

引入纳米氧化层的 CoFe/Pd 双层膜结构中增强的垂直磁各向异性研究*

竺云[†] 韩娜

(天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300387)

(2011年12月11日收到; 2012年1月14日收到修改稿)

制备了 CoFe/Pd 双层结构的界面处或 CoFe 层内部引入纳米氧化层后的系列薄膜. 研究结果显示, 引入纳米氧化层后, 可以使薄膜的磁各向异性在退火后从面内转到垂直膜面方向. 并且对于在 CoFe 层内部引入纳米氧化层的这类样品, 其强烈的垂直磁性可以在相当宽的有效磁性层厚度范围内 (1.2—2 nm) 维持. 在保持垂直磁性的前提下, 这种特殊的双层膜结构中 CoFe 磁性层厚度比常规 CoFe/Pd 多层膜中的 CoFe 层厚度至少多出 1.4 nm. 本文的研究有助于制备出具有较高热稳定性的垂直磁性器件电极.

关键词: 纳米氧化层, 垂直磁各向异性, 双层膜结构

PACS: 75.70.-i, 81.15.Cd

1 引言

目前, 由电流诱导磁化翻转 (current-induced magnetization switching, CIMS) 的自旋转移矩 (spin transfer torque, STT) 垂直磁各向异性 (perpendicular magnetic anisotropy, PMA) 器件 (如垂直自旋阀、垂直磁隧道结等) 引起了人们极大的兴趣^[1,2]. 与易轴在面内的器件相比, 基于 PMA 的器件更适应于高密度和低能耗的需求, 除了可以改善器件尺寸减小引起的磁化矢量卷曲 (curling) 效应外, 垂直磁性薄膜还具有较强的磁各向异性, 因此可以得到更好的热稳定性. 目前对于 STT 的 PMA 器件的研究焦点是关键性能的提升, 如高的磁电阻 (GMR 或者 TMR), 高的热稳定性和相对较低的临界电流密度 J_c 等. Mangin 等^[3] 从自旋模型中推导出 $J_c = \frac{2e}{\hbar} \frac{\alpha}{g(\theta)} K_{\text{eff}} t$, 其中 e 为基本电荷电量, \hbar 为普朗克常数, $g(\theta)$ 是自旋极化的函数, 此函数与自由层和参考层的磁化强度夹角 θ 有关, α 为磁阻尼系数, K_{eff} 是磁有效各向异性性能密度, t 为磁性层

厚度^[3]. 由此可见, 为了使器件的综合性能提升并实用化, 对具有高自旋极化率、低磁阻尼系数、合适的 PMA 和合适磁性层厚度的垂直磁性薄膜的研究成为了重中之重.

传统的垂直磁性薄膜包括 Co/Pt, Co/Pd, Co/Ni 等多层膜结构^[4]; TbFeCo, GdFeCo 稀土-过渡族金属无定形膜^[5]; (001) 取向 L1₀ 有序相结构的 FePt 和 CoPt 薄膜^[6] 等. 但是这些传统的垂直磁性薄膜或多或少总是存在不足. 实际上, 虽然多层膜结构易于控制饱和磁化强度 M_s 和各向异性场 H_k , 从而降低临界开关电流 I_c 和更容易实现垂直磁各向异性, 但是 Co 系多层膜中, 磁性层厚度一般不能超过 0.6 nm, 超薄的厚度会大大降低有效自旋极化并影响磁电阻效应. 此外, 多层膜结构制备复杂, 而且在后续退火过程中由于界面扩散会造成多层膜结构的毁坏. TbFeCo, GdFeCo 稀土-过渡族金属非晶薄膜的磁阻尼系数较高, 容易氧化, 并且这种稀土合金薄膜的垂直磁性会由于升温退火而被破坏. 至于 (001) 取向的 L1₀ 有序相 (Fe,Co)Pt 薄膜, 其制备工艺过于复杂苛刻, 且磁阻尼系数较大. 因此, 对传

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51001081)、天津市高等学校科技发展计划 (批准号: 20081101) 和天津师范大学引进人才基金 (批准号: 5RL075) 资助的课题.

