Fe (3) /Ir-Mn(15)/Co-Fe (1) /铁磁材料 M-X(2)/ Al-O(1.0)/Ni -Fe(4)/ Ru(0.8)/ Ni-Fe(3)/Ta(20)

通过形成厚度为 0.4 nm 的 Al 膜、在含氧的气氛中 (200 托, 1 分钟) 氧化该 Al 膜, 进一步形成 0.6 nm 的 Al 膜并且对 Al 膜进行 ICP 氧化制备了 Al-O 膜。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理, 并且形成 Cu(50)/Ta(3) 作为上电极。随后, 将元件在 5 kOe 的磁场中在 260℃ 下热处理 3 小时, 以赋予 Ir-Mn 单方向各向异性。样品的元件面积是 $2.5\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是具有图 3 构型的自旋阀型 TMR 元件, 并且铁磁材料 M-X 用作固定层 1 的一部分。叠压的铁磁自由层 (Ni -Fe(4)/ Ru(0.8)/ Ni-Fe(3)) 作为自由层 3。按照与实施例 1 相同的方式来检测 MR 比。表 8 示出了该结果以及叠压的铁磁自由层矫顽力 (H_c) 和自零磁场的偏移磁场 (H_{int})。当用 H_1 和 H_2 表示使自由层反向磁化的磁场时, 矫顽力 (H_c) 可表示为 $H_c = (H_1 - H_2) / 2$, 偏移磁场 (H_{int}) 可表示为 $H_{int} = (H_1 + H_2) / 2$ 。

表8

样品例		铁磁材料M-X	MR(%)	Hc(Oe)	Hint(Oe)
(常规例)	h01	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₁₀₀	25	45	30
	h02	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₉₈ Mn ₂	38	21	5
	h03	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₉₂ Mn ₈	37	16	4
	h04	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₈₆ Mn ₁₄	34	15	6
	h05	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₇₅ Mn ₂₅	36	14	7
	h06	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₉₉ Cr ₁	31	19	6
	h07	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₉₂ Cr ₈	36	14	5
	h08	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₈₀ Cr ₂₀	30	16	4
	h09	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₉₄ V ₆	34	13	6
	h10	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₉₅ Pt ₅	44	16	8
	h11	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₉₀ Pd ₁₀	41	19	6
	h12	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₉₂ Ir ₈	40	14	4
	h13	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₈₈ Rh ₁₂	42	15	5
	h14	[Fe _{0.65} Ni _{0.35}] ₈₄ Ru ₁₆	38	18	2

如表 8 所示, 与常规例相比, 利用铁磁材料 M-X 可得到大的 MR

比, 并且极大的减小了叠压的铁磁自由层的矫顽力 (H_c) 和自零磁场的偏移磁场 (H_{int})。通过利用铁磁材料得到了 MR 比是 30% 或更大、 H_c 为 25 Oe 或更小并且 H_{int} 为 10 Oe 或更小的元件。因此, 铁磁材料 M-X 也有利于改进软磁性能。较小的 H_{int} 可改进磁头再现输出的对称性以及磁存储器中用于写操作的电流场的对称性。因此, 可简化元件的设计并且减少能量消耗。认为 H_c 和 H_{int} 减少的原因是: 以原子水平改进了使铁磁材料 M-X 和 Al-O 隧道层的结合界面, 以改进自由层的软磁性能。

实施例 9

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/ 铁磁材料 M-X(5)/Al-O(1.0)/ Co (3) / Ru(0.7)/Co (3)/ Ir-Mn (20)/Ta(25)

按照与实施例 1 相同的方法形成 Al-O 膜。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理, 并且形成 Cu(50)/Ta(3)作为上电极。随后, 将元件在 10 kOe 的磁场中在 280℃下热处理 3 小时, 以赋予 Ir-Mn 单向各向异性。样品的元件面积是 $2.5 \mu m \times 4 \mu m$ 。

该 MR 元件是叠压的铁磁固定层自旋阀型 TMR 元件, 并且铁磁材料 M-X 用作自由层 3。

在该实施例中, 也制造了所含铁磁材料 M-X 具有组分梯度的元件。具体的说, 按照以下三种方法形成铁磁材料 M-X。

方法 (1): 在保持两种成分沉积速度恒定的同时, 同时溅射磁性成分 M 和非磁性成分 X。

方法 (2): 在随着时间的变化改变两种成分沉积速度的同时, 同时溅射磁性成分 M 和非磁性成分 X。

方法 (3): 交替地溅射磁性成分 M 和非磁性成分 X。

在以上任何一种方法中, 将铁磁材料 M-X 的成分比在整个膜厚范围内总体上调整至相同 ($Fe_{85}Pt_{15}$)。按照与实施例 1 相同的方式来检测该元件的 MR 比。结果示于表 9。

表 9

样品号	制备 Fe-Pt 的方法	MR (%)
(常规例) i01	按照常规方式溅射 Fe。	28
i02	在保持两种成分沉积速度恒定的同时，同时溅射 Fe 和 Pt（方法（1））	45
i03	在保持 Fe 的沉积速度恒定并且随着沉积时间的变化而逐渐增加 Pt 沉积速度的同时，同时溅射 Fe 和 Pt（方法（2））	42
i04	在保持 Fe 的沉积速度恒定并且随着沉积时间的变化而逐渐减小 Pt 沉积速度的同时，同时溅射 Fe 和 Pt（方法（2））	43
i05	在保持 Fe 的沉积速度恒定并且在沉积时间的中段时间增加 Pt 沉积速度的同时，同时溅射 Fe 和 Pt（方法（2））	44
i06	交替地溅射 Fe 和 Pt，以形成厚度为 $0.05\ \mu\text{m}$ - $1\ \mu\text{m}$ 的叠压膜（方法（3））	44

基于 Auger 电子光谱（AES）和二次离子质谱测定（SIMS）进行元素分析后，确认了有效实施例 i03-i05 中的铁磁材料 Fe-Pt 在膜厚方向上具有相当于沉积速度比率的组分梯度。在膜厚方向上，有效实施例 i06 的自由层周期性地变化。表 9 表示即使膜不均匀，铁磁材料 M-X 亦可增加 MR 比。

实施例 10

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Pt-Mn(20)/ Co-Fe (3) / Ru(0.7) /Co-Fe(2)/铁磁材料 M-X(a)(1)/ Al-O(0.7)/ 铁磁材料 M-X(b)(1) /Ni-Fe (6)/ Ta(25)

通过形成厚度为 0.7 nm 的 Al 膜并且对 Al 膜进行 ICP 氧化制备 Al-O 膜。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理，并且形成 Cu(50)/Ta(3)作为上电极。随后，将元件在 10 kOe 的磁场中在 280

℃下热处理 3 小时，以赋予 Pt-Mn 单向各向异性。样品的元件面积是 $2.5\ \mu\text{m} \times 3.5\ \mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是具有图 5 构型的叠压铁磁固定层自旋阀型 TMR 元件，并且铁磁材料 M-X (a) 用作固定层 1 的一部分，同时铁磁材料 M-X (b) 用作自由层 3 的一部分。自由层 3 包括 Ni-Fe 软磁层。按照与实施例 1 相同的方式来检测元件的 MR 比。结果示于表 10。

表10

样品例	铁磁材料M-X (a)	铁磁材料M-X (b)	MR(%)
(常规例) j01	[Fe] ₁₀₀	[Fe] ₁₀₀	28
j02	[Fe] ₈₄ Pt ₁₆	[Fe] ₉₂ Pd ₈	51
j03	[Fe] ₈₀ Pt ₂₀	[Fe] ₈₀ Rh ₂₀	44
j04	[Fe] ₉₀ Pt ₁₀	[Fe] ₉₄ Re ₆	41
j05	[Fe] ₈₄ Pt ₁₆	[Fe] ₈₈ Ru ₁₂	38
	铁磁材料M-X (a)	铁磁材料M-X (b)	
(常规例) j06	[Fe _{0.75} Co _{0.25}] ₁₀₀	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₁₀₀	25
j07	[Fe _{0.75} Co _{0.25}] ₈₅ Pt ₁₅	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₉₅ Pt ₅	52
j08	[Fe _{0.75} Co _{0.25}] ₉₅ Pd ₅	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₉₀ Pd ₁₀	46
	铁磁材料M-X (a)	铁磁材料M-X (b)	
(常规例) j09	[Fe] ₁₀₀	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₁₀₀	30
j10	[Fe] ₈₈ Pt ₁₂	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₉₀ Pd ₁₀	50
j11	[Fe] ₈₆ Pd ₁₄	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₉₄ Rh ₆	46

如表 10 所示，即使经由非磁层对置的磁层所含的 M 和 X 不同，利用铁磁材料 M-X 也可得到较大的 MR 比。

实施例 11

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/ 铁磁材料 M-X(5)/Al-O(0.7)/Co-Fe (3)/Ru(0.8)/Co-Fe (3)/Pt-Mn(20)/Ta(25)

按照与实施例 1 相同的方法形成 Al-O 膜。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理，并且形成 Cu(50)/Ta(3)作为上电极。随后，将元件在 10 kOe 的磁场中在 280℃下热处理 3 小时，以赋予 Pt-Mn 单向各向异性。样品的元件面积是 $3\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是叠压的铁磁固定层自旋阀型 TMR 元件,并且铁磁材料 M-X 用作自由层 1。按照与实施例 1 相同的方式来检测元件的 MR 比。而且,利用高分辨率透射电子显微镜研究了 MR 元件自由层的晶体结构。结果示于表 11。

