

Co 基磁性隧道结势垒结构的电子全息研究^{*}

张 1) 朱 涛¹⁾ 冯玉清¹⁾ 张 泽¹⁾²⁾

1) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

2) 北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100022)

(2005 年 4 月 15 日收到, 2005 年 6 月 28 日收到修改稿)

利用高分辨电子显微术和电子全息方法研究了 Co 基磁性隧道结退火热处理前后的微观结构及相应势垒层结构的变化. 研究表明, 退火处理可以明显地改善势垒层和顶电极、底电极之间的界面质量, 改进势垒层本身的结构. 这与该磁性隧道结经过 280 °C 退火处理后, 隧道磁电阻值大大增加是一致的.

关键词: 磁性隧道结, 隧道磁电阻, 高分辨电子显微学, 电子全息

PACC: 7340G, 7340R, 6116D, 4240

1. 引 言

电子全息术是 Gabor^[1] 在 1948 年提出的, 它最初的应用是克服球差对电子显微镜极限分辨率的影响. 随着电子显微方法的不断发展, 电子全息术由于它所具有的独特优势而受到重视. 通常人们通过实验得到的电子显微像, 无论是衍射衬度像还是高分辨原子像, 只是电子波函数的强度, 无法直接获得其波函数相位的信息, 因此也就无法获得电子波在晶体周期性势场中传播的完整结构信息. 而电子全息显微术可以同时提供电子波的振幅和相位信息, 从而使这种先进的显微分析方法在磁场和电场分布等与相位密切相关的研究上获得广泛应用^[2]. 目前, 电子全息术已经应用在测量半导体多层薄膜结构器件的内电场分布^[3]、磁性材料内部的磁畴分布等方面^[4,5].

磁性隧道结由于其在磁存储方面广阔的应用前景而受到普遍的关注并引起大量研究^[6-14]. 目前, 大部分磁性隧道结的氧化势垒层都是采用非晶态 Al₂O₃, 即先在铁磁性金属底电极上制备一层金属 Al 薄膜, 然后使之在氧气中自然氧化, 或采用氧等离子气氛氧化等方法制备. 已有研究发现, 由此条件制备的隧道结经过 250—300 °C 退火处理后, 样品的隧道磁电阻(tunneling magnetoresistance, TMR) 都有明显的提高. 但退火温度进一步提高后, TMR 却急剧

下降^[9,14]. 显然, 磁性隧道结的 TMR 性能与退火温度相关, 从而与相应的显微结构变化也密切相关. 因此, 磁性隧道结显微结构随退火温度变化的研究, 就成为深入了解此类自旋相关材料和器件物理性能与显微结构间关系的重要课题. 由于电子全息术可以用来分析材料内部平均内电势的变化, 已经成为分析磁性隧道结微观结构的有力手段^[15,16]. 本文利用电子全息术和高分辨电子显微方法系统地研究了 Co 基磁性隧道结(Co/AIO_x/Co) 退火热处理前后的微观结构变化, 并分析了它们对磁性隧道结的 TMR 性能的影响.

2. 实验方法

实验所用的磁性多层膜样品采用 ULVAC TMR R&D 型超高真空三室磁控溅射仪在 Si/SiO₂ 衬底上溅射制得. 本底真空度低于 3×10^{-7} Pa, 衬底温度为室温. 用于高分辨和电子全息研究的磁性隧道结样品结构为: Si/SiO₂/Ta(5)/Ni₇₉Fe₂₁(5)/Ir₂₂Mn₇₈(12)/Co(6)A(1.3)/Co(6)/Ta(5), 括号内厚度单位为 nm. 势垒层的制备工艺为先在厚度为 6 nm 的 Co 层上沉积 1.3 nm 厚度的金属 Al, 然后经 Ar/O₂ 混合气体等离子体氧化 60—150 s. 退火过程采用在真空中退火热处理方式, 退火时真空度小于 5×10^{-5} Pa, 所加磁场为 8×10^4 A/m, 退火时间为 1 h. 样品结构中 Ta 缓冲层上厚度为 5 nm 的 NiFe 作为减少点阵失配应力

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19890310, 50171078, 50471054) 和国家重点基础研究发展规划(批准号: 2002CB613500) 资助的课题.