[†] E-mail: wdxzy@mail.tjnu.edu.cn

统的垂直磁性薄膜进行改进和性能优化成为目前的研究热点.

Lv 等^[7]曾在 Co/Pt 多层膜的 Co 层内部引入纳米氧化结构,使厚度达 1.5 nm 的 Co 层样品经高温退火后转变成垂直磁性.本文在他们研究的基础上制备了一种基于 CoFe/Pd 双层结构的磁性薄膜.我们考虑在界面处或者 CoFe 层中引入纳米氧化层,一方面,希望引入的纳米氧化层可以大大增强薄膜的 PMA,从而在简单的双层结构中实现垂直磁性薄膜;另一方面是因为 CoFe 比 Co 具有更高的自旋极化率和更小的磁弹各向异性^[8];此外,由于在过渡族金属掺杂导致的磁阻尼系数增大的研究中, Pd 引起的效果远小于 Pt^[9],而双层膜又比多层膜大大减小了重金属层的厚度,因此基于 CoFe/Pd 双层结构的薄膜原则上可能具有更低的磁阻尼系数来减小临界电流密度 J_c .

2 实验方法

本文采用直流磁控溅射系统,在室温下热氧化的 Si 基片上沉积薄膜.制备的三类样品从底层到顶层分别为 Pd(3)/Cu(4)/CoFe(t_1)/NOL/Pd(5), Pd(3)/CoFe(0.8)/NOL/CoFe(t_2)/Cu(4)/Pd(5) 和 Pd(3)/CoFe(t_3)/NOL/CoFe(1.8)/Cu(4)/Pd(5), t_1 的范围为 1.2—2.5, t_2 的范围为 1.2—2.5, t_3 的范围为 0.6—1.2, NOL 是指纳米氧化层.为了对比研究,我们还制备了结构为 Pd(3)/Cu(4)/CoFe(t_n)/Pd(5) 和 Pd(3)/CoFe(t_n)/Cu(4)/Pd(5) 的薄膜, t_n 的范围为 0.2—0.6.以上所标膜层厚度单位均是 nm.制备的 Pd, Cu 和 CoFe 薄膜是由相应的金属靶和合金靶沉积的,所使用靶材的纯度均高于 99.99%, CoFe 靶的成分为 Co₉₀Fe₁₀.溅射时系统的本底真空低于 4×10^{-5} Pa,用于薄膜沉积的 Ar 气压为 0.5 Pa,纯度高于 99.999%.纳米氧化层是在 0.5 Pa 的高纯氧气中自然氧化 3 min 形成的.制备后的样品放入真空退火炉中退火,退火真空低于 4×10^{-5} Pa,退火温度为 300 °C,保温时间为 30 min.制备态和退火后样品的磁化曲线 (M - H) 使用 DMS Model 4 振动样品磁强计 (VSM) 测量.

3 结果与讨论

首先对制备态和 300 °C 退火后的第一类样

品在室温下进行了磁化曲线的对比测量.测量时,外加磁场垂直于膜面方向.图 1 分别列出了 Pd(3)/Cu(4)/CoFe(t_1)/NOL/Pd(5) 在 $t_1 = 1.8, 2,$ 和 2.2 nm 时候的磁化曲线.其中方实心线代表制备态样品的测量曲线,圆空心线代表 300 °C 退火后样品的测量曲线.从图 1 可见,制备态的样品都表现出面内磁各向异性,而在退火后,磁各向异性明显地从面内转向垂直膜面方向.即使当 CoFe 层厚度达到了 2.2 nm, 300 °C 退火后样品仍旧可以表现出很强的垂直磁性.对比其他 CoFe/Pd 多层膜的研究结果,

