

Laserinduzierte Kristallisation dünner Co-Fe-B-Schichten

Sandra Busse¹, Maria Almeida-Hoffmann³, Apoorva Sharma², Patrick Matthes⁴, Nicole Köhler³, Mathias Müller¹, Stefan E. Schulz^{3,4}, Dietrich R. T. Zahn², Georgeta Salvan² und Alexander Horn¹

¹Laserinstitut Hochschule Mittweida, Technikumplatz 17, 09648 Mittweida, Deutschland

²Halbleiterphysik, TU Chemnitz, Reichenhainer Straße 70, 09126 Chemnitz, Deutschland

³Zentrum für Mikrotechnologien (ZfM), TU Chemnitz, Reichenhainer Straße 70, 09126 Chemnitz, Deutschland

⁴Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme (ENAS), Technologie-Campus 3, 09126 Chemnitz, Deutschland

Durch Anwendung von Röntgenbeugung (XRD) unter Verwendung von Synchrotronstrahlung konnte der erste direkte Nachweis lokaler Kristallisation dünner Co-Fe-B-Schichten (10 nm), hervorgerufen durch Laserbestrahlung ($\lambda = 1064$ nm), erbracht werden. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Kristallisation von verschiedenen Bestrahlungsparametern, wie Scangeschwindigkeit und Intensität (cw). Zudem wurde ein Vergleich mit dem herkömmlichen Verfahren des Heizens im Vakuumofen durchgeführt, wobei hier Heiztemperatur und -dauer variiert wurden. Eine systematische Untersuchung dünner Co-Fe-B-Schichten mit unterschiedlicher Stöchiometrie und zusätzlichen verschiedenen benachbarten Schichten aus Ru, Ta und MgO mit Hilfe von XRD und SQUID-Magnetometrie ermöglichte die detaillierte Aufklärung der Kristallisationszusammenhänge [1].

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden im Bereich der Sensorentwicklung deutliche Fortschritte erzielt. Für spintronische Anwendungen, speziell für magnetische Tunnelübergänge (MTJs), die MgO als Tunnelbarriere verwenden, konnte mit dem Einsatz von Co-Fe-B-Legierungen als Elektrodenmaterial [2] eine erhebliche Verbesserung des magnetischen Tunnelwiderstands (TMR) erzielt werden. Der Vorteil dieser Materialkomposition liegt darin, dass es eine ebene amorphe Unterlage für das Wachstum der MgO-Barriere in der erforderlichen (001)-Kristallorientierung bildet. Im Anschluss an die Abscheidung erfolgt ein zusätzlicher Heizprozess, der üblicherweise im Vakuumofen erfolgt, und dafür sorgt, dass die (001)-Kristallformation des MgO epitaktisch auf die umliegenden Co-Fe-B-Lagen in Form einer bcc-Phase übertragen wird. Die dadurch hervorgerufene Angleichung der Gitterparameter sorgt für deutlich gesteigerte TMR-Raten [3]. Im Zusammenhang mit der Herstellung von TMR-Sensoren wird der Heizprozess aber nicht allein zur Kristallisation der Co-Fe-B-Schichten eingesetzt, sondern zusätzlich auch um eine Referenzmagnetisierung in einer der ferromagnetischen Lagen mit Hilfe einer benachbarten antiferromagnetischen Schicht einzustellen (Exchange Bias-Effekt), wodurch eine richtungsabhängige Detektion eines äußeren Magnetfeldes erst ermöglicht wird [4]. Diese Funktion gibt aber ein oberes Limit für die Heiztemperatur vor, da es sich beim Exchange Bias um einen Grenzflächeneffekt handelt, der sehr empfindlich auf Diffusionsprozesse reagiert, was zur erheblichen Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften des TMR-Schichtsystems und der erzielten TMR-Rate führt [5].

Der Einsatz von Laserstrahlung hat sich bereits als eine effiziente Alternative zum Setzen des Exchange Bias erwiesen. Der Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zum herkömmlichen Temperprozess liegt in der Möglichkeit, die Referenzmagnetisierung selektiv und lokal einzustellen [6]. Diese Option ist zwingend erforderlich, um TMR-Sensoren mit einer Sensitivität in mehrere Raumrichtungen zu realisieren [7]. Im Idealfall soll die Laserbehandlung des TMR-Sensors aber nicht nur das Einstellen der Referenzmagnetisierung realisieren, sondern zeitgleich auch die Kristallisation der Co-Fe-B-Lagen übernehmen. Zu diesem Zweck wurde eine systematische Studie zur Kristallisation dünner Co-Fe-B-Schichten durch Laserbestrahlung in Bezug auf TMR-Anwendungen durchgeführt.