的过渡层,其上 12 nm 厚度的 IrMn 反铁磁层用来钉扎厚度为 6 nm 的 Co 铁磁层(底电极),另一侧与氧化势垒层 AlO_x 相邻的 Co 层(顶电极)之上也生长了一层 Ta 作为保护层. 高分辨像和电子全息研究的薄膜样品是用标准的截面样品方法制备,最后用 Ar 离子减薄而成. 高分辨实验在 JEM-2010F 型透射电子显微镜上进行,电子全息研究在 Philips CM-200 型透射电子显微镜上完成,该电子显微镜在选区光阑的位置安装了一个静电双棱镜,并配备了 Gatan794 型电荷耦合器件. 全息观测中在双棱镜上施加 120—130 V 的电压. 全息图采用增加了 Holoworks 插件的 Digital Micrographs 软件进行重构.

3. 结果和讨论

图 1 为 $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 磁性隧道结样品的 TMR 随退火温度 T_c 的变化曲线. 由图 1 可见,经 200 °C 退火处理后,该磁性隧道结的 TMR 值开始有较大上升. 在退火温度为 280 °C 时 TMR 达到最大值 32%. 值得注意的是,退火温度为 320 °C 时, TMR 下降到 18%, 随退火温度的进一步升高, TMR 值迅速降低.

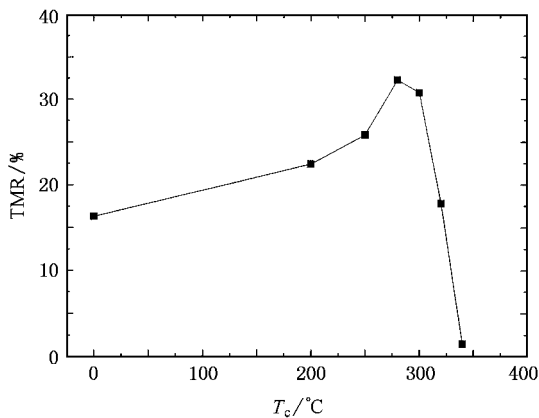


图 1 $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 磁性隧道结 TMR 随退火温度 T_c 的变化曲线

图 2 为 280 °C 退火热处理后 $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 磁性隧道结样品的低倍明场衍衬像. 从图 2 可以看出,构成磁性隧道结的 Ta, FeNi, IrMn, Co, AlO_x , Co, Ta 诸层都清晰可见,并且相互可以清楚地区分开. 这主要是由于各层材料对电子的散射因子不同导致的. 特别是构成此磁性隧道结关键的 AlO_x 氧化势垒层连续而清晰. 这表明经过 280 °C 退火热处理后,磁性隧道结的多层膜基本结构没有发生变化,甚至经过 340 °C 退火热处理后,磁性隧道结的基本结构依然

没有发生可观察到的变化(此处因篇幅所限未给出图). 但是,从图 1 所示的磁性隧道结 TMR 值随退火温度的变化关系可以看出,340 °C 退火热处理后,磁性隧道结的 TMR 值已经相当低了.

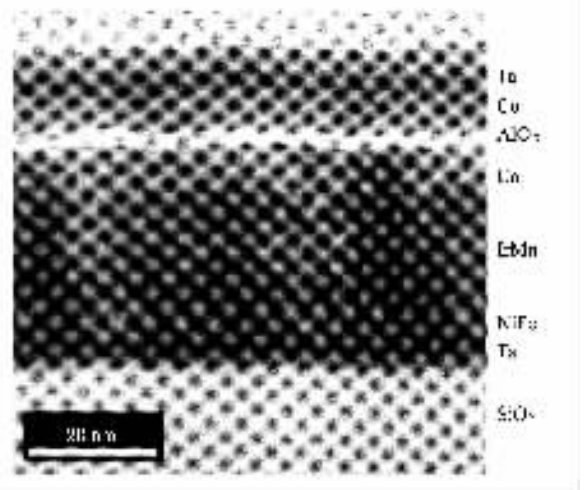


图 2 280 °C 退火热处理后 $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 磁性隧道结的低倍明场衍衬像