表11

样品号	铁磁材料M-X	MR(%)	晶体结构
(常规例) k01	[Fe] ₁₀₀	31	bcc
k02	[Fe] ₆₀ Pt ₄₀	57	bcc, fcc
k03	[Fe] ₇₅ Pt ₂₀ O ₅	45	bcc, fcc, microcrystal
k04	[Fe] ₉₀ Re ₁₀	43	bcc, hcp, bct
k05	[Fe] ₇₅ Pd ₂₅	47	bcc, fcc
	铁磁材料M-X		
(常规例) k06	[Fe _{0.40} Ni _{0.60}] ₁₀₀	26	fcc
k07	[Fe _{0.40} Ni _{0.60}] ₈₅ Cr ₁₅	45	fcc, bcc, bct
k08	[Fe _{0.40} Ni _{0.60}] ₈₅ B ₁₅	38	microcrystal

有效实施例 k02-k05 的自由层具有除 bcc 以外的晶体结构,而常规例 k01 的 Fe 具有 bcc 晶体结构。由含 fcc 结构的有效实施例 k02 和 k03 得到了高的 MR 比。与此相似的是,有效实施例 k07, k08 的自由层具有除 fcc 以外的晶体结构,而常规例 k06 的 Fe-Ni 具有 fcc 晶体结构。由含 bcc 的有效实施例 k07 得到了高的 MR 比。含微晶的有效实施例 k03,k08 的平均晶体粒径是 10nm 或更小。这些结果表明了晶体结构的变化和自旋极化之间有关联。在这种情况下,晶体平均粒径是 10nm 或更小时,该晶体结构被视为微晶。

实施例 12

常规例 101:

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/ Pt-Mn(20)/ Co-Fe (3) / Ru(0.8) / Co-Fe (3) / Al-O(1.0)/Ni-Fe(3)/ Al-O(1.0)/ Co-Fe (3) / Ru(0.8) / Co-Fe (3) / Pt-Mn(20)/ Ta(15)

有效实施例 102:

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/ Pt-Mn(20)/ Co-Fe (3) / Ru(0.8) / Co-Fe (1) / Fe-Pt(2)/Al-O(1.0)/ Fe-Pt(3)/ Al-O(1.0)/ Fe-Pt (2) / Co-Fe (1) / Ru(0.8) / Co-Fe (3) / Pt-Mn(20)/ Ta(15)

按照与实施例 1 相同的方法形成 Al-O 膜。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理, 并且形成了作为上电极的 Cu(50)/Ta(3)。随后, 将元件在 10 kOe 的磁场中在 280℃ 下热处理 3 小时, 以赋予 Pt-Mn 单方向各向异性。样品的元件面积是 $2\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是如图 7 所示的双自旋阀型 TMR 元件 (即双隧道结 TMR 膜)。在有效实施例 102 中, 铁磁材料 M-X (Fe-Pt) 用作固定层的一部分和自由层。Fe-Pt 的组成是 $\text{Fe}_{85}\text{Pt}_{15}$ 。

按照与实施例 1 相同的方式来检测元件 MR 特性与偏压的相关性。表 12 表示 MR 比减半时的偏压 (V_h)。也测量了具有单隧道结的元件 (有效实施例 b04 和常规例 b01, 参见实施例 2) 的偏压 (V_h)。结果示于表 12。

表 12

样品序号	MR 比减半时的电压 $V_h(\text{mV})$
(常规例) 101	950
(有效实施例) 102	1800
(常规例) b01	350
(有效实施例) b04	700

如表 12 所示, 利用了铁磁材料 M-X 双隧道结 (有效实施例 102 和常规例 101) 和单隧道结 (有效实施例 b04 和常规例 b01) 都明显改进了偏压 (V_h)。因此, 本发明的 MR 元件在实现大容量高速 MARM 方面有优越性。

实施例 13

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Ni-Fe-Cr (4) / Pt-Mn(20)/ Co-Fe (3) / Ru(0.8) / Co-Fe (1) / 铁磁材料 M-Xe (3) / Cu (3) / 铁磁材料 M-X(1) / Ni-Fe (3) / Ta(15)

按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理, 并且形成 Cu(50)/Ta(3)作为上电极。随后, 将元件在 5 kOe 的磁场中在 280℃ 下

热处理 5 小时，以赋予 Pt-Mn 单向各向异性。样品的元件面积是 $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 。

该 MR 元件被称为 CPP-GMR 元件，它是具有如图 5 所示的叠压铁磁固定层自旋阀型构型的元件，其非磁层由 Cu（导电材料）制成。铁磁材料 M-X 用作固定层 1 的一部分和自由层 3 的一部分。自由层包括 Ni-Fe 软磁层。按照与实施例 1 相同的方式来检测元件的 MR 特性。

表 13 表示电阻的变化量 (ΔR) 以及当元件面积为 $1 \mu\text{m}^2$ 时，电阻的变化量。

表13

样品例	铁磁材料M-X	$\Delta R(\text{m}\Omega)$	$1\mu\text{m}^2$ 的 ΔR ($\text{m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$)
(常规例) m01	[Fe] ₁₀₀	1.6	0.40
m02	[Fe] ₆₅ Pt ₃₅	204	51
m03	[Fe] ₇₀ Pd ₃₀	184	46
(常规例) m04	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₁₀₀	2.2	0.55
m05	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₈₀ Pt ₂₀	212	53
m06	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₉₀ Pd ₁₀	200	50

如表 13 所示，利用铁磁材料 M-X 增加了电阻的变化量，并且由此甚至在 CPP-GMR 元件也改进了其输出。这可能与以下事实有关：Fe-Pt 和 Cu 之间的自旋相关性散射可能性增加，并且 Fe-Pt 的电阻相对大。

实施例 14

利用有效实施例 m02, m06 和常规例 m04 的 CPP-GMR 膜制造了具有图 11 所示结构的屏蔽型磁阻磁头。利用 Al_2O_3 -TiC 衬底作为衬底(图 11 未示出)，利用 $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ 镀覆的合金作为记录磁极 38 和磁屏蔽 31, 35, Al_2O_3 作为绝缘膜 36，并且 Au 作为电极 32, 34。

赋予磁膜各向异性，以使带有软磁层（铁磁材料 M-X (1) / Ni-Fe (3)）的自由层其易磁化方向垂直于待测信号磁场的方向，并且使带有反铁磁层（Pt-Mn(20)/ Co-Fe (3) / Ru(0.8) / Co-Fe (4) / 铁磁材料 M-X (2)）的固定层的易磁化轴平行于该方向。具体的说，在形成 MR 元件之后，通过在 5 kOe 的磁场中在 280℃ 下进行热处理来确定固定层

的易磁化方向，并且接着在 100Oe 的磁场中在 200℃下热处理的同时施加垂直于固定层易磁化方向的磁场，以此确定自由层的易磁化轴。

CPP-GMR 元件再现部分的磁道宽度是 $0.1\ \mu\text{m}$ 并且 MR 的高度也是 $0.1\ \mu\text{m}$ 。向这些磁头施加直流电作为读出电流，并且通过施加 50Oe 的交流信号磁场来评估磁头的输出。尽管从常规例 m04 没有得到输出，但是从有效实施例 m02、m06 得到了不小于 $15\ \text{mV}/\mu\text{m}$ 的输出。市售可得的 GMR 头（常规 CIP-GMR 头）提供 $1.3\ \text{mV}/\mu\text{m}$ 的输出。如上所述，与常规磁头相比，利用有效实施例的 GMR 膜的磁头提供了较大的输出。当将该磁头用于具有图 13 构型的 HDD 中时，可实现不小于 $100\ \text{Gbit}/\text{in}^2$ 的面积记录密度。

实施例 15

利用实施例 1 和 2 中有效实施例 a06,b04 和常规例 a01,b01 的 CPP-GMR 膜制造了图 12 所示的磁头组一型屏蔽型磁阻磁头。利用 $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ 镀覆的合金作为上下屏蔽 41a, 41b。在该实施例中，对下屏蔽 Ni-Fe 进行 CMP 抛光后，按照与上述实施例相反的次序来形成 TMR 膜。具体的说，该膜由 Co-Fe 膜（实施例 a06 和 a01）和 Ni-Fe 膜（实施例 b04,b01）形成，并且最后在形成电极膜（Au）的衬底上沉积 Pt-Mn 膜。再现磁头部分的元件尺寸是 $0.3\ \mu\text{m} \times 0.3\ \mu\text{m}$ 。在由此制造的磁头上施加作为读出电流的直流电，并且通过施加约 50Oe 的交流信号磁场来评估磁头的输出。表 14 示出了有效实施例 a06,b04 和常规例 a01,b01 的磁头输出结果的比较。

表 14

样品号	输出
(常规例) a01	1.0
a06	2.2
(常规例)b01	1.0
b04	1.9

如表 14 所示，与常规磁头相比，利用有效实施例的 TMR 膜的磁头提供了较大的输出。

实施例 16

在具有图 15 所示基本构型存储元件的 CMOS 衬底上形成了集成存储器。该元件阵列由八块组成，每个块包括 16×16 存储器。此时，将实施例 1 中有效实施例 a07 和常规例 a01 的 TMR 元件用作存储器。每个样品的元件其横截面面积是 $0.2 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$ 。每个块的一个器件作为抵消线阻、器件的最小电阻和 PET 电阻的形式器件。字线和位线等由 Cu 制成。

在八块的每八个器件中，通过字线和位线的合成磁场使自由层的磁化同时反向，由此在器件上记录了 8 位的信号。接着，打开各块每个器件的 CMOS 制造的 PET 门，由此产生了读出电流。此时，比较电路将各块的位线、器件和 PET 产生的电压与伪电压作比较，并且同时从每个器件的输出电压读出八位信息。利用有效实施例 TMR 元件的磁存储器的输出约等于利用对比例 TMR 元件的磁存储器输出的两倍。