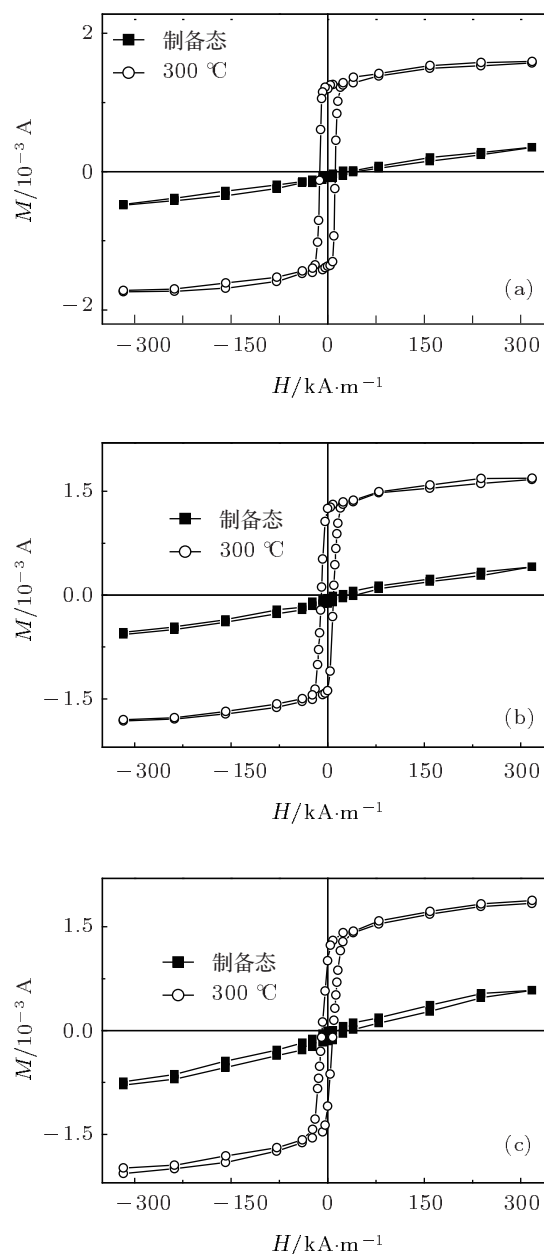


图 1 Pd(3)/Cu(4)/CoFe(t_1)/NOL/Pd(5) 薄膜的磁化曲线 (a) $t_1 = 1.8$ nm; (b) $t_1 = 2$ nm; (c) $t_1 = 2.2$ nm

为了获得 PMA, CoFe 层厚度往往不能超过 0.6 nm^[10], 并且退火温度也不能过高以避免界面结构被破坏. 为了分析纳米氧化层对垂直各向异性增强效应的影响, 我们制备了没有纳米氧化层的 Pd(3)/Cu(4)/CoFe (t_n)/Pd(5) 薄膜, 其中 t_n 的范围为 0.2—0.6 nm. 测量结果显示, 不论是制备态还是退火后, 没有纳米氧化层的双层膜样品即使在 CoFe 层厚度薄到 0.2 nm 时, 也不能形成垂直磁性. 显然, 引入纳米氧化层的样品退火后极强的 PMA 并非来源于单纯的 CoFe/Pd 的界面效应. 我们对比了第一类样品和没有纳米氧化层的 Pd(3)/Cu(4)/CoFe (t_n)/Pd(5) 薄膜的饱和磁化强度 M_s 值, 可以推测出纳米氧化层对 CoFe 层氧化的厚度大概为 0.8 nm. 由此看来, 第一类样品在纳米氧化层的帮助下, 仅仅采用了双层的 CoFe/Pd 结构, 就能使 CoFe 层有效厚度达 1.4 nm 的薄膜经高温退火后转变成垂直磁性.

Nistor 等^[11] 认为氧化物/Co/Pt 三明治结构薄膜中增强的垂直磁性来自 Co/氧化物界面处 Co 和 O 的轨道杂化. 而 Lv 等^[7] 前期对 Co/纳米氧化层/Pt 的研究结论分析表明, 纳米氧化层的引入会引起退火后氧原子的扩散和再分布, 可能在垂直膜面方向形成大量的 Co—O—Pt 键合, 从而导致强烈的 PMA. 本文的结论与 Lv 等的类似, 因此推测在 CoFe/Pd 双层膜界面间纳米氧化层的引入同样可能会在退火后的垂直膜面方向形成大量的 CoFe—O—Pd 键合, 由此产生强烈的 PMA.