为解释如上所述的 TMR 变化规律,利用电子全息方法和高分辨电子显微术研究了 $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 磁性隧道结在制备态(未退火)以及 280 °C 退火热处理后的微观结构变化. 图 3(a)和(b)分别给出了制备态和 280 °C 退火后磁性隧道结样品的高分辨照片,覆盖层 Ta、顶电极 Co 层、氧化势垒层 AlO_x 、底电极 Co 层以及反铁磁层 IrMn 都已用文字标出. 从图 3 可以看出,氧化势垒层 AlO_x 为非晶态,底电极 Co 层呈现完好的织构组织,而顶电极 Co 层则为多晶. 为了研究底电极的织构类型,我们对图 3(b)中的 I 区进行了如图 3(c)所示的高分辨显微分析. 通过高分辨像测量可知,底电极 Co 层的原子面间距为 0.21 nm,这对应于面心立方结构 Co 的(111)面间距. 因此底电极 Co 层为面心立方结构,并具有完好的(111)织构. 通常的磁性隧道结样品采用的是以 Si 片为衬底,而 Si 片上一般都有一层非晶态的 SiO_2 ,因此底电极 Co 层织构的产生与薄膜生长模式直接相关,底电极呈接近外延(nearly layer by layer)的方式生长,而位于非晶势垒层之上的顶电极则呈三维岛状生长,这与我们以前在 NiFe 基磁性隧道结的高分辨电镜观察结果相一致^[15].

需要指出的是,高分辨显微结构研究虽然能给出直观、清晰的微结构图像,但是对于非晶态的势垒层却得不到太多的结构信息,因此我们采用电子全息方法来研究磁性隧道结中氧化势垒层的质量及其