在以下的实施例 17—19 中，详细研究了包括铁磁材料 M-X 的 MR 元件的热稳定性。

实施例 17

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Ni-Fe-Cr (4) / Pt-Mn(20)/ Co-Fe (3) / Ru(0.9) / Co-Fe (1) / 铁磁材料 M-Xe (2) / Al—O (1.0) / 铁磁材料 M-X(2) / Ni-Fe (5) / Ta(15)

按照与实施例 1 相同的方法制备 Al-O 膜。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行处理，并且形成 Cu(50)/Ta (3)作为上电极。随后，将元件在 5 kOe 的磁场中在 280℃下热处理 5 小时，以赋予 Pt-Mn 单方向各向异性。样品的元件面积是 $1 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是具有如图 5 所示构型的叠压铁磁固定层自旋阀型 TMR 元件，并且铁磁材料 M-X 用作固定层 1 的一部分和自由层 3 的一部分。自由层包括 Ni-Fe 软磁层。铁磁材料的成分如下。为了比较，除铁磁材料 M-X 之外，也制造了包括 Fe 和 Fe-Co 的元件。

表15

样品序号	铁磁材料M-X
(常规例) n01	Fe ₁₀₀
(常规例) n02	[Fe _{0.25} Co _{0.75}] ₁₀₀
n03	Fe ₈₂ Pt ₁₈
n04	[Fe _{0.10} Co _{0.90}] ₉₀ Pt ₁₀
n05	[Fe _{0.70} Ni _{0.30}] ₈₅ Pt ₁₅
n06	[Fe _{0.80} Ni _{0.20}] ₉₅ Ir ₅
n07	[Fe _{0.25} Co _{0.75}] ₇₅ Pd ₂₅
n08	[Fe _{0.50} Co _{0.50}] ₈₈ Al ₁₂
n09	[Fe _{0.90} Ni _{0.10}] ₉₂ Re ₈
n10	[Fe _{0.15} Co _{0.85}] ₉₄ B ₆
n11	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₈₇ C ₁₃

为了研究自旋阀型 TMR 元件的热稳定性，在不施加磁场的条件下、在高达 450℃ 的温度下在真空 (1×10^{-6} 托或更小) 中进行热处理。温度如下：在 2 小时的时间段内将温度从室温升至热处理的目标温度，接着在目标温度下维持 1.5 小时，并且在约 5 小时的时间段内将温度降至室温。热处理后，按照与实施例 1 相同的方式来检测元件的 MR 特性。

表 18 表示标准 MR 比 ($MR(T)/MR(280^\circ\text{C})$) 与热处理温度之间的关系曲线。此时， $MR(T)$ 是在温度 $T^\circ\text{C}$ 下热处理后的 MR 比， $MR(280^\circ\text{C})$ 是在 5 kOe 的磁场中在 280℃ 下热处理 5 小时、以赋予 Pt-Mn 单方向各向异性元件之后的 MR 比。图 19 表示利用 Fe-Pt 作为铁磁材料 M-X 的元件 (n03) 中，标准 MR 比与 Pt 含量之间的关系曲线。图 19 中，Pt 的最小添加量是 0.05at%。

如图 18 所示，在常规例中，MR 比随着热处理温度的增加而急剧增加。但是，在有效实施例得到了优良的热稳定性。图 19 表示当 Pt 含量超过 60% 时，热稳定性急剧下降。如图 19 所示，即使以微量添加 Pt 也可改进尤其是高温热处理的稳定性。但是，优选 Pt 含量 (X^1) 不低于 0.05%，更优选不低于 1%，最优选不低于 5%。当 Pt 含量在 1—60at% 范围内时，可使在高达 450℃ 的温度下热处理后 MR 比的减少抑制在 20% 或更少。

实施例 18

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Pt-Mn(20)/ 固定层 / Al-N-O (1.0) / Ni-Fe (5) / Ta(15)

通过形成厚度为 1.0 nm 的 Al 膜并且在含氧和氮的气氛中对 Al 膜进行 ICP 氧氮化制备了 Al-N-O 膜。形成上述膜后, 将元件在 5 kOe 的磁场中在 260℃下热处理 5 小时, 以赋予 Pt-Mn 单方向各向异性。而且, 按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行微处理, 并且形成了作为上电极的 Cu(50)/Ta (3)。样品的元件面积是 $0.5 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ 。

该 MR 元件是具有如图 2 所示构型的叠压铁磁固定层自旋阀型 TMR 元件。如表 16 所示, 铁磁材料 M-X 的叠压的铁磁固定层 / 非磁层 / 铁磁材料 M-X、单固定层或两层固定层被用作固定层。

表16

	固定层
(常规例) p01	$[\text{Fe}_{0.70}\text{Co}_{0.30}]_{100}(3)/\text{Ru}(0.8)/[\text{Fe}_{0.70}\text{Co}_{0.30}]_{100}(3)$
p02	$[\text{Fe}_{0.30}\text{Co}_{0.70}]_{75}\text{Pt}_{25}(3)/\text{Ru}(0.8) [\text{Fe}_{0.70}\text{Co}_{0.30}]_{75}\text{Pt}_{25}(3)$
p03	$[\text{Fe}_{0.70}\text{Co}_{0.30}]_{65}\text{Pt}_{35}(3)/\text{Ru}(0.8)/[\text{Fe}_{0.70}\text{Co}_{0.30}]_{100}(3)$
p04	$[\text{Co}]_{90}\text{Pd}_{10}(2.5)/\text{Ru}(0.7)/[\text{Co}]_{70}\text{Pd}_{30}(3)$
p05	$[\text{Fe}]_{90}\text{Pt}_{10}(2.5)/\text{Cr}(0.9)/[\text{Fe}]_{90}\text{Pt}_{10}(3)$
p06	$[\text{Fe}]_{70}\text{Ir}_{30}(2)/\text{Co}(1)/\text{Ru}(0.8)/\text{Co}(1)/[\text{Fe}]_{70}\text{Ir}_{30}(2)$
(常规例) p07	$[\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}]_{100}(5)$
p08	$[\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}]_{90}\text{Cr}_{10}(5)$
p09	$[\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}]_{90}\text{Cr}_{10}(2)/ [\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}]_{95}\text{Mn}_5(3)$
p10	$[\text{Co}]_{90}\text{Pt}_{10}(4)$
p11	$[\text{Ni}]_{92}\text{Rh}_8(3)$
p12	$[\text{Fe}]_{70}\text{Pt}_{30}(5)$
p13	$[\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}]_{100}(1)/[\text{Fe}]_{85}\text{Pd}_{15}(5)$
p14	$[\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}]_{88}\text{Ru}_{14}(2)/[\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}]_{100}(3)$

衬底在左边。

圆括号内的数字代表膜厚 nm。

随后, 将由此得到的元件在高达 450℃的温度下热处理。接着按照与实施例 1 相同的方式来检测元件的 MR 特性。结果示于图 20 和 21。

如图 20 所示, 构成叠压铁磁固定层的一对磁膜中的至少一个磁膜

利用铁磁材料 M-X 可改进元件的热稳定性。尤其是，当将铁磁材料至少用于隧道绝缘层 (p02, p04, p06) 侧的磁膜时，可显著改进热稳定性。而且，元件 p06 实现了有利的热稳定性，其中，通过在叠压铁磁固定层的非磁层 (Ru) 界面上提供 Co 合金可增强被 Ru 隔开的磁层的反铁磁交换耦合。

如图 21 所示，当将两层磁层作为固定层并且该两层中的其中一层利用铁磁材料 M-X 时，也可改进热稳定性。

实施例 19

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/自由层 / Al-O(0.8) / Co-Fe (2.5) / Ru (0.8) / Co-Fe (2.5) / Pt-Mn (15) / Ta(15)

按照与实施例 1 相同的方法制备 Al-O 膜。形成上述膜后，将元件在 5 kOe 的磁场中在 280℃ 下热处理 3 小时，以赋予 Pt-Mn 单方向各向异性。而且，按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行微处理，并且形成 Cu(50)/Ta (3) 作为上电极。样品的元件面积是 $0.1 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ 。此时，表 17 中 q01 至 q08 所代表的单层膜或多层膜作为自由层。在室温下测量该 MR 元件的磁阻，并且同时检测了自由层的矫顽力 (Hc)。结果示于表 17。

表17

样品序号	自由层	Hc(Oe)
(常规例) q01	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₁₀₀ (3)	98
q02	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₈₅ Pt ₁₅ (3)	60
q03	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₁₀₀ (2)/[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₈₅ Pt ₁₅ (1)	62
q04	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₈₅ Pt ₁₅ (1)/[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₁₀₀ (2)	63
(常规例) q05	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₁₀₀ (2)/Ru(0.8)/[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₁₀₀ (3)	74
q06	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₁₀₀ (2)/Ru(0.8)/[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₇₅ Pt ₂₅ (3)	51
q07	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₇₅ Pt ₂₅ (2)/Ru(0.8)/[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₇₅ Pt ₂₅ (3)	50
q08	[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₇₅ Pt ₂₅ (2)/Ru(0.8)/[Fe _{0.20} Ni _{0.80}] ₁₀₀ (3)	48

随后，将由此得到的元件在高达 400℃ 的温度在磁场中进行热处理。接着按照与实施例 1 相同的方式来检测元件的 MR 特性。结果示于图 22。

如上所述，利用铁磁材料 M-X (FeNiPt) 作为自由层的元件在自由层的软磁特性和 MR 比方面得到了极大的改进。

实施例 20

形成于 Si 衬底上的以下实施例样品所具有的热氧化物膜是通过多靶磁电管溅射形成的，并且研究了其 MR 特性和热稳定性。

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/自由层(4) / Al-O(0.8) / 固定层 / Ir-Mn(20) / Ta(15)

