

不连续 Co/SiO₂ 多层膜的结构及其输运性质的研究^{*}

葛世慧 刘春明 寇晓明 姜丽仙 李斌生 李成贤

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2003 年 10 月 20 日收到 2004 年 1 月 18 日收到修改稿)

用射频磁控溅射方法制备了系列 Co/SiO₂ 不连续磁性金属绝缘体多层膜(DMIM). 经研究发现: 对[SiO₂(2.4 nm)C(t)]₀体系, 在 Co 层厚度小于 2.5 nm 时, Co 层由连续变为不连续; Co 层不连续时, 其导电机理为热激发的电子隧穿导电, $\ln R$ 与 $T^{-1/2}$ 接近正比关系; 隧道磁电阻(TMR)在 Co 层厚度为 1.4 nm 时出现极大值 - 3%. DMIM 的性质不仅与磁性金属层厚度密切相关, 而且与绝缘层厚度有密切的关系. 在固定 Co 层厚度为 1.9 nm 的情况下, 研究了 TMR 随 SiO₂ 层厚度的变化关系, 并给出定性的解释. 对[SiO₂(2.4 nm)C(2.0 nm)]₀的样品研究了 TMR 随温度的变化关系, 发现 TMR 随温度的变化有一极大值. 结合 Helman 的理论(Phys. Rev. Lett. 37, 1429(1976)), 认为是颗粒之间存在磁性耦合的结果.

关键词: 不连续磁性金属/绝缘体多层膜, 隧道磁电阻效应

PACC: 7570P, 7340G

1. 引言

不连续磁性金属绝缘体多层膜(DMIM)是由不连续的磁性金属层与绝缘层交替沉积而成的一种新型结构^[1-3]. DMIM 不但具有实际应用价值, 还具有丰富的物理内容. 这种系统同时避免了隧道结和金属绝缘体颗粒膜的缺点. 相对隧道结而言, 其容易制备、耐电压性能好、化学性质和物理性质都很稳定、针孔影响小. 相对金属绝缘体颗粒膜而言, 其饱和场比较低, 因而有较高的磁场灵敏度, 有望适用于中等大小的磁场范围(79600 A m⁻¹)^[4]. 除这些实用上的优点外, DMIM 还有其独特的性质, 如有高的各向异性导电性, 退火对其结构和性能有显著的影响等. 由于上述特点, 所以自 1997 年^[1]首次研究了 DMIM 后, 就引起人们的青睐. 到目前为止, 在 DMIM 系统上已研究了许多有趣的性质, 如超自旋玻璃和超铁磁性^[2]、库仑阻塞效应^[3]、磁光谱^[5]、电荷的弛豫效应^[6]等. 但相对其他系统而言, 有关 DMIM 的研究还比较少, 需要更多和更深入的研究工作. 随着对 DMIM 研究的进一步深入, 会有更多的新现象和性质被发现.

与金属多层膜类似, 磁性金属层厚度、非磁性层厚度以及多层膜的层数与 DMIM 的性质有密切的关系, 从这些关系之中可以获得对 DMIM 更为深入的认识. 目前这方面的报道还很少. 本文主要研究磁性金属层厚度和非磁性绝缘层厚度对 DMIM 结构及输运性质的影响, 从而揭示其内在的物理机理.

2. 实验及结果讨论

我们用多功能磁控溅射系统制备了系列样品. 本底真空优于 5×10^{-5} Pa, 溅射气压为 0.27 Pa. Co 和 SiO₂ 用射频磁控溅射交替地沉积在水冷的玻璃基片上. 电阻用直流四端法测量, 膜的生长速率用台阶测试仪和小角 XRD 测量, 膜厚通过溅射时间控制. 用中角 XRD、原子力显微镜(AFM)研究样品的结构及形貌, 用振动样品磁强计(VSM)、超导量子干涉磁强计(SQUID)测量样品的磁性. 磁电阻的测量采用电流平行膜面(CIP), 磁场(可平行于膜面也可垂直于膜面)垂直于电流. 磁电阻定义为: $MR = \frac{R_H - R_0}{R_0} \times 100\%$, 其中 R_H 是磁场为 H 时的电阻, R_0 是磁场为零时的电阻.

从中角 XRD 和透射电镜的结果可知, Co 为直

^{*} 国家自然科学基金(批准号 59971023)资助的课题.