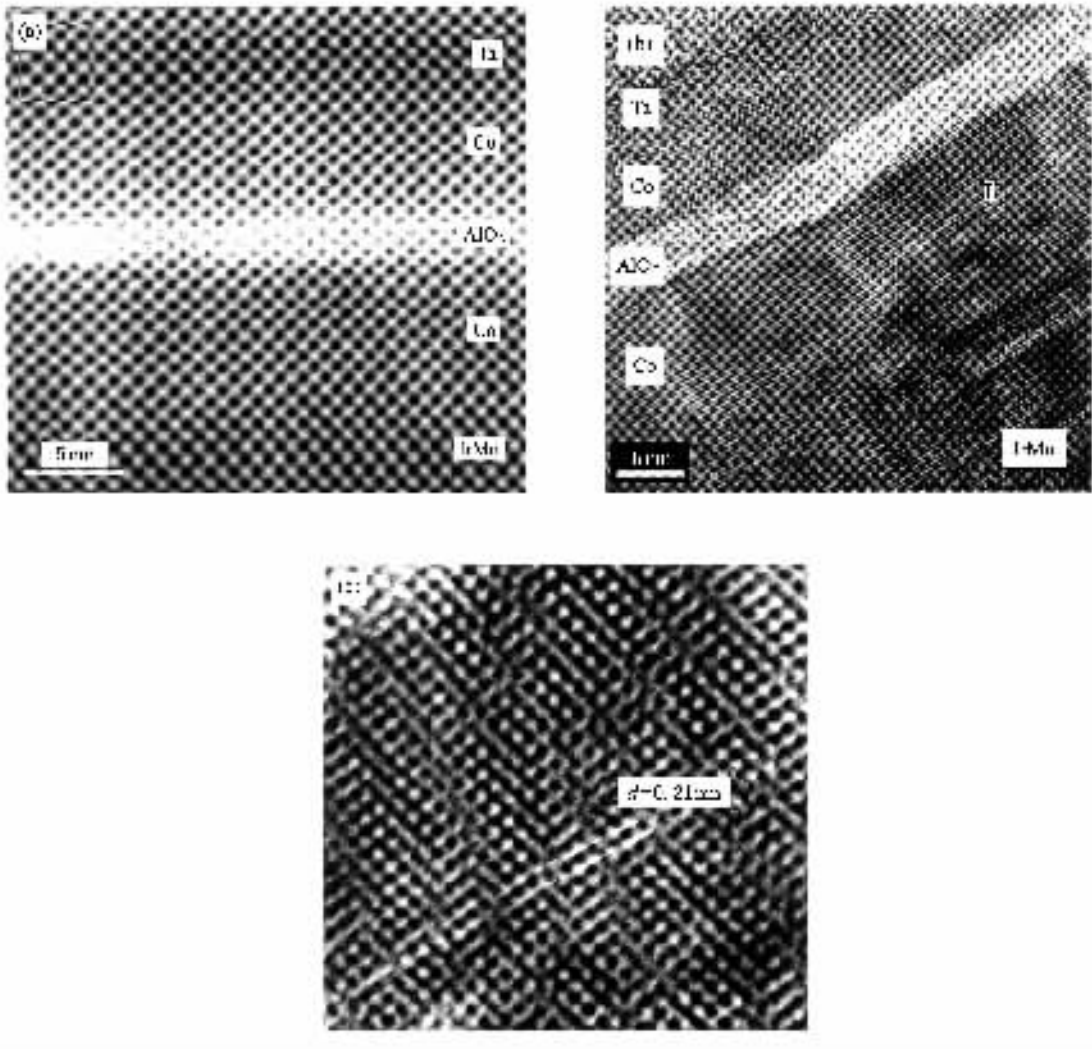


图 3 Co/AlO_x/Co 磁性隧道结的高分辨照片 (a)制备态 (b)280 °C退火 1 h (c)为(b)图中 I 区的高倍像

与铁磁电极的界面质量。从我们以前的工作可知，透射电子显微镜样品的局部厚度变化以及样品内部感生磁场对相位变化的影响，在本实验条件下都可以忽略^[15,16]。利用电子全息方法，我们通过重构得到了制备态以及 280 °C 退火后磁性隧道结样品的相位变化图，分别如图 4 (a) 和 (b) 所示，其中的明亮窄带对应着 AlO_x 氧化势垒层。如果在相位变化图中沿着垂直于多层膜结构的方向对磁性隧道结中的 Co/AlO_x/Co 三层结构进行线扫描，就可以得到相应的平均相位曲线，该曲线反映了 Co/AlO_x/Co 区域的平均内势变化。

对图 4 进行分析后，我们得到了制备态以及 280 °C 退火后磁性隧道结样品的平均相位变化曲线，分别示于图 5 (a) 和 (b)，图中纵坐标 P_s 表示相位变化，横坐标 X_s 表示扫描位置。从图 5 (a) 中可以

看出，制备态下氧化势垒层与顶电极、底电极之间的界面附近的相位曲线都比较倾斜。这表明在 110 s 的氧化时间条件下，制备态中磁性隧道结的顶电极、底电极都被略微氧化了，这一点也可以从氧化势垒层的宽度测量得到证实。这里我们定义平均相位曲线中对应氧化势垒层曲线的半高宽为势垒层的厚度。从图 5 (a) 中我们可以测量得到制备态下氧化势垒层宽度为 2.3 nm，而势垒高度（用相位差表示^[15,16]）为 1.2 rad。考虑到金属薄膜氧化前后的厚度变化与相应的膨胀系数有关，文献报道金属 Al 薄膜完全氧化成 Al₂O₃ 薄膜后的厚度膨胀系数为 4/3^[13]，因此对于原始金属 Al 层厚度为 1.3 nm 的 Al 完全理想氧化后势垒层宽度应为 1.8 nm。显然，这小于我们测得的 2.3 nm。因此可以判断，制备态中磁性隧道结的顶电极、底电极都存在轻微氧化。