按照与实施例 1 相同的方法制备 Al-O 膜。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行微处理，并且形成了作为上电极的 Cu(50)/Ta(3)。之后，将元件在 5 kOe 的磁场中在 280℃ 下热处理 5 小时，以赋予 Ir-Mn 单方向各向异性。样品的元件面积是 $0.5\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 。该 MR 元件具有如图 2 所示的 TMR 元件构型。此时，制造具有不同固定层并且包括铁磁材料 M-X 的 MR 元件，同时研究了其热稳定性。表 18 中，r01 和 r05 的自由层利用了 $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ 并且其它实施例的自由层利用了 $[\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}]_{70}\text{Pt}_{30}$ 。为了研究热稳定性，在真空中热处理元件的同时施加 5 kOe 的磁场，接着在其各自的目标温度维持 5 小时。之后，在室温下测量了磁阻。图 23 表示 MR 比与热处理温度之间的关系。

表18

样品序号	固定层
(常规例) r01	$[\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.75}]_{100}(4)$
r02	$[\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50}]_{95}\text{Pt}_5(4)$
r03	$\text{Co}(1)/[\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}]_{85}\text{Pt}_{15}(1.5)/\text{Co}(2)$
r04	$\text{Co}(2)/[\text{Fe}]_{75}\text{Pt}_{25}(2)$
(常规例) r05	$\text{Co}(3)/\text{Ru}(0.8)/\text{Co}(3)$
r06	$[\text{Fe}]_{85}\text{Pt}_{15}(2.5)/\text{Co}(1)/\text{Ru}(0.8)/\text{Co}(3)$
r07	$[\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}]_{90}\text{Pt}_{10}(2)/\text{Co}(0.5)/\text{Ru}(0.8)/\text{Co}(2.5)$
r08	$[\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}]_{85}\text{Pt}_{10}\text{Pd}_5(2)/\text{Co}(1)/\text{Ru}(0.8)/\text{Co}(4)$
r09	$[\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}]_{80}\text{Pt}_{20}(2)/\text{Co}(1)/\text{Ru}(0.8)/\text{Co}(4)$

衬底在左边。

圆括号内的数字代表膜厚 nm。

实施例 21

形成于 Si 衬底上的以下实施例样品所具有的热氧化物膜是通过多靶磁电管溅射形成的，并且研究了其 MR 特性和热稳定性。

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Cr(4) / 叠压的铁

磁固定层 / Al-N (1.0) / Co-Fe (1) / Ni-Fe (3) / Ta(15)

此时, Al-N 的厚度 (1) 代表在氮化前设计的 Al 的总厚度。利用 ICP 氮化制备了 Al-N。按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行微处理, 并且形成了作为上电极的 Cu(50)/Ta (3)。样品的元件面积是 $2\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ 。该 MR 元件的固定层是表 19 所示的叠压的铁磁材料, 并且自由层是 Co-Fe / Ni-Fe 双层膜。在不加磁场的条件下将该 MR 元件在室温至 450°C 的温度下热处理, 并且接着检测了一定 MR 比下的热稳定性。在对每个元件进行热处理后, 在施加 500 Oe 的最大磁场条件下在室温测量磁阻。图 24 表示热处理温度和热处理之后的 MR 与热处理之前的 MR 比之间的关系曲线。

表19

样品序号	叠压的铁磁固定层
(常规例) s01	Co(3)/Ru(0.8)/Co(3)
s02	[Co] ₉₀ Pt ₁₀ (3)/Ru(0.8)/[Co] ₉₀ Pt ₁₀ (3)
s03	[Fe] ₇₀ Pt ₃₀ (2.5)/Cr(0.9)/[Fe] ₇₀ Pt ₃₀ (3)
s04	Co(3)/Ru(0.8)/Co(2.5)/[Fe] ₈₅ V ₁₅ (0.5)
s05	[Fe] ₅₀ Pt ₅₀ (1)/Co(2)/Ru(0.8)/Co(2)/ [Fe] ₉₀ Pt ₁₀ (1)

衬底在左边。

圆括号内的数字代表膜厚 nm。

实施例 22

形成于 Si 衬底上的以下实施例样品所具有的热氧化物膜是通过多靶磁电管溅射形成的, 并且研究了其 MR 特性和热稳定性。

具有热氧化物膜的 Si 衬底/Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/Ni-Fe-Co (4) / Pt-Mn(15)/Co-Fe(2)/固定层 1 / Al-O (1.0) / 自由层 / Al-O(1.0)/固定层 2 / Co-Fe (2) / Pt-Mn (15) / Ta(15)

按照与实施例 1 相同的方法制备 Al-O 膜。形成上述膜之后, 将元件在 5 kOe 的磁场中在 280°C 下热处理 5 小时, 以赋予 Pt-Mn 单方向各向异性。而且, 按照与实施例 1 相同的台面方式对每个膜进行微处理, 并且形成了作为上电极的 Cu(50)/Ta (3)。样品的元件面积是 $0.5\mu\text{m} \times$

0.3 μm 。

该 MR 元件是如图 6 所示的双自旋阀型 TMR 元件。此时，制造了具有不同固定层并且包括铁磁材料 M-X 的 MR 元件，表 20 表示用于上述膜结构中的固定层 1，2 和自由层的磁膜。

表 20

样品序号	固定层 1，2	自由层	输出 (mV)
常规例 t01	$\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}(2)$	$\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}(3)$	70
t02	$[\text{Fe}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}]_{85}\text{Pt}_{15}(2)$	$[\text{Fe}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}]_{75}\text{Pt}_{25}(3)$	270
t03	$[\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50}]_{90}\text{Pt}_{10}(2)$	$[\text{Fe}_{0.40}\text{Ni}_{0.60}]_{65}\text{Pt}_{35}(2)$	234

在 400℃ 下热处理后，对每个元件施加 1V 的偏压时得到了输出。

在制造了台面型 TMR 元件后，在 280℃-400℃ 的温度范围内、在 5 kOe 的磁场中对每一个元件进行 1 小时的热处理，接着测量室温下的磁阻和 I-V 特性。表 20 表示在 400℃ 下热处理后，对每个元件施加 1V 的偏压时得到的输出。如图 25 所示，当利用铁磁材料 M-X 时，即使是在双自旋阀型 TMR 元件中也可改进 MR 特性的稳定性。而且，甚至是在 400℃ 的热处理后也可提供能够维持高输出的元件。

在不背离本发明实质特性的前提下，也可以其它形式来体现本发明。本申请公开的实施方式的所有方面均仅为解释性而非对本发明的限制。由所附的权利要求书而非上述说明书来限定本发明的范围，并且本发明包括落入权利要求等同物实质和范围内的所有变化。

工业实用性

本发明可提供 MR 比常规元件大并且热稳定性优于常规元件的 MR 元件。本发明的 MR 元件也可改进磁元件比如磁阻磁头、包括磁阻磁头的磁记录装置和高密度磁存储器 (MRAM) 的特性。