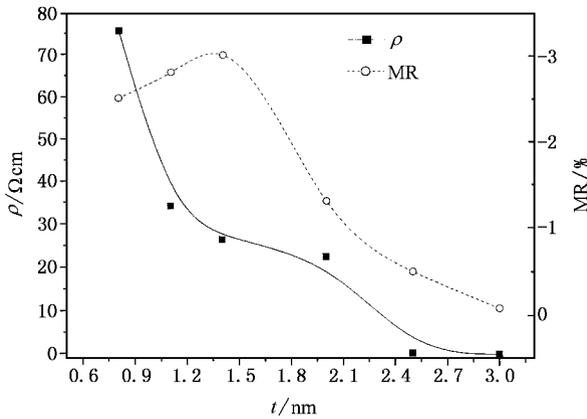


图 1 [SiO₂(2.4 nm) / Co(t)]₂₀系列样品的电阻率和磁电阻随 Co 层厚度的变化关系图 (图中实线代表电阻的变化趋势,虚线代表磁电阻的变化趋势)

径 1—3nm 的小晶粒,而 SiO₂以非晶形态存在.图 1 是 SiO₂(2.4 nm) / Co(t)]₂₀多层膜电阻率和磁电阻随 Co 层厚度的变化关系曲线.在 Co 层厚度大于 2.5 nm 时,电阻率随 Co 层厚度的变化很缓慢,当 Co 层厚度从 2.5 nm 减小时,电阻率急剧增加,这表明在 Co 层厚度约为 2.5 nm 时,Co 层发生了从连续到不连续的转变.这种变化通过电阻率温度系数(TCR)的测量进一步得到了验证.TMR 在 Co 层厚度为 1.4 nm 时取得极大值 -3%.对此可解释为当 Co 层厚度小于 1.4 nm 时,Co 颗粒之间间隔较大,电子隧穿通过绝缘体势垒的概率较小,因而对自旋相关隧穿有贡献的电子数也少,相应的磁电阻较低;当 Co 层厚度等于 1.4 nm 时,Co 颗粒之间间距较小,且分隔良好,有利于电子的自旋相关隧穿,磁电阻值达到极大;当 Co 层厚度大于 1.4 nm 时,Co 颗粒长大,部分 Co 颗粒开始从分离变为连接,其磁性从超顺磁性变为铁磁性,导电机理也从隧穿导电变为金属性导电,对自旋相关隧穿有贡献的电子数减少,进而使磁电阻降低.室温磁电阻与磁场的关系曲线表明,随 Co 层厚度的增加,磁电阻曲线出现磁滞,表明样品从超顺磁性变为铁磁性.[SiO₂(2.4 nm) / Co(1.4 nm)]₂₀样品的室温磁滞回线满足朗之万顺磁理论,其磁电阻曲线满足 MR-m²关系.图 2 是两个典型样品的 TCR 图.当 Co 层厚度不连续时,TCR 为负,导电机理为热激发的隧穿导电,如图 2(a)所示,插图表示该样品的 lnR-T^{-1/2}关系.虽然 DMIM 的结构不同于金属绝缘体颗粒膜,但 lnR 与 T^{-1/2}仍然接近于线性关系.随 Co 层厚度的增加,部分 Co 颗粒从分离变为相

连,这时热激发隧穿导电和金属性导电并存,两种机理的竞争表现为 TCR 出现一极小值,如图 2(b)所示.在低于 257 K 时,TCR 为负,热激发的隧穿导电占优,高于 257 K 时,TCR 为正,金属性导电占优.对所有样品在液氮温度测量伏安特性曲线,在所施加的电压下(0—6V)均为线性,电导呈欧姆特性.图 3 是系列样品[SiO₂(2.4 nm) / Co(t)]₂₀的小角 XRD 图.从图中可以看出,即使 Co 层厚度为 1.4 nm 时,多层膜也具有周期结构.随着 Co 层厚度的增加,衍射峰的强度增强,级数增加,这表明 Co 层厚度的增加使界面变得平整,界面粗糙度下降,周期结构更加明显.

