

Bi 对自旋阀钉扎场的影响及机理^{*}

姜宏伟¹⁾ 李明华²⁾ 于广华²⁾ 朱逢吾²⁾ 郑 鹤^{1)†}

¹⁾ 首都师范大学物理系, 北京 100037)

²⁾ 北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

(2001 年 10 月 24 日收到, 2001 年 11 月 15 日收到修改稿)

实验发现将 Bi 插入自旋阀多层膜 Ta/NiFe/Cu/Bi(x)/NiFe/FeMn 中可以显著地提高自旋阀的钉扎场 H_{ex} . 采用 XPS 对 Cu, Bi 元素的分布情况进行了研究, 发现 Bi 的插入明显抑制了 Cu 原子在自旋阀的制备过程中在 NiFe/FeMn 界面的偏聚. 进一步研究表明: 自旋阀钉扎层 NiFe/FeMn 界面中, Cu 原子的存在是导致自旋阀 H_{ex} 小于 Ta/NiFe/FeMn 多层膜 H_{ex} 的主要原因.

关键词: 自旋阀, 钉扎场, 交换各向异性, 表面活化剂

PACC: 7570P, 7590

1. 引 言

在包含铁磁 (FM) 反铁磁 (AFM) 界面的体系中, 由于铁磁、反铁磁材料之间的交换耦合作用会在铁磁材料中产生一个单方向的各向异性场. 它在磁滞回线中表现为回线中心相对零场的漂移, 即反铁磁材料给铁磁材料一个单方向的钉扎场 H_{ex} , 也叫做交换偏置场. 这一现象最早是 Meiklejohn 和 Bean 在 CoO/Co 颗粒中发现的^[1]. 近 10 年来, 这一现象被广泛应用于巨磁电阻 (GMR) 自旋阀薄膜中. 因为具有 GMR 效应的自旋阀薄膜在信息存储技术中有着重要的应用^[2,3], 重新引发了人们对产生单方向各向异性的交换耦合作用机理的研究兴趣. 到目前为止, 有关 FM/AFM 体系交换耦合作用的微观物理机制仍存在着不同的观点. 由于实验中发现 H_{ex} 与 FM 层的厚度成反比关系^[4], 所以这是一种界面效应. 目前认为影响 H_{ex} 的因素大体上有界面的粗糙度^[5,6]、界面处原子的互扩散^[7]、反铁磁材料的结构^[8]和其晶粒尺寸^[9]等. 至于何者为主要因素则看法不一, 甚至某些实验竟得到相互矛盾的结果^[10]. 所有这些既反映了铁磁/反铁磁体系中交换耦合作用的复杂性, 同时又使人们认识到研究铁磁/反铁磁体系中界面处微观结构对于了解这种交换耦合作用机理的重要性.

几乎所有用作钉扎层的金属 AFM 材料都是 Mn 基金属, 尤其以 FeMn 为多. 在研究 AFM/FM 体系的交换耦合作用时, NiFe/FeMn 系统比较广泛地被采用. 而这一系统在巨磁电阻自旋阀多层膜中也出现的比较多. 比较目前已见报道的数据以及我们自己的实验结果都发现了一个现象, 即在自旋阀多层膜 Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn 中测得的 H_{ex} 明显小于 Ta/NiFe/FeMn 多层膜中测得的 H_{ex} 数值. 一般而言, 自旋阀中测得的 H_{ex} 大致在 22.3—33.4kA/m (280—420Oe)^[11-13], 而在 Ta/NiFe/FeMn 多层膜中测得的 H_{ex} 一般为 33.4—47.8kA/m (420—600Oe)^[4,9,14]. 为了便于比较, 上述数据都根据 H_{ex} 与 FM 层厚度的反比关系^[4]进行了归一化, 取 NiFe 的厚度为 4nm, 这一厚度与自旋阀中 NiFe 的厚度相同. 对产生这一现象原因的研究即是本文的工作内容.