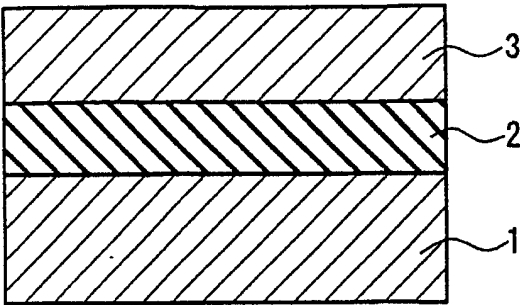


图1

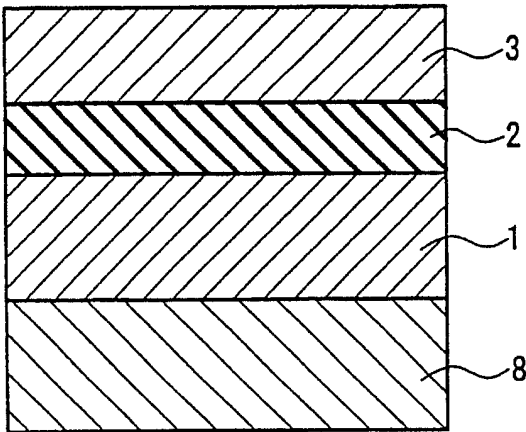


图2

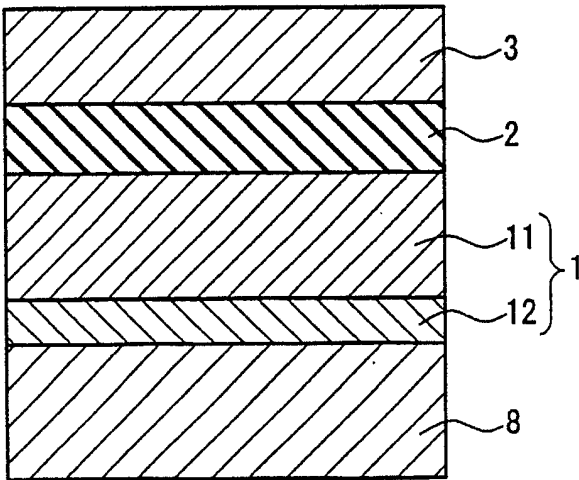


图3

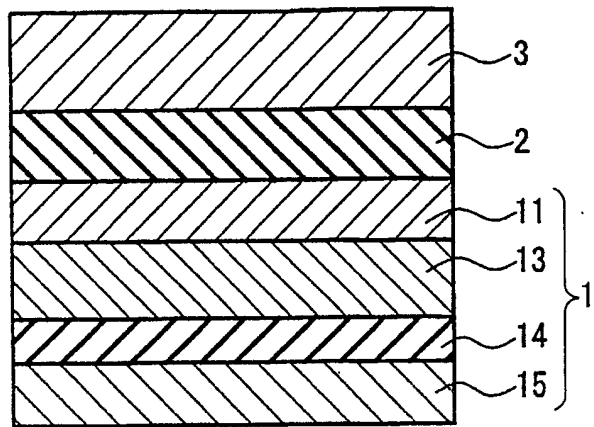


图4

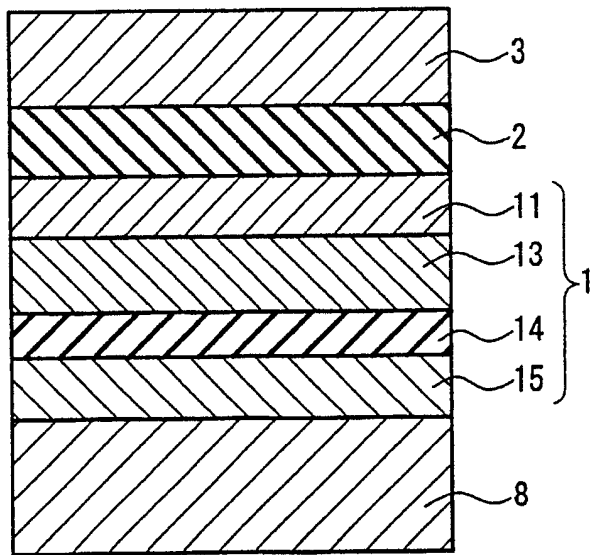


图5

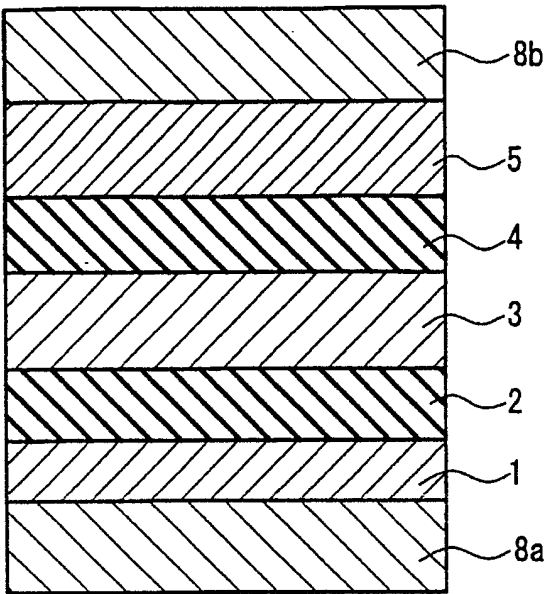


图6

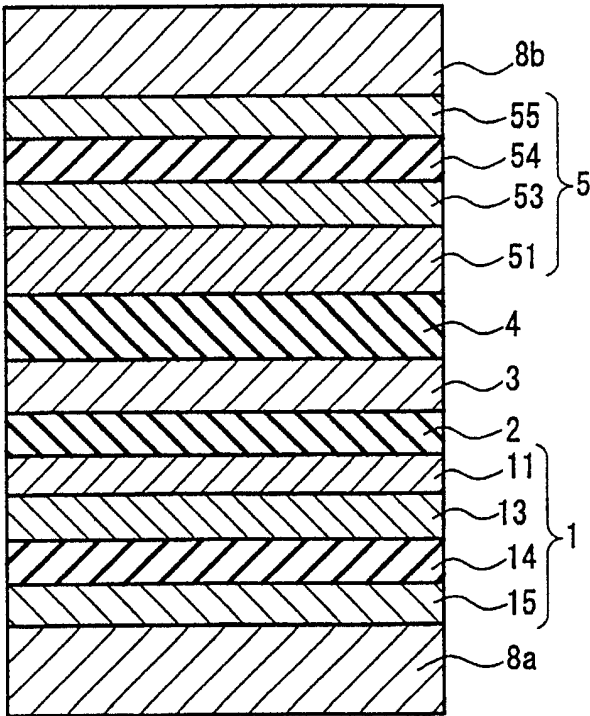