Diese Arbeit zeigt den ersten direkten Nachweis lokal induzierter Kristallisation dünner Co-Fe-B-Schichten durch Messungen mit Röntgenbeugung (XRD), die mit Synchrotronstrahlung am BESSY II durchgeführt wurden. Es wurde eine systematische Untersuchung der Kristallisation von Co-Fe-B mit unterschiedlichen Co-Fe-Kompositionen und Ta- und MgO-Deckschichten durchgeführt, die bei der Bestrahlung verwendeten Laserparameter (Scangeschwindigkeit und Intensität) wurden umfassend variiert und die Ergebnisse mit dem herkömmlichen Heizprozess im Vakuumofen verglichen. Dieser Vergleich erlaubt neben der Ermittlung eines Bereichs von Laserparameter, in dem vergleichbare Ergebnisse zum Heizen im Ofen erzielt werden können, auch Unterschiede zu untersuchen, die sich aus einem dynamischen Erwärmungsprozess mit inhärent großen thermischen Gradienten ergeben, wie er für schnelles, lokales Laserheizen üblich ist [1].

2. Experimentelle Details

Zur Durchführung dieser Untersuchungen wurden mit einem Singulus Rotaris UHV Sputtersystem drei verschiedene Schichtstapel bei Raumtemperatur auf zuvor thermisch oxidierten Siliziumwafern abgeschieden:

A: Si/SiO₂ (100 nm)/Ta (5 nm)/Ru (3 nm)/Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (10 nm)/Ta (5 nm)

B: Si/SiO₂ (100 nm)/Ta (5 nm)/Ru (3 nm)/Co₆₀Fe₂₀B₂₀ (10 nm)/Ta (5 nm)

C: Si/SiO₂ (100 nm)/Ta (5 nm)/Ru (3 nm)/Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (10 nm)/MgO (10 nm)/Ta (5 nm)

Im Anschluss wurden die beschichteten Wafer in 6 mm x 6 mm große Stücke geschnitten und einem Temperprozess im Vakuumofen unterzogen oder mit Laserstrahlung geheizt. Für den Standardprozess des Heizens im Ofen wurde sowohl eine Temperaturserie bei einer festen Heizdauer von 30 Minuten und Temperaturen im Bereich von 400 °C bis 600 °C als auch eine Zeitserie bei einer festen Temperatur von 450 °C und verschiedenen Temperzeiten von 1 Minute bis 600 Minuten durchgeführt. Für das Heizen mit Laserstrahlung wurde ein Nd:YAG-Laser mit $\lambda = 1064$ nm und $W_{86} = 10$ μ m im cw-Modus eingesetzt. Die Proben wurden durch zeilenweises Abscannen bestrahlt (Zeilenabstand: 2,5 μ m), unter Verwendung verschiedener Scangeschwindigkeiten (50 mm/s; 500 mm/s; 5000 mm/s) und Intensitäten (120 kW/cm² - 1020 kW/cm²). Die Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) wurden am Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie durchgeführt. Die Messungen wurden in der θ -2 θ -Geometrie durchgeführt, um die Kristallisation innerhalb der dünnen Schichten bestimmen zu können.

3. Ergebnisse

Die θ -2 θ -XRD-Scans für die Temperatur- und Zeitserie von Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (Stapel A), geheizt im Vakuumofen zeigen, dass ab einer Temperzeit von 30 Minuten und bei einer Temperatur von 450 °C und mehr (für beide Serien) klar definierte Co-Fe(110) Reflexe bei $2\theta \approx 44,8^\circ$ zu erkennen sind (Abbildung 1). Daraus lässt sich eine Kristallisation der Co-Fe-B-Schicht in Form einer bcc Co-Fe-Kristallstruktur, unter Migration des B aus dem Co-Fe-Gitter hinaus schließen [8,9]. Mit steigender Heiztemperatur bzw. -dauer kann zudem eine deutliche Verbesserung der Kristallinität beobachtet werden, wobei keine Veränderungen an dem breiteren, nebenliegenden Peak bei $2\theta \approx 42^\circ$, der der (hcp) Ru(002)-Keimschicht zuzuordnen ist, erkennbar sind. Für Temperaturen über 550 °C (Temperaturserie) bzw. längere Temperzeiten als 600 Minuten (Zeitserie) kommt es zu einer scheinbaren Sättigung der Intensität des CoFe(110)-Peaks, was wahrscheinlich auf eine vollständige Kristallisation der Schicht hinweist. Vergleichbare Ergebnisse konnten auch für die Komposition Co₆₀Fe₂₀B₂₀ (Stapel B) festgestellt werden [1].