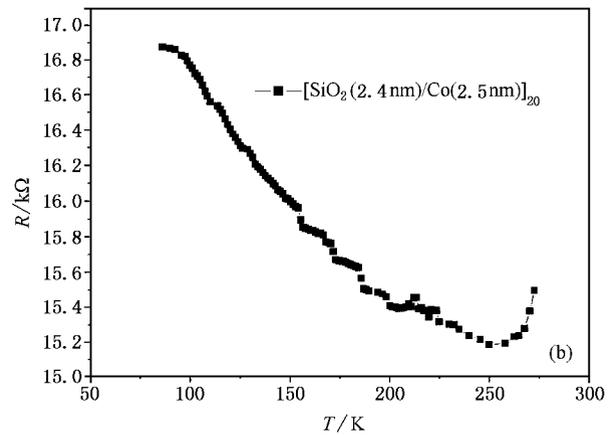
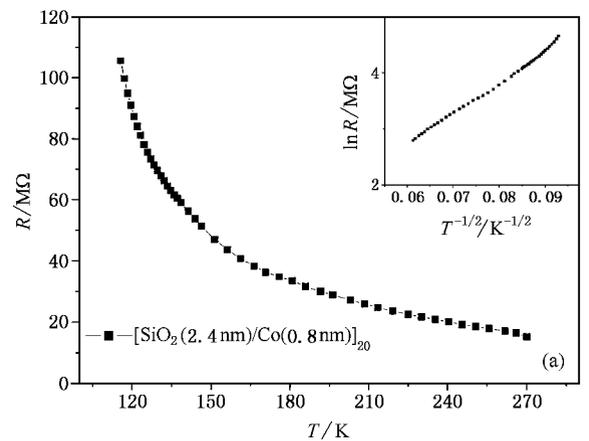


图 2 (a) [SiO₂(2.4 nm) / Co(0.8 nm)]₂₀的电阻温度关系,插图表示电阻对数 lnR 与温度 T^{-1/2}的关系; (b) [SiO₂(2.4 nm) / Co(2.5 nm)]₂₀的电阻温度关系,电阻在 257 K 附近出现极小值,电阻温度系数在小于 257 K 时为负,大于 257 K 时为正

不连续多层膜中,磁电阻的测量可以采用电流平行于膜面(CIP)和电流垂直于膜面(CPP)两种方法.一般认为,这两种方法所反应的导电机理有所不同,当电流平行于膜面时,电子的隧穿主要在层内颗

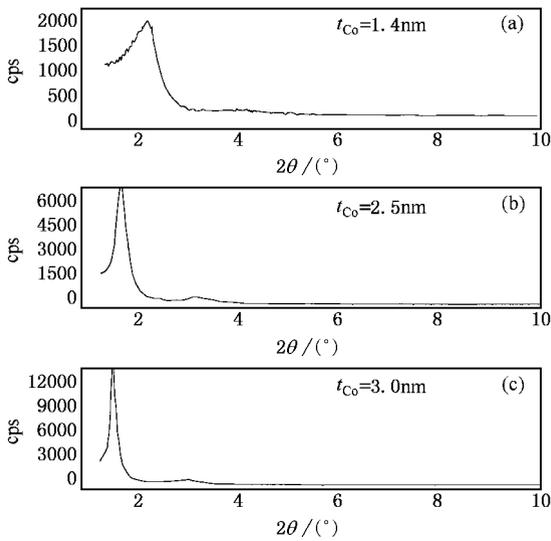


图3 [SiO₂(2.4 nm)Co(*t*)]₅₀系列样品的小角 XRD 图

粒间进行;当电流垂直于膜面时,电子的隧穿主要在相邻层之间进行.然而,文献[7]已证明,纯粹的 CIP 和 CPP 导电只有在两种情况下的电阻相差很大时才存在,当电阻相差不大时,则既有 CIP 导电,也有 CPP 导电.因此,绝缘层厚度的变化可以影响 CIP 方法下所测的电阻率和磁电阻.当绝缘层很厚时,导电只在一层内进行;当绝缘层厚度减小到某一值后,则层间和层内导电共存.图4表示了 CIP 机理下所测磁电阻和电阻率随绝缘层厚度的变化关系.小角 XRD 显示,随 SiO₂ 层厚度的增加,衍射峰增强,衍射峰增多,表明界面变得平整,周期结构变得明显,即使对 SiO₂ 为 1.0 nm 的样品,也具有周期结构.图4表明,当 SiO₂ 层厚度从 1.0 nm 增加到 2.8 nm 时,电阻率随 SiO₂ 层厚度的增加而增加(除在 SiO₂ 厚度等于 2.8 nm 时略有下降),而磁电阻的变化有两个不同的特征,即当 SiO₂ 层厚度从 1.0 nm 增加到 1.7 nm 时,磁电阻随 SiO₂ 层厚度的增加显著上升,而当 SiO₂ 层厚度从 1.7 nm 增加到 2.8 nm 时,磁电阻只有小幅度的起伏变化.此外,在 SiO₂ 厚度大于 2.8 nm 时,电阻率大到我们的系统无法测量(最大可测电阻率为 800 Ω·cm).上述现象可解释为,在绝缘层厚度相当小时,针孔的作用比较明显,使磁电阻和电阻率都较小,随绝缘层厚度的增加,针孔作用减弱,磁电阻和电阻率上升,随着绝缘层厚度的进一步增加,相邻层之间的隧穿变得越来越难,即电子通过隧穿进入相邻各层的概率越来越小,但界面随绝缘层厚度的增加变得更加平整,使同一层内的金属颗粒之间的

隧穿变得容易,由于这种相互的竞争作用,使磁电阻虽小幅度起伏变化.当绝缘层厚度大于 2.8 nm 时,由于大多数层间的导电被禁止,因此电阻率大到我们的系统无法测量.另外,磁电阻还受到相邻层之间和层内颗粒之间磁性耦合^[3,8]的影响,这方面需要更进一步的工作.