图7

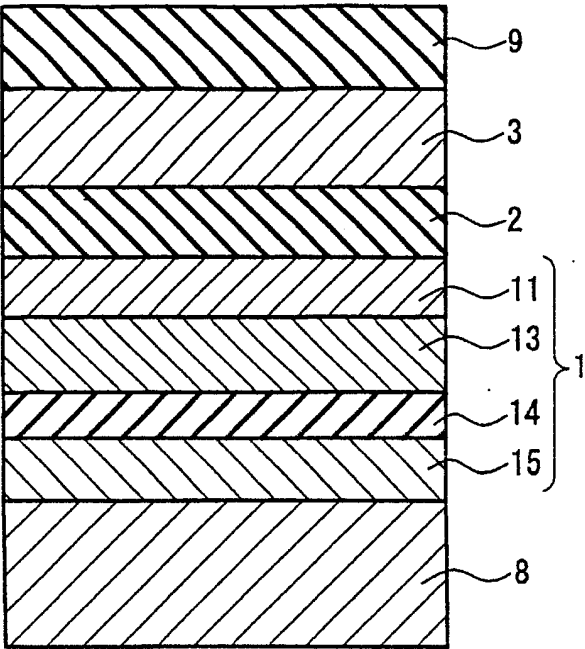


图8

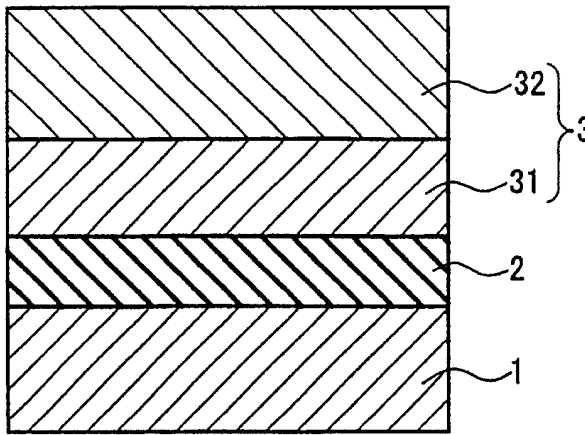


图9

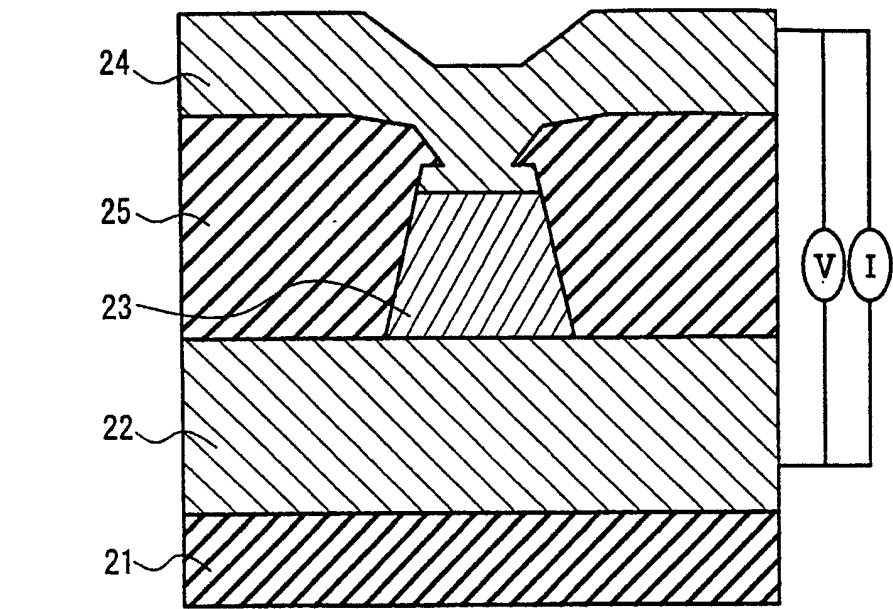


图10

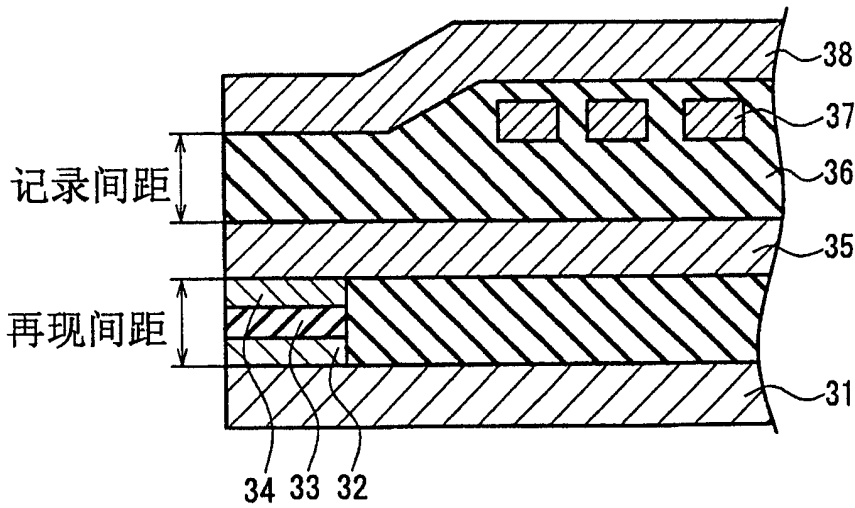


图11

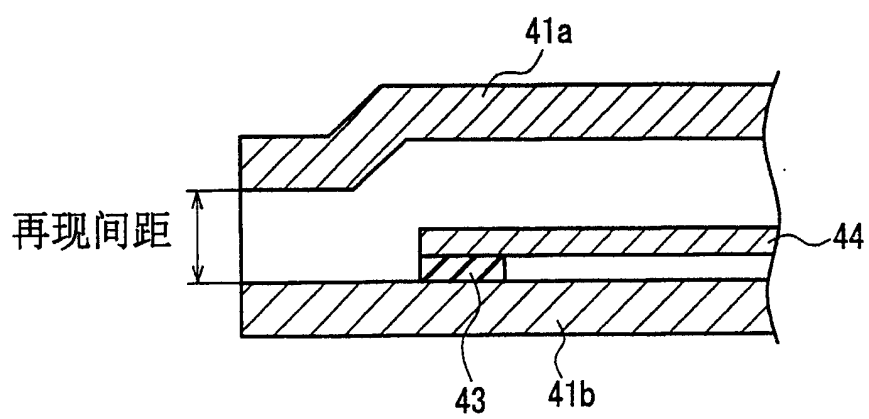


图12

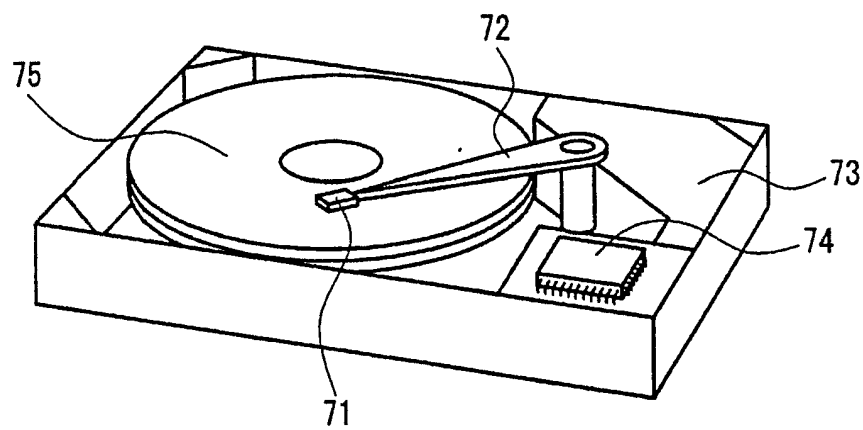


图13

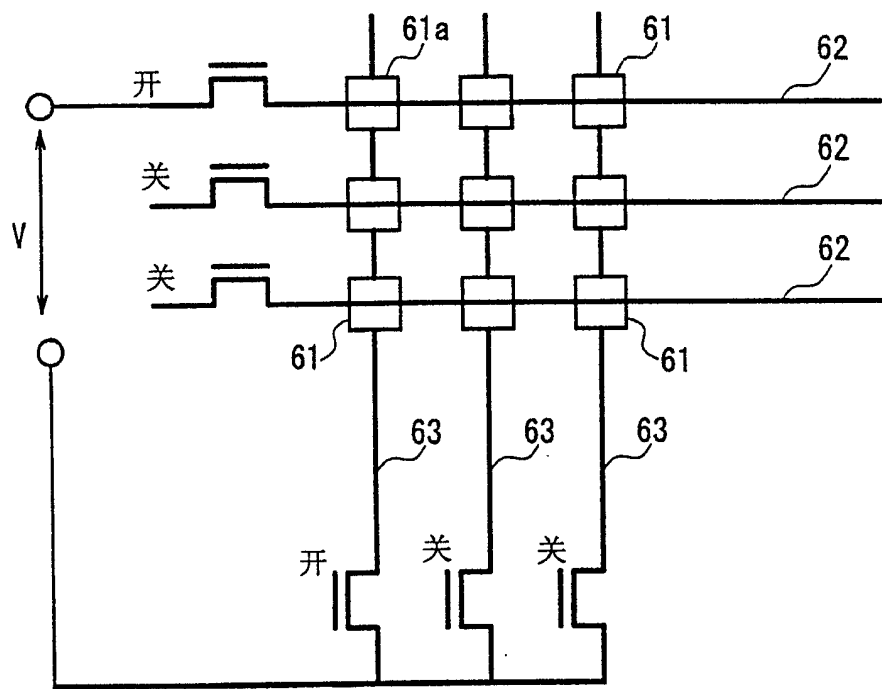