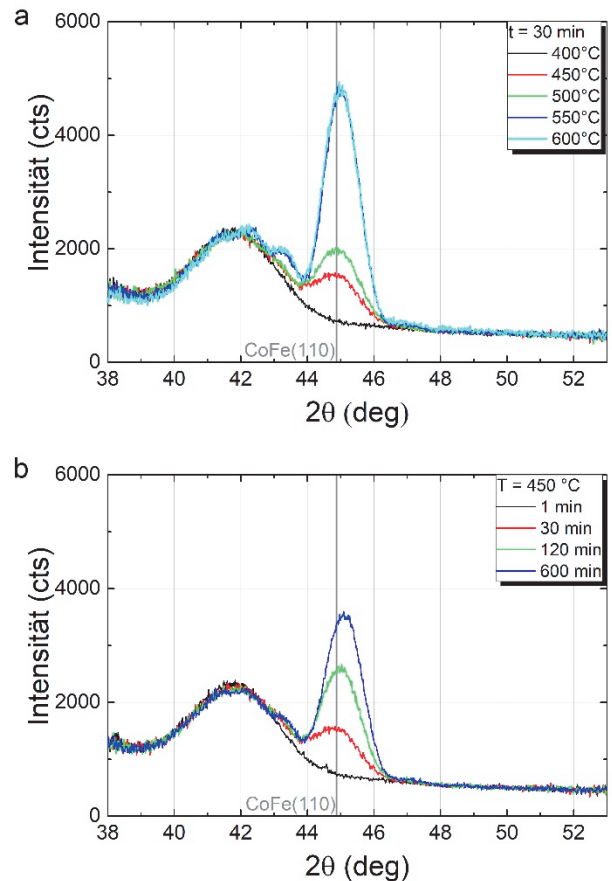


Abbildung 1: XRD θ -2 θ -Scans von Ta(5 nm)/Ru(3 nm)/Co₄₀Fe₄₀B₂₀(10 nm)/Ta(5 nm) - Schichtstapeln auf Si-Substrat (a) geheizt im Ofen für 30 min bei Temperaturen von 400 °C bis 600 °C und (b) geheizt bei 450 °C für unterschiedliche Temperzeiten

Abbildung 2 zeigt die θ -2 θ -Scans des mit kontinuierlicher Laserstrahlung lokal erwärmten Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (Stapel A) für Scangeschwindigkeiten von 50 mm/s und 500 mm/s und verschiedene Intensitäten. Die Messungen für 5000 mm/s sind in [1] zu finden. Für alle untersuchten Scangeschwindigkeiten konnte auch hier der CoFe(110)-Peak für bestimmte Intensitätsbereiche beobachtet werden (Tabelle 1). Die dargestellten Messungen zeigen allerdings auch einige Unterschiede im Vergleich zu den im Ofen geheizten Proben auf. Während mit steigender Heiztemperatur oder Temperzeit keine nennenswerten Veränderungen des Ru(002)-Peaks und für den CoFe(110)-Reflex eine geringe Verschiebung in Richtung größeren Winkel zu erkennen sind, führt eine größere Laserintensität zu einer Verschiebung von Ru(002) zu größeren Winkeln, begleitet von einer geringen Abnahme der Peakintensität, sowie eine Verschiebung des CoFe(110)-Reflexes zu kleineren Winkeln. Bei Verwendung von Laserintensitäten deutlich oberhalb von 767 kW/cm² kann kein klar definierter CoFe(110)-Peak mehr beobachtet werden, was sehr wahrscheinlich auf eine Verschmelzung des CoFe mit dem Ta der Deckschicht und dem Ru der Keimschicht zurückzuführen ist [10]. In einer früheren Studie, in der eine Tiefenprofilmessung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) für Scangeschwindigkeiten von 50 mm/s bzw.