2. 实验方法

样品的制备条件: 采用磁控溅射方法, 系统的本底真空优于 2×10^{-5} Pa; 工作气体为高纯氩气; 工作气压为 5×10^{-1} Pa; 基片采用水冷; 在制备过程中沿平行基片的表面方向加一大约 20kA/m (~250Oe) 的磁场; 各种材料的溅射速率均为 0.1nm/s 左右.

用四探针法测量自旋阀样品的磁电阻并确定

^{*} 国家自然科学基金重大项目(批准号: 19890310)及北京市教委基金资助的课题.

[†] 通讯作者.

H_{ex} 用 VSM 测量 Ta/NiFe/FeMn 多层膜样品的磁滞回线以确定 H_{ex} ;用 X 射线光电子能谱(XPS)研究界面偏聚.

3. 实验结果与讨论

3.1. Bi 对自旋阀多层膜钉扎场 H_{ex} 的影响

我们在以前的工作中^[15,16]发现:在 Ta/NiFe/Cu/NiFe 多层膜的表面有 Cu 的原子,即 Cu 原子在多层膜的制备过程中,可以通过 NiFe 晶粒的晶界扩散出来并偏聚在多层膜的表面.这意味着在自旋阀多层膜 Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn 中,其钉扎层 NiFe/FeMn 的界面与 Ta/NiFe/FeMn 多层膜中 NiFe/FeMn 的界面有所不同,前者含有 Cu 原子.我们认为这些 Cu 原子的存在是导致自旋阀 H_{ex} 小于 Ta/NiFe/FeMn 多层膜 H_{ex} 的原因之一.

但如前所述,影响 H_{ex} 的因素有很多.究竟 NiFe/FeMn 的界面中 Cu 原子的存在是不是导致自旋阀 H_{ex} 小于 Ta/NiFe/FeMn 多层膜 H_{ex} 的主要原因呢?要搞清楚这个问题,首先应将自旋阀多层膜 Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn 的 NiFe/FeMn 界面中的 Cu 原子除去.即想办法抑制 Cu 原子在自旋阀的制备过程中在 NiFe/FeMn 界面的偏聚.

我们制备了以下一组样品:

Ta(10nm)/NiFe(7nm)/Cu(2.6nm)/Bi(x)/NiFe(3.6nm)/FeMn(9nm)/Ta(5nm),其中 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8\text{nm}$.

实验测得,自旋阀的钉扎场 H_{ex} 随 Bi 插入量 x 的不同有明显的提高.图 1 是样品的钉扎场 H_{ex} 与 Bi 的插入量的关系曲线.可以看出,适量的 Bi 的插入显著地提高了样品的钉扎场 H_{ex} .不插 Bi 自旋阀的钉扎场 H_{ex} 约为 18kA/m 而插入 0.6nm 厚度 Bi 自旋阀的钉扎场 H_{ex} 约为 24kA/m,提高了约 33%.

3.2. XPS 对 Bi, Cu 在多层膜中分布情况的研究

通常 In, Pb, Au^[17,18]和 Bi 等元素经常在金属多层膜生长过程中被用来作为所谓的表面活化剂来使用.它们在薄膜的生长过程中向上扩散,即不断地“浮”到薄膜的表面上来,起到了改善多层膜界面状况的作用.使多层膜的界面变得平坦,层与层之间容易亲和,减少了层间扩散的发生.