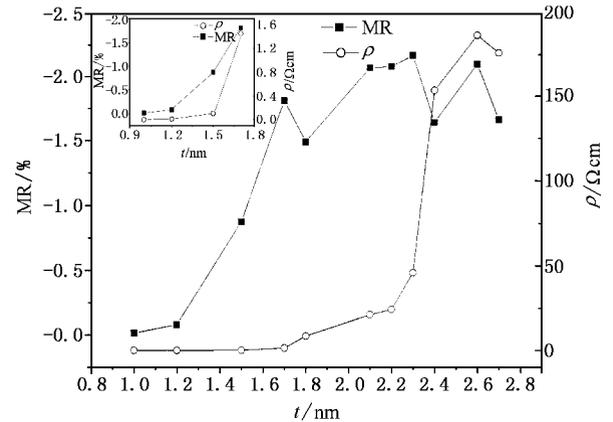


图4 [SiO₂(*t*)Co(1.9 nm)]₅系列样品磁电阻和电阻率与 SiO₂ 厚度的关系.插图是电阻率和磁电阻随 SiO₂ 层从 1.0 nm 增加到 1.7 nm 时的细节

文献[3]根据 CPP 机理下所测磁电阻曲线与磁滞回线的关系,指出 DMIM 系统中颗粒之间存在有磁性耦合.我们认为,如果颗粒之间存在磁性耦合,必然会影响到磁电阻随温度的变化关系.相应的,如果磁电阻与温度表现出某一特征的关系,则可以从另一个侧面证实颗粒之间存在的磁性耦合.根据 Helmar^[9]的理论,颗粒膜中的磁电阻可表示为

$$MR = - (JP/4kT) [m^2(H, T) - m^2(0, T)] \quad (1)$$

$$MR = - (JP/4kT) L^2(\mu H/kT) \quad (2)$$

(1) 式表示耦合颗粒之间隧穿的磁电阻,其中

$$m^2(H, T) = L^2(\alpha),$$

$$L(\alpha) = \coth \alpha - 1/\alpha, \quad (3)$$

$$\alpha = \mu H/kT + \chi(T_m/T)L(\alpha),$$

J 是交换耦合常数, P 是自旋极化率, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, H 为磁场, $L(\alpha)$ 是朗之万函数, μ 为颗粒磁矩, T_m 为超顺-磁铁磁转变温度.(2) 式表示超顺磁颗粒之间隧穿的磁电阻.(1) 式所表示的磁电阻先随温度的下降而增加,在某一温度达到极大值,后随温度的下降而减小.(2) 式所表示的磁电阻随温度的下降而增加,在低温区急剧增加.由于颗粒尺寸存在较宽的分布,实际的磁电阻来自这两种隧穿机理的贡献,磁电阻与温度的关系决定于这

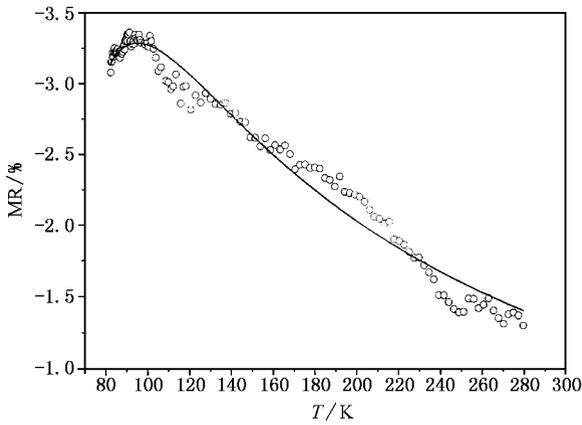


图5 $[\text{SiO}_2(2.4 \text{ nm})/\text{Co}(2.0 \text{ nm})]_0$ 样品磁电阻与温度的关系曲线. 实线是用 Helman 理论拟合的结果