图 5 (b) 为 280 °C 退火后隧性道结样品的平均相

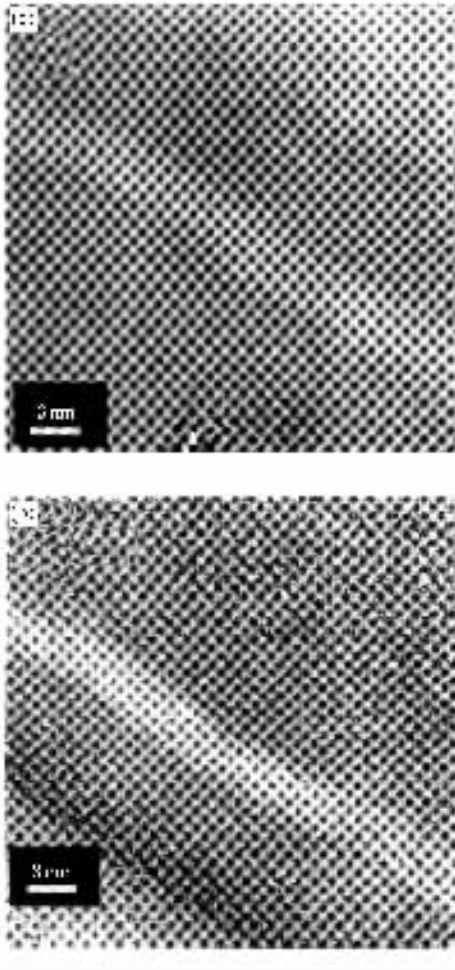


图4 重构得到的 $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 磁性隧道结的相位分布 (a) 制备态 (b) $280\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 1 h

位曲线,与图 5(a) 相比较,我们可以清楚地看到,退火后样品的界面质量得到了明显的改善.测量得到氧化势垒层宽度为 2.0 nm ,表明已经很接近理想氧化时的势垒宽度,显示一部分被氧化的铁磁电极经退火处理后又重新还原成为金属.同时,势垒高度为 1.4 rad ,高于制备态的 1.2 rad ,说明退火后势垒层中的氧得以重新分布,不仅使得势垒层质量得到明显改善,也使势垒层与上下电极间的界面得到了改善,这些都有利于 TMR 值的增加.这些试验结果为 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后磁性隧道结的 TMR 值显著增大提供了直接证据.此外,通过隧道结附近势场变化分析可知,图 5 中平均相位曲线的不对称性是由于顶电极、底电极的生长模式不同造成的.顶电极由于是三维岛状生长,存在较多晶界.溅射沉积顶电极薄膜过程中,已氧化 AlO_x 隧道层中少量多余的氧,将会沿着晶界处向铁磁电极扩散而导致顶电极被轻微氧化,从而使图 5 中顶电极一侧的相位曲线坡度较

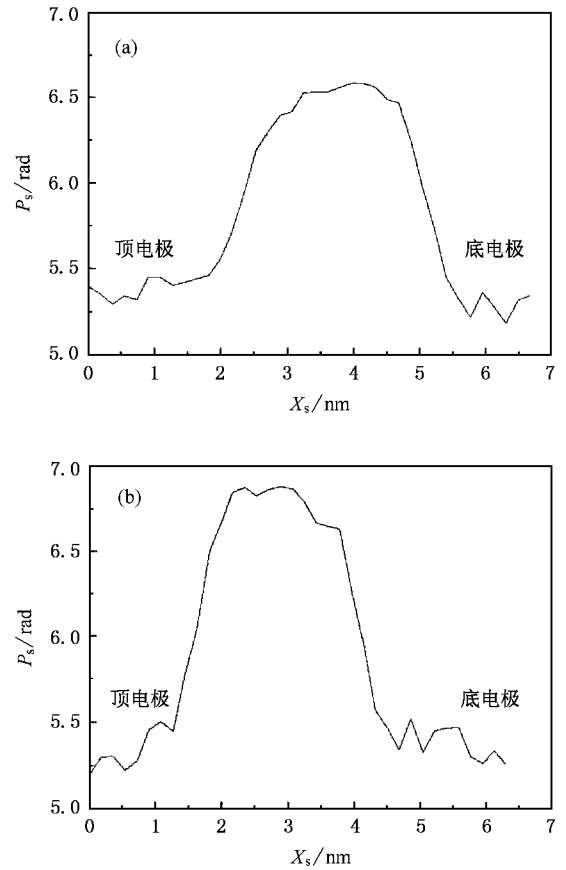


图5 线扫描得到的 $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 磁性隧道结的平均相位曲线 (a) 制备态 (b) $280\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 1 h

缓.我们以前的实验结果也已经证实了这一点^[15].