这里我们不想去探讨 Bi 在多层膜生长中的具

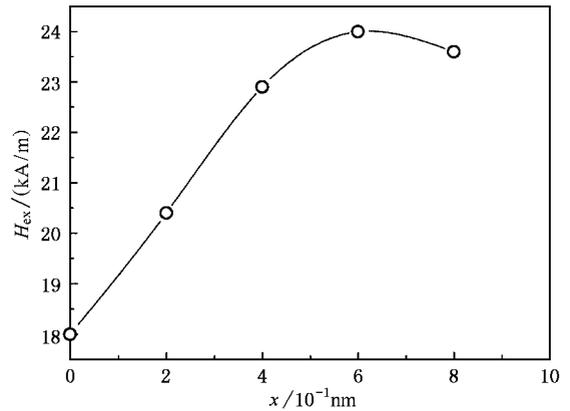


图 1 自旋阀的钉扎场 H_{ex} 与 Bi 的插入量的关系

体扩散过程,所感兴趣的只是 Bi 的插入使自旋阀的 H_{ex} 提高的原因.搞清楚这种原因有助于对 AFM/FM 交换耦合作用机理的进一步认识.

为此我们制备了以下两组样品:

(1) Ta(10nm)/NiFe(7nm)/Cu(2.6nm)/Bi(x)/NiFe(3.6nm).

(2) Ta(10nm)/NiFe(7nm)/Cu(2.6nm)/Bi(x)/NiFe(3.6nm)/FeMn(9nm), $x = 0.2\text{nm}, 0.6\text{nm}, 2.0\text{nm}$.

样品制备后在尽可能短的时间内放入 MICRO-LAB MK II XPS 系统中以减小样品表面的氧化对实验结果的影响.

采用角分辨 XPS 技术对 Bi, Cu 的分布情况进行了研究.简单地讲,通过测量不同出射角的光电子信号可以获得不同深度的信息.探测深度 d 与光电子的出射角 α 及其非弹性散射的平均自由程 λ 有如下关系, $d = 3\lambda \sin\alpha$ ^[19].我们实验中选定的 $\alpha = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$, 对应的探测深度大约在 0.6—2.3nm, α 越大则探测深度越深.详细的实验与数据处理方法与文献 15 相同.

由于 XPS 的探测深度有限,不能直接观测到自旋阀钉扎层 NiFe/FeMn 界面的情况.所以这两组样品是用来模拟在自旋阀多层膜的不同生长阶段 Bi, Cu 的分布情况的.

第(1)组样品是用来观察在 Cu 层之上镀一层不同厚度的 Bi 再镀 NiFe 层后 Cu 在薄膜表面偏聚情况的.由于此时的样品与自旋阀只差一层 FeMn 了,所以可以认为这就是插 Bi 后自旋阀钉扎层 NiFe/FeMn 的界面中 Cu 的偏聚情况.

图 2(a)是第(1)组样品中 Ta(10nm)/NiFe(7nm)/Cu(2.6nm)/Bi(0.6nm)/NiFe(3.6nm)的表面 Bi/Ni 原

子数之比随探测角变化的曲线.可以看出 随探测角变大 Bi/Ni 原子数之比迅速变小.这表明随探测深度的增加我们测到了更多的 Ni,即 Bi 基本上都“浮”在薄膜的表面上.这一点也可以从第(1)组样品的以下实验事实看出:我们通过分析 Bi 的 4f 电子结合能的变化发现,在 $x = 0.2\text{nm}$ 时,薄膜表面的 Bi 原子全部处于氧化状态 Bi_2O_3 .由于这时 Bi 的插入量非常少,即使全部都“浮”到薄膜的表面上也仅有一个原子层左右,所以样品表面的 Bi 原子在放入 XPS 的真空室之前全部被空气中的氧所氧化了;而随 x 的增加,在薄膜表面除了存在 Bi_2O_3 之外也出现了单质 Bi.这表明随 Bi 插入量 x 的增加“浮”到薄膜的表面上 Bi 的厚度在增加,即 Bi 确实都“浮”到薄膜的表面上了.

图 2(b) 是样品 Ta(10nm)/NiFe(7nm)/Cu(2.6nm)/Bi(0.6nm)/NiFe(3.6nm) 的表面 Cu/Ni 原子数之比随探测角变化的曲线.