既然在 CoFe 层和 Pd 层之间引入纳米氧化层后可以使这种简单的双层结构在退火后实现垂直磁性, 我们考虑把这种纳米氧化层引入到 CoFe 层内部, 希望除了由键合产生的垂直磁性外, 还能利用到 CoFe 和 Pd 的界面效应, 从而得到更强的垂直磁性. 接下来, 制备了两类样品, 结构分别为 Pd(3)/CoFe(0.8)/NOL/CoFe(t_2)/Cu(4)/Pd(5) 和 Pd(3)/CoFe(t_3)/NOL/CoFe(1.8)/Cu(4)/Pd(5), t_2 的范围为 1.2—2.5 nm, t_3 的范围为 0.6—1.2 nm. 测量结果发现, 这两种结构的样品在退火后都能表现出极好的垂直磁性, 并且当 t_3 的范围为 0.6—0.8 nm 时, 第三类样品在退火后显现出很强的垂直各向异性. 因此考虑在第二类样品中将 t_3 固定为 0.8 nm, 通过改变 t_2 的值, 观察膜厚对磁性能的影响. 为了方便研究, 我们将退火后的第一类和第二类样品垂直膜面方向的剩磁比 M_r/M_s 和矫顽力 H_c 做图, 如图 2 所示. 图 2 中方实心点线代表垂直膜面方向的剩磁比 M_r/M_s 值, 方空心点线代表对应的

矫顽力 H_c 值. 图 2(a) 第一类样品中, 当 t_1 在 2 nm 左右时, 剩磁比约为 0.75, 矫顽力约在 9 kA/m; 随着 CoFe 厚度减小或增大, 剩磁比和矫顽力都会逐渐减小. 因为纳米氧化层对 CoFe 层氧化的厚度大概为 0.8 nm, 所以 t_1 值减小到 1.6 nm 以内时, CoFe 层的有效厚度已经小于 0.8 nm. 太薄的 CoFe 层可能会导致形成的 Co—Fe—O—Pd 键合不足而难以得到垂直磁性, 因此使得垂直方向剩磁比和矫顽力的值下降.

图 2(b) 第二类样品的垂直方向剩磁比在 t_2 小于 1.8 nm 时, 都在 0.9 左右, 矫顽力 H_c 值在 $t_2 = 1.2$ nm 时最大, 约为 35.7 kA/m, 然后随着 CoFe 厚度的增加逐渐减小. 通过对比无纳米氧化层的 Pd(3)/CoFe (t_n)/Cu(4)/Pd(5) 薄膜的饱和磁化强度 M_s 值, 同样发现纳米氧化层对此类样品 CoFe 层氧化的厚度大约也为 0.8 nm, 所以 t_2 的值也就相当于整个薄膜中 CoFe 层的有效厚度. 显然, 从图 2 中可以看出, 第二类样品在 CoFe 层总厚度为 2.6 nm, 有效厚度为 1.8 nm 时还能维持较强的 PMA, 并且剩磁比在 $t_2 = 1.2—1.8$ nm 这么宽的范围内都能保持在 0.9 左右, 说明在 CoFe 层内部引入纳米氧化层的第二类样品确实具有更好的垂直磁性.