两种隧穿机理的共同作用. 由 Helman 的理论可知, 如果颗粒之间存在有磁性耦合, 则磁电阻随温度的变化会出现一极大值. 我们测量了 $[\text{SiO}_2(2.4 \text{ nm})/\text{Co}(2.0 \text{ nm})]_0$ 磁电阻与温度的关系曲线, 如图 5 所示, 磁电阻在 90 K 附近出现一极大值, 这表明颗粒之间存在有磁性耦合. 在所测量的温度范围 (2) 式表示的磁电阻随温度的变化将不明显^[9], 因此用 (1) 式对

实验值进行了拟合, 如图 5 实线所示, 结果与实验值基本符合, 通过拟合求出磁性耦合常数 J 的大小为 $9.8 \times 10^{-20} \text{ J}$, 其中 Co 的自旋极化率 P 取为 0.3. 同颗粒膜^[9]相比, 耦合强度大了约三个数量级, 这种耦合使得磁化到饱和时的磁场比较低.

3. 结 论

通过对 $[\text{SiO}_2(2.4 \text{ nm})/\text{Co}(t)]_0$ 多层膜的系统研究, 发现 Co 层在厚度小于 2.5 nm 时从连续变为不连续, 即使 Co 层为 1.4 nm 时, Co/SiO_2 多层膜仍具有较好的周期结构. 在 Co 层不连续时, 电阻温度系数为负, 表现出热激发的隧穿导电机理, 电阻的对数与 $T^{-1/2}$ 接近正比关系. TMR 不但依赖于 Co 层的厚度, 还与绝缘层的厚度密切相关, 我们研究了 DMIM 系统中绝缘层厚度对 TMR 和电阻率的影响, 并给出可能的解释. 从对磁电阻温度关系的研究中, 发现磁电阻随温度的变化出现一极大值, 从另一个方面证实 DMIM 系统中颗粒之间存在磁性耦合, 这一现象的发现有助于对 DMIM 传输性质的认识. 我们拟在将来采用核磁共振技术作进一步的研究.

- [1] Sankar S, Diény B and Berkowitz A E 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 5512
 [2] Kleemann W, Petravic O and Binek C 2001 *Phys. Rev.* **B63** 134423
 [3] Diény B, Sankar S, McCartney M R, Smith D J, Bayle-Grillemaul P and Berkowitz A E 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **185** 283
 [4] Kakazei G N et al 2000 *J. Appl. Phys.* **90** 4044

- [5] Gan' shina E, Granovsky A, Diény B and Kumaritova M 2001 *Phys. B* **299** 260
 [6] Kakazei G N et al 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6328
 [7] Ernult F, Giacomoni L, Marty A, Diény B, Vedyayev A and Ryzhanova N 2002 *Eur. Phys. J. B* **25** 177
 [8] Gieraltowski J and Tannous C 2002 *IEEE. Trans. Magn.* **38** 2679
 [9] Helman J S and Abelest B 1976 *Phys. Rev. Lett.* **37** 1429

Study on the structure and transport properties of discontinuous Co/SiO₂ multilayers *

Ge Shi-Hui Liu Chun-Ming Kou Xiao-Ming Jiang Li-Xian Li Bin-Sheng Li Cheng-Xian
(Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)
(Received 20 October 2003 ; revised manuscript received 18 January 2004)

Abstract

A series of discontinuous magnetic metal/insulator multilayers (DMIM) of Co/SiO₂ is fabricated using radio-frequency magnetron sputtering technique. For [SiO₂(2.4 nm) / Co (t)]₀, it is found that Co layer changes from continuous to discontinuous for its thickness smaller than 2.5 nm ; the logarithmic resistivity $\ln(\rho)$ is nearly proportional to $T^{-1/2}$ when the Co layer is discontinuous , indicating a thermal excitation tunneling mechanism. The tunneling magnetoresistance (TMR) has a maximum value of - 3% when the thickness of the Co layer is 1.4 nm. The property of DMIM not only depends strongly on the thickness of magnetic metal , but also the thickness of the insulator. The relationship between the TMR ratio and the thickness of SiO₂ is investigated taking the Co layer thickness at a constant value of 1.9 nm , and we give a qualitative explanation to it. The dependence of TMR of [SiO₂(2.4 nm) / Co(2.0 nm)]₀ on temperature is studied , and it is found that the TMR as a function of temperature , has a maximum value which originates from the magnetic coupling among the magnetic granules , taking into account the theory of Helman [*Phys. Rev. Lett.* , **37** , 1429 (1976)].

Keywords : discontinuous magnetic metal/insulator multilayers , tunneling magnetoresistance effect

PACC : 7570P , 7340G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59971023).