500 mm/s und Intensitäten oberhalb von 900 kW/cm² an ähnlichen Schichtstapeln durchgeführt wurde, konnten bereits deutliche Diffusionsvorgänge für Ru und Co nachgewiesen werden [11]. Für die veränderte Komposition Co₆₀Fe₂₀B₂₀ (Stapel B) konnten auch hier vergleichbare Ergebnisse festgestellt werden, wobei an dieser Stelle die Untersuchungen auf eine Scangeschwindigkeit von 50 mm/s beschränkt wurden [1].

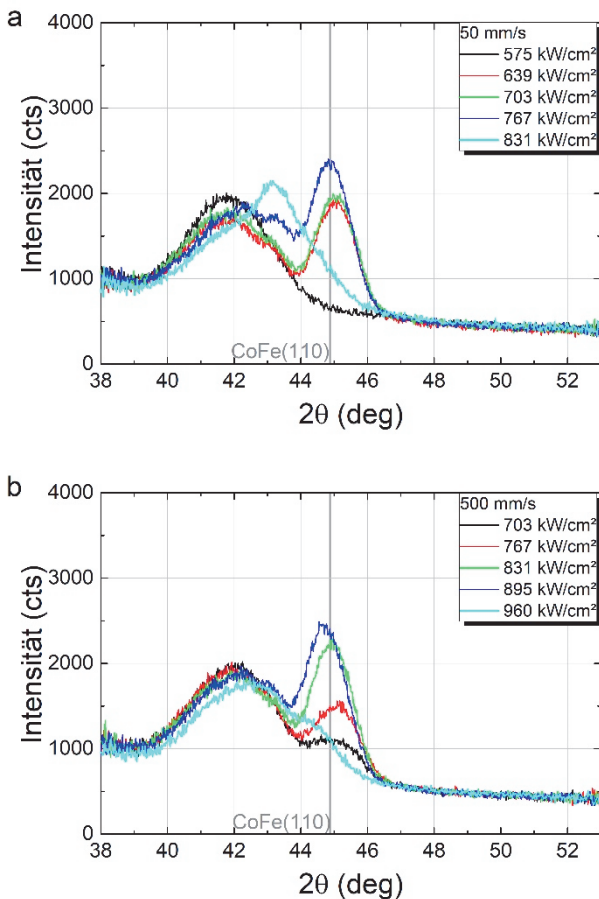


Abbildung 2: XRD θ - 2θ -Scans von Ta(5 nm)/Ru(3 nm)/Co₄₀Fe₄₀B₂₀(10 nm)/Ta(5 nm) - Schichtstapeln auf Si-Substrat geheizt mit cw Laserstrahlung in Abhängigkeit der Laserintensität für eine Scangeschwindigkeit von (a) 50 mm/s und (b) 500 mm/s

Im direkten Vergleich zu den im Ofen geheizten Proben, ist der maximale Kristallisationsgrad, der mit Laserbestrahlung erreicht werden konnte, auf einem Niveau vergleichbar mit dem, das im Vakuumofen bei Temperaturen im Bereich von 450 °C bis 500 °C und einer Heizdauer von 30 Minuten erzielt wurde. Dies ist in Anbetracht der Zeitskala für den Bestrahlungsprozess, die über die Verweildauer (τ = Strahldurchmesser/Scangeschwindigkeit; Tab.1) definiert werden kann, ein bemerkenswertes Ergebnis, da es die Zeitdauer für das lokale Erreichen eines gleichwertigen Kristallisationsergebnisses um mindestens das 100.00-fache verkürzt, worin sich das Potential der Laserbestrahlung zum Zweck der Kristallisation von komplexen, dünnen Schichtstapeln widerspiegelt. Allerdings beschränkt sich der Vorteil des Verfahrens auf die Anwendung für kleine Flächen, wie es bei einzelnen Sensoren der Fall ist. Für größere Flächen

kann der Vorteil aufgrund der Prozesszeit zugunsten des Temperns im Ofen kippen.

Tab.1: Intensitätsbereiche für erfolgreiche Co-Fe-Kristallisation entsprechend der XRD θ - 2θ -Scans von Ta(5 nm)/Ru(3 nm)/Co₄₀Fe₄₀B₂₀(10 nm)/Ta(5 nm) Schichtstapeln je Scangeschwindigkeit und zugehörige Verweildauer

Scange- schwindigkeit	Intensitätsbereich	Verweildauer τ
50 mm/s	640 kW/cm ² – 770 kW/cm ²	400 μ s
500 mm/s	<700 kW/cm ² – 900 kW/cm ²	40 μ s
5000 mm/s	960 kW/cm ² – >1020 kW/cm ²	4 μ s