图14

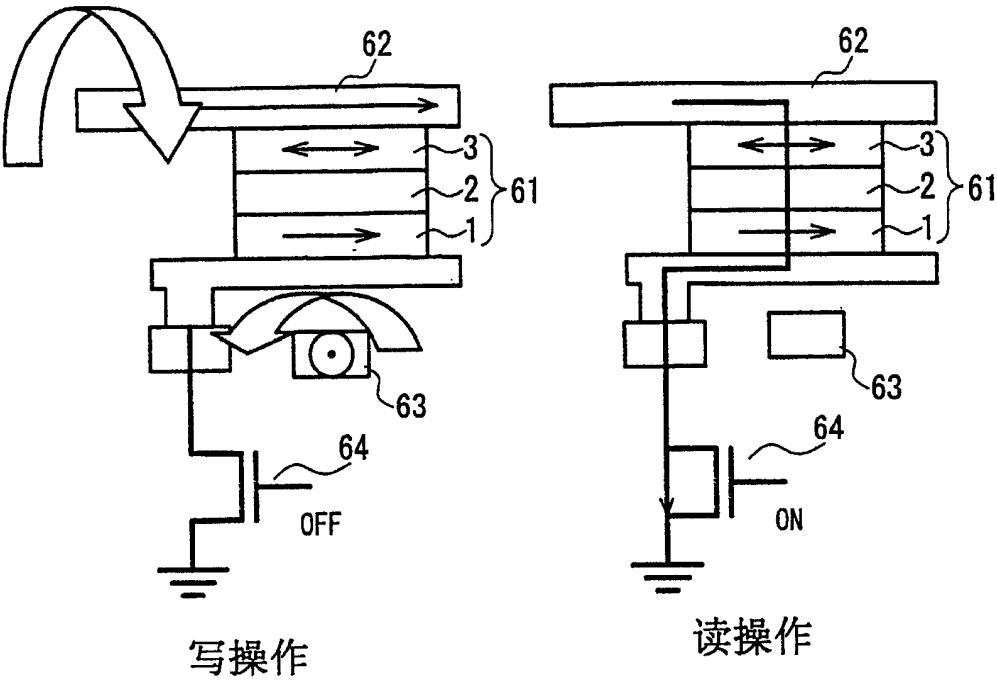


图15A

图15B

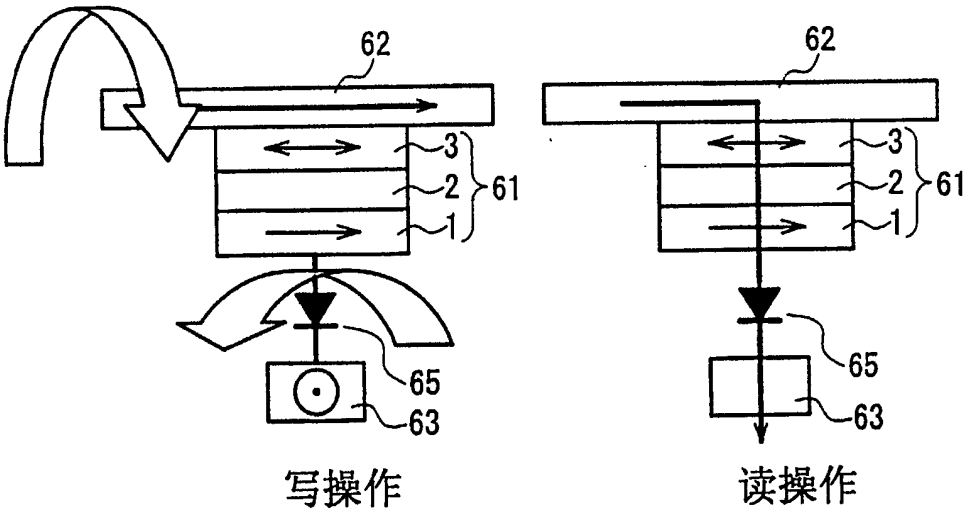


图16A

图16B

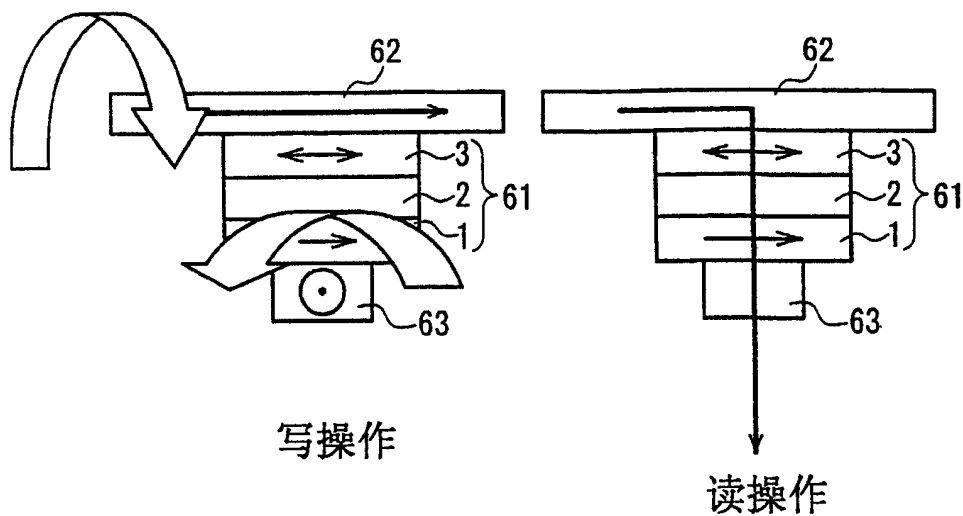


图17A

图17B

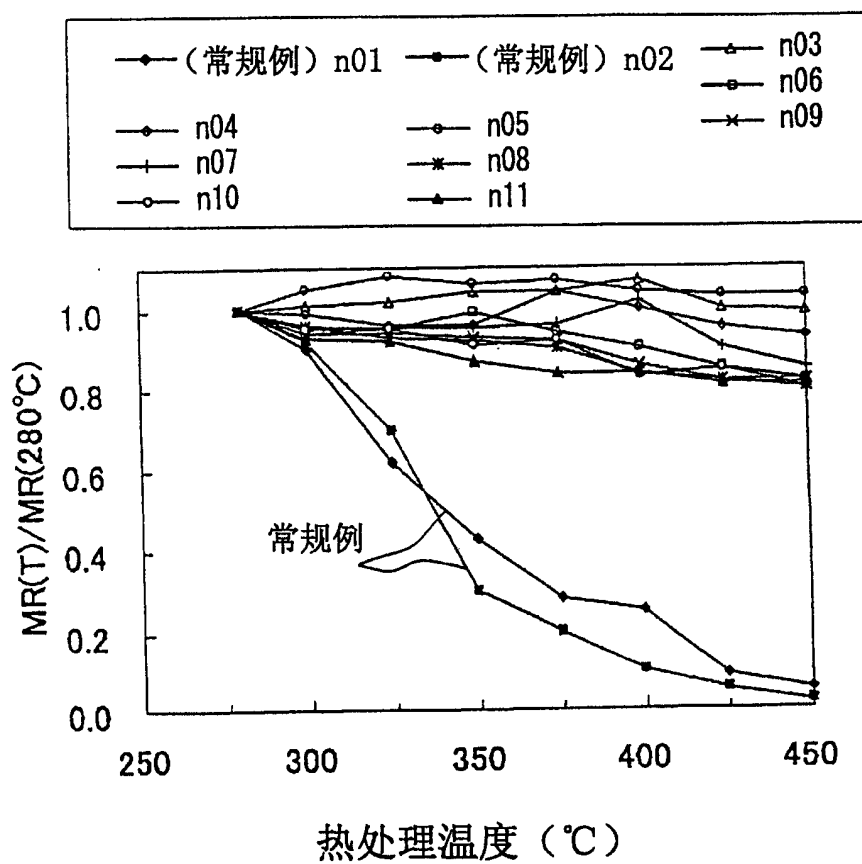


图18

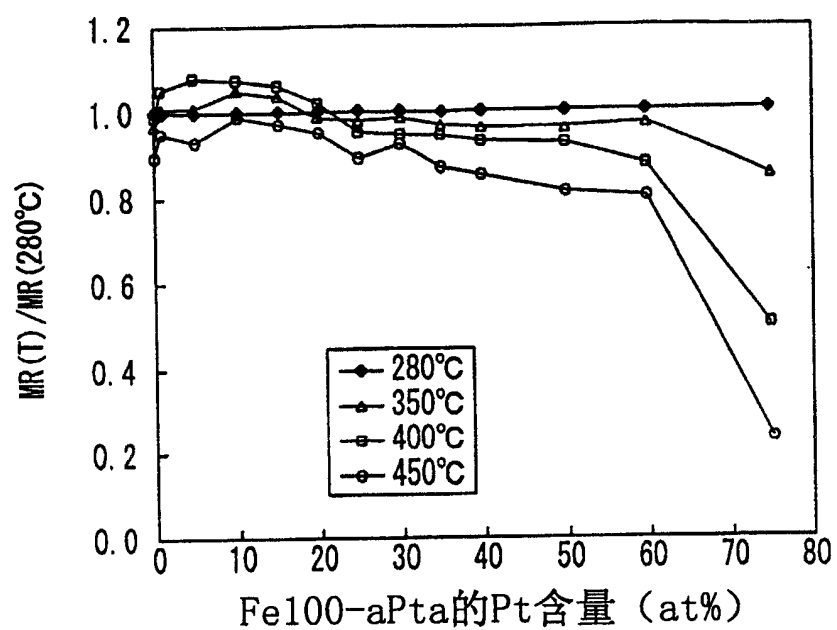


图19

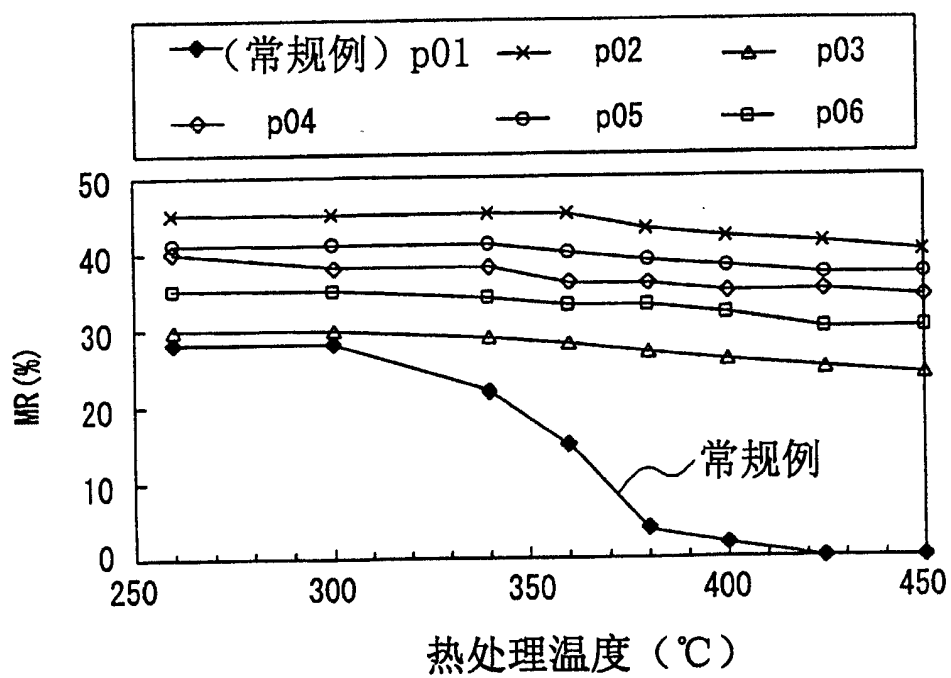


图20