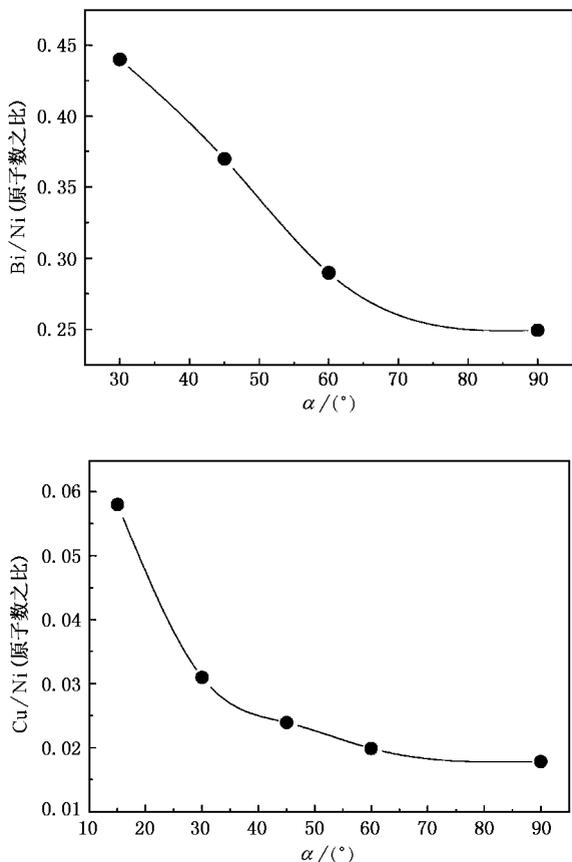


图 2 (a) $x = 0.6\text{nm}$ 的样品表面 Bi/Ni 原子数之比随探测角变化的曲线, (b) $x = 0.6\text{nm}$ 的样品表面 Cu/Ni 原子数之比随探测角变化的曲线

可以看出仍有 Cu 原子在 NiFe 表面存在,但 Cu/Ni 原子数之比是非常小的.由此可以看出:Bi 的插入起到了抑制 Cu 原子沿晶界扩散的作用.

对应 $x = 0.2\text{nm}, 0.6\text{nm}, 2.0\text{nm}$ 的样品,在探测角为 15° 时 Cu/Ni 原子数之比分别为 0.073, 0.058, 0.031, 即随 Bi 插入量 x 的增加 Cu 原子在表面的偏聚明显减少.而对于不插 Bi 的样品这一比值高达 $0.45^{[15]}$.这意味着相对于不插 Bi 的自旋阀 Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn 而言,插 Bi 的自旋阀 Ta/NiFe/Cu/Bi(x)/NiFe/FeMn 的钉扎层 NiFe/FeMn 界面中的 Cu 原子是非常少的.这一结果也许正可以用来解释为什么插 Bi 自旋阀的 H_{ex} 大于不插 Bi 自旋阀的 H_{ex} 的现象.

此时在第(1)组样品的表面上 Cu 原子的偏聚是明显减少了,但取而代之的是一层 Bi.这层 Bi 在 FeMn 层镀上去之后会继续上“浮”吗?第(2)组样品就是用来观察 Bi 在自旋阀中分布情况的.