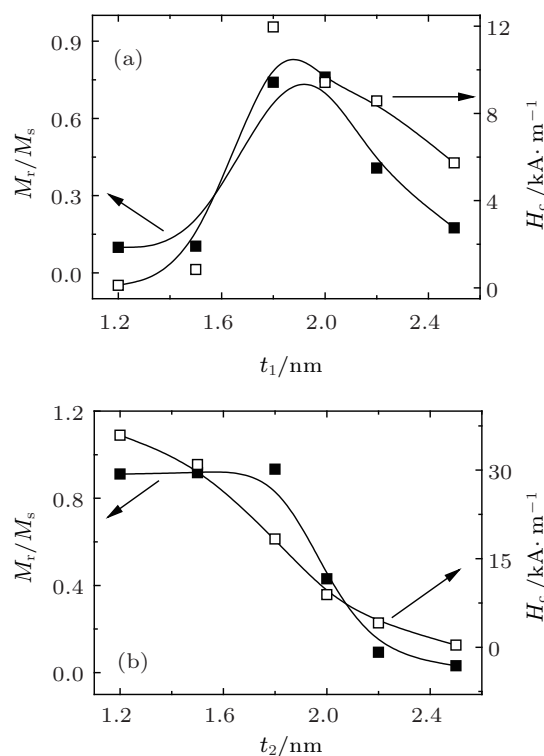


图 2 退火后薄膜垂直膜面方向的剩磁比和矫顽力随 CoFe 层厚度的变化情况 (a) Pd(3)/Cu(4)/CoFe(t_1)/NOL/Pd(5); (b) Pd(3)/CoFe(0.8)/NOL/CoFe(t_2)/Cu(4)/Pd(5)

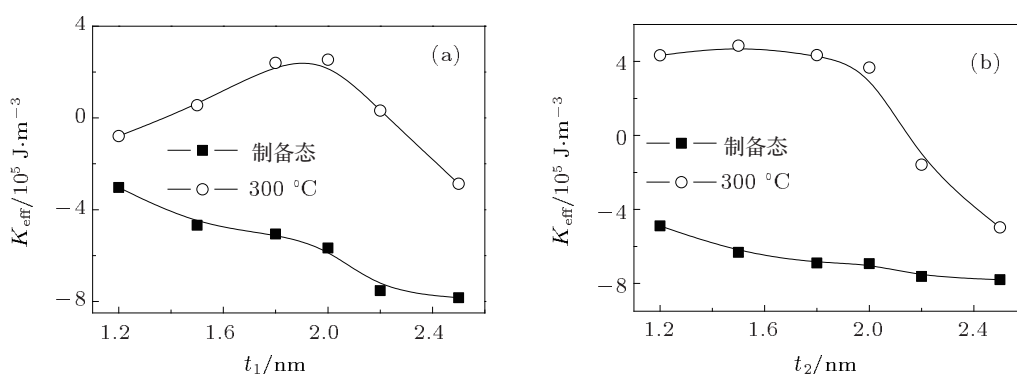


图3 退火前后薄膜的有效磁各向异性性能密度 K_{eff} 与 CoFe 层厚度的关系 (a) Pd(3)/Cu(4)/CoFe(t_1)/NOL/Pd(5); (b) Pd(3)/CoFe(0.8)/NOL/CoFe(t_2)/Cu(4)/Pd(5)

为了直观地了解含有纳米氧化层结构中增强的垂直各向异性, 图3给出了退火前后从饱和磁化曲线图计算得到的有效各向异性性能密度 K_{eff} 和 CoFe 层厚度之间的关系. 薄膜中有效磁各向异性性能密度 $K_{\text{eff}} = (H_{\text{eff}}M_s)/2$, H_{eff} 为有效各向异性场^[4]. 从图3中可以看到, 退火前所有样品的各向异性性能密度 K_{eff} 值都小于零, 负的 K_{eff} 值表明了所有制备态样品都是面内磁化的. 在 300 °C 退火后, 对于第一类样品, 在 t_1 为 1.5 到 2.2 nm 范围, K_{eff} 值大于零, 尤其是 t_1 在 2 nm 附近, K_{eff} 值最大约为 $2.5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$; 对于第二类样品当 t_2 位于 1.2 到 2 nm 的范围内时, K_{eff} 值能保持在约 $4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, 当 t_2 超过 2 nm 后, K_{eff} 值才迅速下降. 以上结果说明了纳米氧化层的引入可以使 CoFe/Pd 双层膜结构在退火后表现出强烈的垂直磁性, 并且在 CoFe 层内部引入纳米氧化层的样品除了具有更强的垂直磁性外, 还可以在相当宽的有效厚度范围内 (1.2—2 nm) 保持这种垂直磁性.

考虑到这种含有纳米氧化层的简单双层垂直磁性膜可用作垂直磁性器件的电极, 而且从图2第一类和第二类样品矫顽力值的差别看来, 这两类薄膜也非常适合作为自旋阀的自由层和参考层. 我们曾经尝试制备了包含这两类结构的自旋阀, 但是遗憾的是, 磁测量结果发现这两部分完全耦合在一起. 我们猜测可能是因为退火后氧原子的扩散破坏

了 Cu 层. 如果采用 Au 或者 Ag 层替代 Cu 层, 也许能缓解这种氧原子的破坏能力. 期待进一步的工作能尽早将这种含有纳米氧化层的简单双层垂直磁性膜应用到实际器件中.