Für im Ofen geheiztes Co₄₀Fe₄₀B₂₀ mit MgO/Ta als Deck-
schicht (Stapel C) funktioniert die Übertragung der (001)-
Orientierung des MgO bei der Kristallisation des Co-Fe-
B auf das Co-Fe-Gitter wie erwartet [12,13]. Das belegen
die θ - 2θ -Scans der Temperaturserie in Abbildung 3, in
welchen sich nun der CoFe(200)-Reflex bei $2\theta \approx 65,3^\circ$
anstatt des CoFe(110)-Peaks bei $2\theta \approx 44,8^\circ$ oder Reflexen
anderer Kristallisationsorientierungszugehörigkeit be-
obachten lässt.

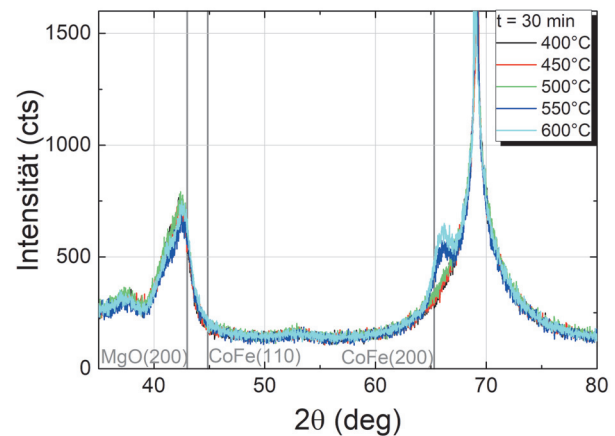


Abbildung 3: XRD θ - 2θ -Scans von Ta(5 nm)/Ru(3 nm)/Co₄₀Fe₄₀B₂₀(10 nm)/MgO(10 nm)/Ta(5 nm) - Schichtstapeln auf Si-Substrat geheizt im Ofen für 30 min bei Temperaturen von 400 °C bis 600 °C

Für die laserbestrahlten Proben mussten off-specular θ -
 2θ -Messungen der CoFe<110>-Richtung mit einem Nei-
gungswinkel der Probe von $\chi = 45^\circ$ durchgeführt wer-
den, um die Überlagerung der hier deutlich schwächer
ausgeprägten CoFe(200)-Reflexe durch den dominanten
Siliziumsubstratpeak bei $2\theta \approx 69,2^\circ$ zu umgehen. In Ab-
bildung 4 ist der CoFe(200)-Reflex, gemessen entlang der
CoFe<110> Richtung, für eine Scangeschwindigkeit von
50 mm/s dargestellt. Auch hier kann ab einer Laserinten-
sität von 575 kW/cm² die Kristallisation in Form eines
CoFe(200)-Peaks nachgewiesen werden, im Vergleich zu
den Schichtstapeln ohne MgO-Lage ist sogar eine gerin-
gere Intensitäten bereits ausreichend. Das lässt sich auf

die Transparenz des MgO für die verwendete Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ und die im Vergleich zum Ta deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit des MgO zurückführen. Dadurch kommt es beim lokalen Laserheizen zu einer geringeren Wärmeableitung durch die Deckschicht, wodurch lokal mehr Wärme erhalten bleibt, die zur Kristallisation des Co-Fe-B beiträgt und somit eine geringere Laserintensität für ein gleichwertiges Kristallisationsergebnis ausreichend ist.

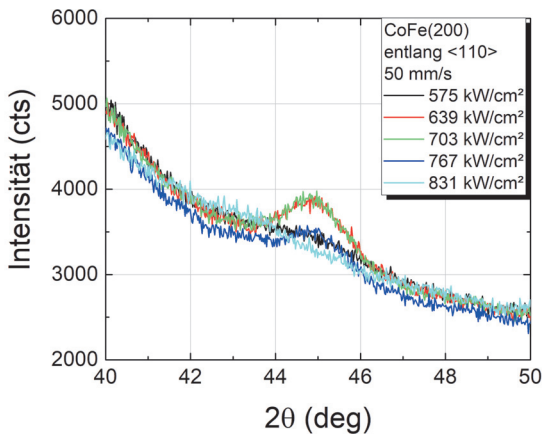


Abbildung 4: XRD off-specular θ - 2θ -Scans (Neigungswinkel $\chi = 45^\circ$) der CoFe(110)-Peaks der CoFe(200)-Kristallite von Ta(5 nm)/Ru(3 nm)/Co₄₀Fe₄₀B₂₀(10 nm)/MgO(10 nm)/Ta(5 nm)-Schichtstapeln auf Si-Substrat Substrat geheizt mit cw Laserstrahlung in Abhängigkeit der Laserintensität für eine Scangeschwindigkeit von 50 mm/s