通过对上述退火温度处理前后的势垒层结构的分析,我们可以给出 AlO_x 势垒层结构随退火温度变化的简单模型.制备态下的金属 Al 与磁性金属界面上因界面的起伏等原因,存在一种 Al 和磁性金属(如 Fe, Co)的混合薄层,如果在其附近有大量的氧存在,一些氧原子就会扩散进入与 AlO_x 相邻的磁性电极,从而造成界面附近部分的 Co 发生氧化.这种氧化可降低磁性电极的自旋极化率,使得磁性隧道结的 TMR 值较低.而且制备态的势垒层由于本身的氧分布不均匀以及可能存在的缺陷等原因,导致其质量并不理想,但经过退火后磁性隧道结氧化物势垒中氧分布的不均匀性会得到改善.因为 Al 氧化物的熵值较大,在退火过程中 Al 原子更容易获得 Co 氧化物所释放出来的氧,从而使部分氧化了的铁磁电极又被还原为金属,即在退火过程中一些氧原子会返回到 AlO_x 势垒中.因此,其他研究小组推测,退火处理降低了氧化物势垒层和磁性电极界面处的铁磁金属氧化物的含量,这意味着将有利于

TMR 值的升高^[17,18]. 我们通过电子全息的实验结果, 对这一模型提供了非常直观的证据.

4. 结 论

利用电子全息方法和高分辨电子显微术研究了 Co 基磁性隧道结退火前后的微观结构变化. 高分

辨结果表明, 在 SiO₂ 上生长的 Co 基磁性隧道结的底电极 Co 层为面心立方结构, 并且具有良好的 (111) 结构. 对 280 °C 退火后磁性隧道结样品的电子全息研究结果表明, 退火处理可以有效地改善氧化势垒层和顶电极、底电极之间的界面及其势垒层本身的质量, 这与经过 280 °C 退火后 Co/AlO_x/Co 磁性隧道结的 TMR 值显著增大是一致的.

-
- [1] Gabor D 1948 *Nature* **161** 777
- [2] Voelkl E, Allard L, Joy D 1999 *Introduction to Electron Holography* (New York: Plenum) p50
- [3] Midgley P A 2001 *Micron* . **32** 167
- [4] McCartney M R, Zhu Y M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1380
- [5] Zhang X, Joy D C, Zhang Y *et al* 1993 *Ultramicroscopy* **51** 21
- [6] Moodera J S, Kinder L R, Wong T M *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3273
- [7] Miyazaki T, Tezuka N 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **139** L231
- [8] Du J, Chen J, Wu X S *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S232 (in Chinese)[杜 军、陈 景、吴小山等 1999 物理学报 **48** S232]
- [9] Kottler V, Gillies M F, Kuiper A E T 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3301
- [10] Zhu T, Xiang X, Shen F *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 094423
- [11] Zhu T, Zhan W S, Shen F *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 665
- [12] Feng Y Q, H L N, Zhu T *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4340 (in Chinese)[冯玉清、侯丽娜、朱 涛等 2005 物理学报 **54** 4340]
- [13] Landry G, Dong Y, Du J *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 501
- [14] Cardoso S, Freitas P P, de Jesus C *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 610
- [15] Shen F, Zhu T, Xiang X *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5482
- [16] Shen F, Zhu T, Xiang X *et al* 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 1515
- [17] Sousa R, Sun J J, Soares V 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3288
- [18] Tehrani S, Slaughter J M, Chen F 1999 *IEEE Trans. Magn.* **35** 2814

Electron holography investigation on the barrier structures of Co based magnetic tunnel junctions^{*}

Zhang Zhe¹⁾ Zhu Tao¹⁾ Feng Yu-Qing¹⁾ Zhang Ze^{1,2)}

¹⁾ *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

²⁾ *Institute of Microstructure and Property of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*

(Received 15 April 2005; revised manuscript received 28 June 2005)

Abstract

The barrier potential profiles and microstructure of Co based magnetic tunnel junctions (MTJs) annealed up to 340 °C have been studied by electron holography (EH) and high resolution electron microscopy. The EH results reveal that the annealing process can well improve the quality of interfaces between barrier and ferromagnetic electrodes, and of AlO_x barrier itself, which are responsible for the improvement of tunneling magnetoresistance in MTJs after anneal at 280 °C.

Keywords : magnetic tunnel junctions, tunneling magnetoresistance, high-resolution electron microscopy, electron holography

PACC : 7340G, 7340R, 6116D, 4240

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 19890310, 50171078, 50471054) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613500).