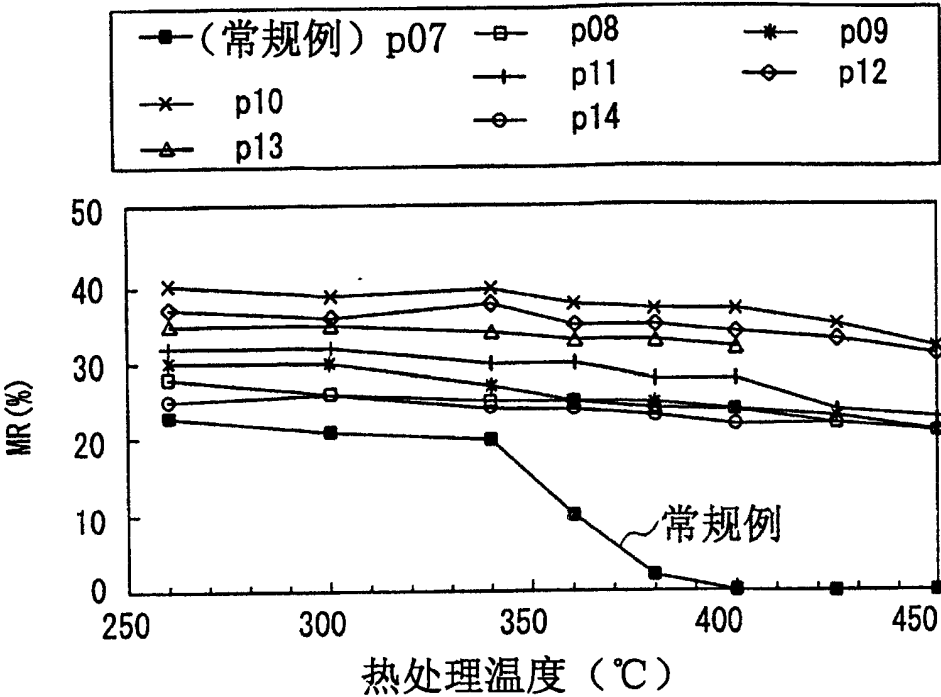


图21

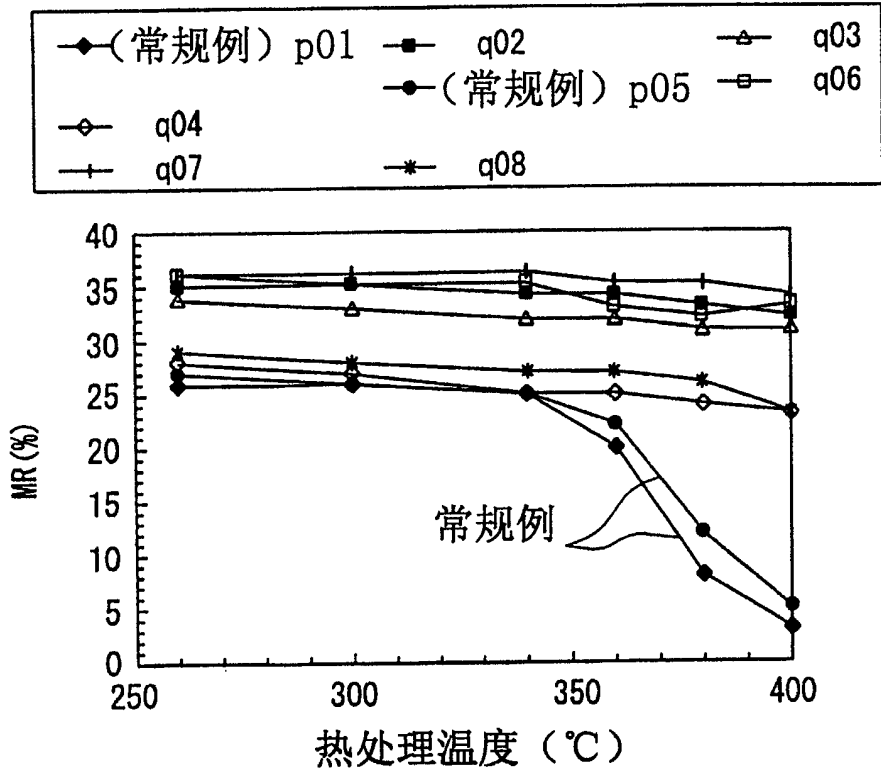


图22

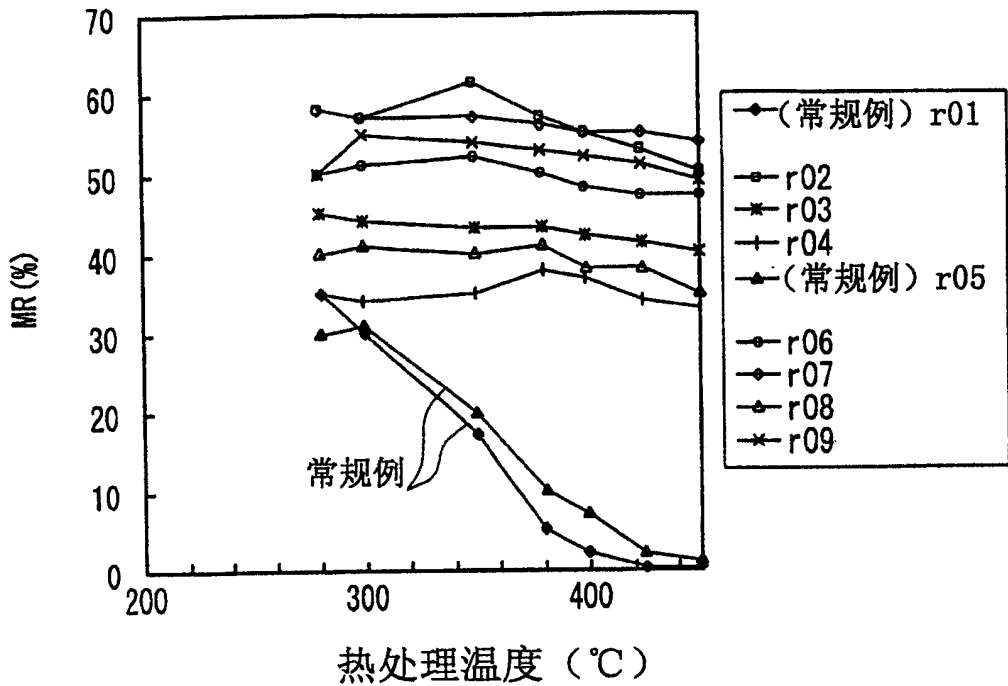


图23

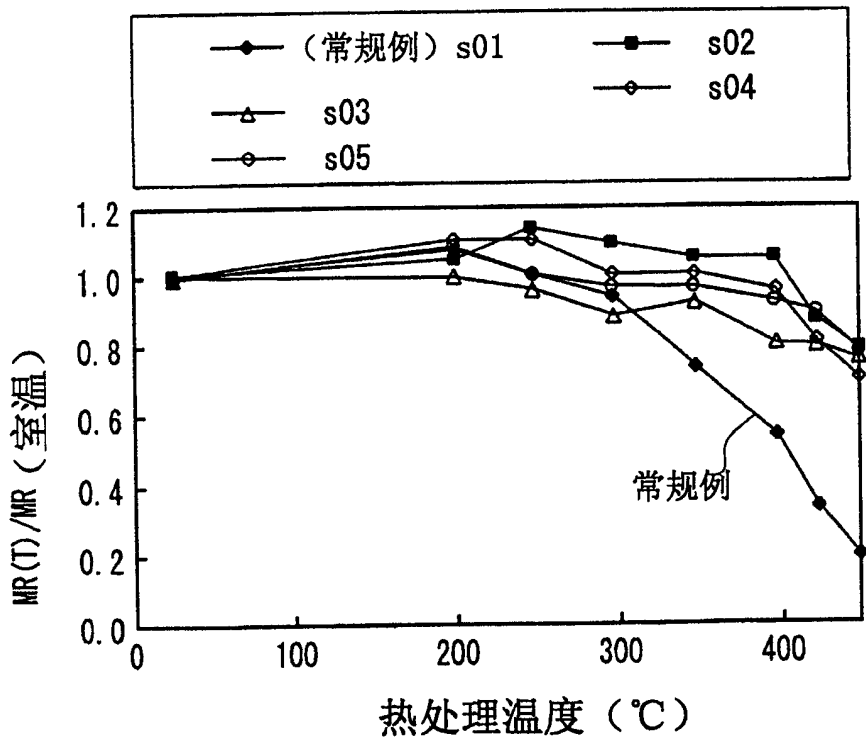


图24

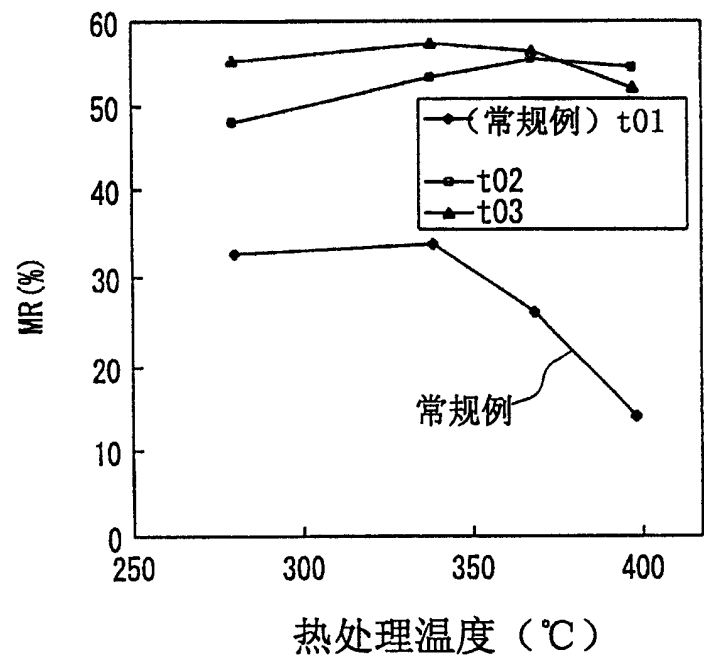


图25

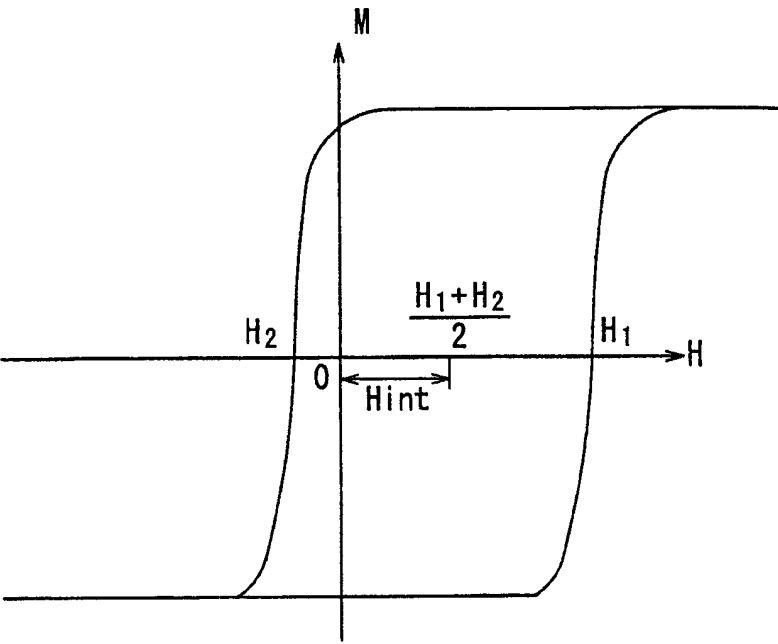


图26A

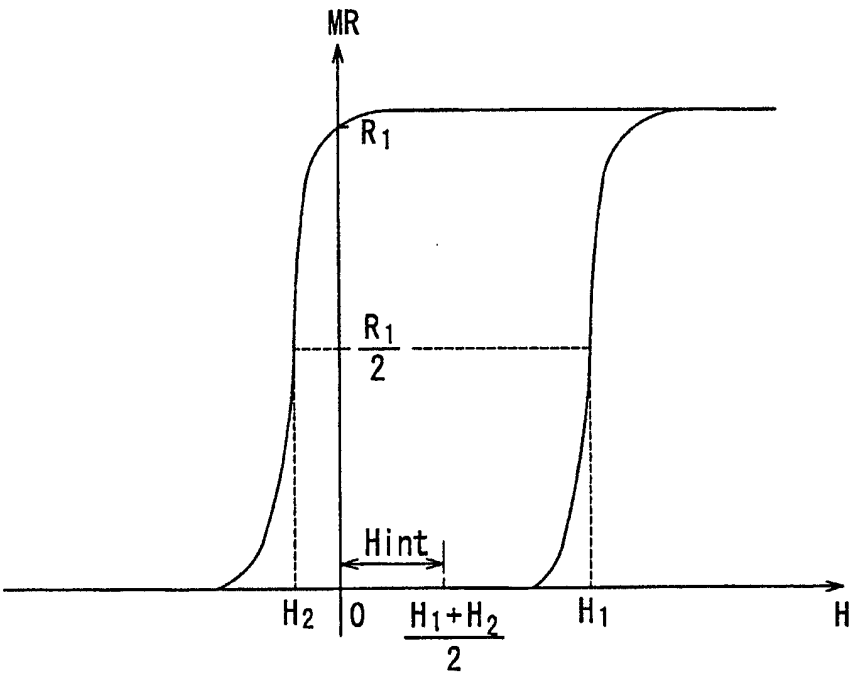


图26B