4. Zusammenfassung

Erstmals konnte lokal induzierte Kristallisation von dünnen Ce-Fe-B-Schichten, hervorgerufen durch cw-Laserstrahlung, nachgewiesen werden. Ein detaillierter Vergleich zwischen konventionellem Heizen im Vakuumofen und dem Laser-basierten Verfahren wurde durchgeführt, der es ermöglichte, ein Parameterfenster zu identifizieren, für das ein vergleichbares Kristallisationsergebnis erzielt werden konnte. Zudem konnte ebenso die epitaktische Übertragung der MgO-Kristallformation auf die unterliegende Co-Fe-B-Schicht durch Laserbestrahlung reproduziert werden. Somit qualifiziert sich das Laser-basierte Verfahren nicht nur zur lokalen magnetischen Modifikation für die Herstellung von TMR-Sensoren mit einer Sensitivität in mehrere Raumrichtungen, sondern auch für den notwendigen Kristallisationsprozess, der mit Laserbestrahlung zu gleicher Qualität führt, aber in deutlich kürzeren Zeitskalen durchgeführt werden kann. (Weitere Ergebnisse und eine detailliertere Auswertung zu dieser Studie lassen sich in [1] nachlesen.)

Literaturverzeichnis

- [1] M. Almeida Hoffmann, A. Sharma, P. Matthes, N. Köhler, S. Busse, M. Müller, O. Hellwig, A. Horn, G. Salvan, S. E. Schulz, Scientific Reports 11, 14104 (2021).
- [2] D.D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, N. Yuasa, Y. Suzuki, K. Ando, Appl. Phys. Lett. 86, 092502 (2005).
- [3] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, H. Ohno, Appl. Phys. Lett. 93, 082508 (2008).
- [4] S.S.P. Parkin, K.P. Roche, M.G. Samant, P.M. Rice, R.B. Beyers, R.E. Scheuerlein, E.J. O'Sullivan, S.L. Brown, J. Bucchigano, D.W. Abraham, Y. Lu, M. Rooks, P.L. Trouilloud, R.A. Wanner, W.J. Gallagher, J. Appl. Phys. 85, 5828 (1999).
- [5] Y. Wang, Z.M. Zeng, X.F. Han, X.G. Zhang, X.C. Sun, Z. Zhang, Phys. Rev. B 75, 214424 (2007).
- [6] A. Sharma, M.A. Hoffmann, P. Matthes, N. Köhler, S. Busse, M. Müller, H. Exner, S.E. Schulz, D.R.T. Zahn, G. Salvan, IEEE Trans. Magn. 55, 4400104 (2019).
- [7] O. Ueberschär, M.J. Almeida, P. Matthes, M. Müller, R. Ecke, R. Rückriem, J. Schuster, H. Exner, S.E. Schulz, IEEE Trans. Magn. 51, 4002404 (2015).
- [8] A.K. Rumaiz, J.C. Woicik, W.G. Wang, J. Jordan-Sweet, G.H. Jaffari, C. Ni, J.Q. Xiao, C.L. Chien, Appl. Phys. Lett. 96, 112502 (2010).
- [9] A. Sharma, M.A. Hoffmann, P. Matthes, O. Hellwig, C. Kowol, S.E. Schulz, D.R.T. Zahn, G. Salvan, Phys. Rev. B 101, 054438 (2020).
- [10] L. Varga, H. Jiang, T.J. Klemmer, W.D. Doyle, E.A. Payzant, J. Appl. Phys. 83, 5955 (1998).
- [11] A. Sharma, M.A. Hoffmann, P. Matthes, S. Busse, O. Selyshchev, P. Mack, H. Exner, A. Horn, S.E. Schulz, D.R.T. Zahn, G. Salvan, J. Magn. Magn. Mater. 489, 165390 (2019).
- [12] K. Tsunekawa, Y.-S. Choi, Y. Nagamine, D.D. Djayaprawira, T. Takeuchi, Y. Kitamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 45(43), L1152 (2006).
- [13] S. Mukherjee, F. Bai, D. MacMahon, C.-L. Lee, S.K. Gupta, S.K. Kurinec, J. Appl. Phys. 106, 033906 (2009).