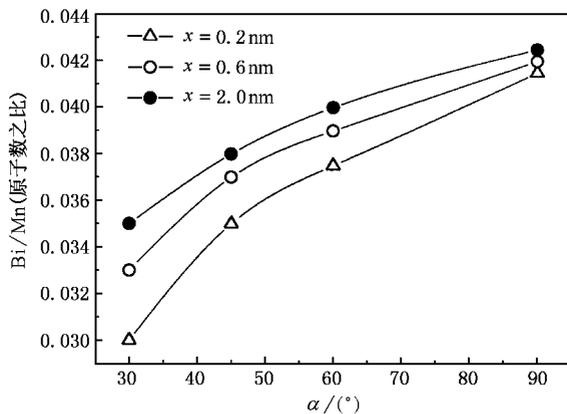


图 3 $x = 0.2\text{nm}, 0.6\text{nm}, 2.0\text{nm}$ 样品的 Bi/Mn 原子数之比随探测角的变化曲线

对于第(2)组样品,我们做了 Bi/Mn 原子数之比随探测角的变化.图 3 分别为 $x = 0.2\text{nm}, 0.6\text{nm}, 2.0\text{nm}$ 样品的 Bi/Mn 原子数之比随探测角的变化曲线.与第(1)组样品的结果不同的是:随探测角由小变大,Bi/Mn 原子数之比也在变大.这表明随探测深度的增加我们测到了更多的 Bi,即 Bi 并非都分布在薄膜的表面上.而在第(1)组样品中,由于 Bi 都“浮”到了表面上所以随探测角由小变大,我们观测到 Bi/Ni 原子数之比是变小的.

而随 Bi 的插入量 x 的增加,我们所观察到的不同样品在相同探测角下测得的 Bi/Mn 原子数之比的值差别也不大,只是随 x 的增加 Bi 含量略有增加.这同样表明 Bi 并未都“浮”到薄膜的表面上,而是部

分地“停留”在了 FeMn 层中且有可能形成了部分 FeMnBi 三元合金,这将影响 FeMn 层的反铁磁性。这一结果则可以很好地解释为什么当自旋阀中 Bi 的插入超过一定量时 H_{ex} 开始下降的现象。

当 Bi 的插入量很大时,样品的 H_{ex} 会很明显地下降。由于 Bi 并未完全浮到样品的表面,它除了溶于 FeMn 层的部分之外可能还有一部分留在了 NiFe/FeMn 的界面处。类似于 Cu 原子对 H_{ex} 的作用,这部分停留在界面处的 Bi 比溶于 FeMn 层的 Bi 对 NiFe/FeMn 之间交换耦合作用的影响也许更大。但 XPS 的探测深度有限,得不到关于界面处的信息。若要进一步证实这一点则需要采用 X 射线技术对有关界面处 Bi 的分布情况进行分析。目前这方面的工作正在进行之中。

3.3. Bi 对 NiFe/FeMn 双层膜交换偏置场的影响

由于 Bi 的插入除了抑制 Cu 在自旋阀钉扎层 NiFe/FeMn 界面的偏析而使自旋阀的 H_{ex} 明显提高以外,还有可能对自旋阀钉扎层的微结构带来其他的影响。这同样可能导致自旋阀的 H_{ex} 的变化。为研究这种可能性,我们制备了如下两个样品:

(a) Ta/NiFe(3.6nm)/FeMn(9nm)。

(b) Ta/Bi(0.6 nm)/NiFe(3.6nm)/FeMn(9nm)。

为了与自旋阀可以相比,NiFe/FeMn 双层膜的厚度选取与自旋阀钉扎层的尺度一样。实验测得样品(a)的 H_{ex} 为 35kA/n($\sim 4400e$),样品(b)的 H_{ex} 为 22.3kA/n($\sim 2800e$)。即插入 0.6 nm Bi 的 NiFe/FeMn 双层膜样品的交换偏置场 H_{ex} 比不插 Bi 的 NiFe/FeMn 双层膜样品的交换偏置场 H_{ex} 要小很多。这一点与在自旋阀中插 Bi 的结果恰好相反。插入 0.6 nm

Bi 的自旋阀的 H_{ex} ($\sim 24kA/m$)比不插 Bi 的自旋阀的 H_{ex} ($\sim 18kA/m$)要大很多。

这种截然相反的结果表明:对于自旋阀钉扎层这一特定尺度的双层膜而言,Bi 的表面活化剂效应造成了微结构、界面粗糙度的变化并且对起钉扎作用的 AFM 层的成分造成了影响。但这些因素综合起来所导致的 NiFe/FeMn 双层膜交换偏置场 H_{ex} 的变化总的来说是负面的,即单纯的 Bi 并不能提高 NiFe/FeMn 双层膜样品的交换偏置场 H_{ex} 。

尽管 Cu,Bi 都对钉扎层的 H_{ex} 产生负面作用,但从上面的实验结果可以看出 Cu 的负面作用更大。这也从另一个侧面说明了自旋阀钉扎层 NiFe/FeMn 界面中 Cu 原子的存在是导致自旋阀 H_{ex} 小于 Ta/NiFe/FeMn 多层膜 H_{ex} 的主要原因。

4. 结 论

将适量的 Bi 插入自旋阀多层膜 Ta/NiFe/Cu/Bi(x)/NiFe/FeMn 中可以显著地提高自旋阀的钉扎场 H_{ex} 。角分辨 XPS 对 Cu,Bi 元素的分布情况的研究表明,Bi 的插入明显抑制了 Cu 原子在自旋阀的制备过程中在钉扎层 NiFe/FeMn 界面的偏聚。进一步的研究表明,Bi 对 NiFe/FeMn 双层的钉扎场的影响是负面的。因此,自旋阀钉扎层 NiFe/FeMn 界面中 Cu 原子的存在是导致自旋阀 H_{ex} 小于 Ta/NiFe/FeMn 多层膜 H_{ex} 的主要原因。这一结果提供了一条改善自旋阀薄膜材料性能的途径,同时有助于深化我们对 AFM/FM 体系交换耦合作用机理的认识。

[1] Meiklejohn W H and Bean C P 1956 *Phys. Rev.* **102** 1423
 [2] Xia G Q *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 200 (in Chinese) [夏国强等 1999 物理学报 **48** 200]
 [3] Dong Z C and Zhao S X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 511 (in Chinese) [董正超 赵树宇 1999 物理学报 **48** 511]
 [4] Fujikata J *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 7210
 [5] Noguees J *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 3186
 [6] Hwang D G, Lee S S and Park C M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2162
 [7] Choe G and Gupta S 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1764
 [8] Uyama H *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1258
 [9] Takano K *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1130

[10] Schulthess T C and Butler W H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4516
 [11] Dieny B, Vspersiou V S and Metin S 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 4774
 [12] Kanai H *et al* 1995 *IEEE. Trans. Magn.* **31** 2612
 [13] Nishioka K, Gangopadhyay S and Fujiwara H 1995 *IEEE. Trans. Magn.* **31** 3949
 [14] Kim Y K, Ha K and Rea L L 1995 *IEEE. Trans. Magn.* **31** 3823
 [15] Yu G H *et al* 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 1245
 [16] Li M H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2230 (in Chinese) [李明华等 2001 物理学报 **50** 2230]
 [17] Egelhoff W F *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 2491
 [18] Egelhoff W F *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 5183
 [19] Atanassova E *et al* 1995 *J. Appl. Surf. Sci.* **84** 193

Influence of Bi on the exchange bias field of spin valve^{*}

Jiang Hong-Wei¹⁾ Li Ming-Hua²⁾ Yu Guang-Hua²⁾ Zhu Feng-Wu²⁾ Zheng Wu¹⁾

¹⁾ (Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

²⁾ (Department of Material Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 24 October 2001; revised manuscript received 15 November 2001)

Abstract

The enhancement of the exchange bias field H_{ex} of Ta/NiFe/Cu/Bi(x)/NiFe/FeMn spin valve multilayers has been observed by the use of Bi inserting layer. The composition and chemical states of Bi and Cu at sample surface were examined by X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that the segregation of Cu atoms to the interface of NiFe/FeMn is depressed by the Bi inserting layer during the fabrication of the spin valve multilayers. We believe that the presence of Cu atoms at the interface of the pinned layer NiFe/FeMn is the main reason to cause the exchange bias field H_{ex} of spin valve Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn to be lower than that of Ta/NiFe/FeMn multilayers.

Keywords : spin valve, exchange bias field, exchange coupling, surfactant

PACC : 7570P, 7590

^{*} Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19890310).