4 结论

本文通过磁控溅射方法制备了三类基于 CoFe/Pd 双层结构的磁性薄膜, 其中第一类结构为 Pd(3 nm)/Cu(4 nm)/CoFe(t_1 nm)/NOL/Pd(5 nm), 第二类结构为 Pd(3 nm)/CoFe(0.8 nm)/NOL/CoFe(t_2 nm)/Cu(4 nm)/Pd(5 nm), 第三类结构为 Pd(3 nm)/CoFe(t_3 nm)/NOL/CoFe(1.8 nm)/Cu(4 nm)/Pd(5 nm). 研究表明, 纳米氧化层的引入, 可以大大增强退火后薄膜的 PMA, 推测这种增强的垂直磁性可能来自退火后垂直膜面方向形成的大量 CoFe—O—Pd 键合. 对于第二类在 CoFe 层内部引入纳米氧化层的样品, 其退火后的垂直磁性比第一类在界面间引入纳米氧化层的样品更强, 并且在相当宽的有效厚度范围内 (1.2—2 nm) 都可以维持. 本文中这种在传统垂直磁性薄膜上改进的新型垂直膜由于不采用多层膜结构, 具有相当厚的铁磁层厚度和较强的 PMA, 所以更易于制备, 具有更低的磁阻尼系数、更高的自旋极化和热稳定性. 如果用于垂直磁性器件电极将有利于器件综合性能的提升.

[1] Yoshikawa M, Kitagawa E, Nagase T, Daibou T, Nagamine M, Nishiyama K, Kishi T, Yoda H 2008 *IEEE Trans. Magn.* **44** 2573

[2] Tahmasebi T, Piramanayagam S N, Sbiaa R, Law R, Chong T C 2010 *IEEE Trans. Magn.* **46** 1933

[3] Mangin S, Ravelosona D, Katine J A, Carey M J, Terris B D, Fullerton E E 2006 *Nat. Mater.* **5** 210

[4] Johnson M T, Bloemen P J H, den Broeder F J A, de Vries J J 1996 *Rep. Prog. Phys.* **59** 1409

- [5] Lee C M, Ye L X, Lee J M, Chen W L, Huang C Y, Chern G, Wu T H 2009 *IEEE Trans. Magn.* **45** 3808
- [6] Barmak K, Kim J, Lewis L H, Coffey K R, Toney M F, Kellock A J, Thiele J U 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 033904
- [7] Lv Q L, Cai J W, Pan H Y, Han B S 2010 *Appl. Phys. Express* **3** 93003
- [8] Kant C H, Kohlhepp J T, Paluskar P V, Swagten H J M, de Jonge W J M 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **286** 154
- [9] Rantschler J O, McMichael R D, Castillo A, Shapiro A J, Egelhof-fJr W F, Maranville B B, Pulugurtha D, Chen A P, Connors L M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 033911
- [10] Law R, Sbiaa R, Liew T, Chong T C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 242504
- [11] Nistor L E, Rodmacq B, Auffret S, Dieny B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 012512

Research on enhanced perpendicular magnetic anisotropy in CoFe/Pd bilayer structure*

Zhu Yun[†] Han Na

(College of Physics and Electronic Information Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

(Received 11 December 2011; revised manuscript received 14 January 2012)

Abstract

A series of CoFe/Pd bilayer thin films is fabricated by introducing a native oxide layer to the interface or to the inside of CoFe layer in this paper. The results indicate that the magnetic anisotropy of the film is transformed from in-plane to out-of-plane after annealing by introducing the native oxide layer. For the samples with the introduction of native oxide layer into CoFe layer, the strong perpendicular magnetic anisotropy is maintained in a wide range of the effective thickness (1.2–2 nm) of magnetic layer. For the perpendicular magnetic films, the thickness of CoFe layer in this special bilayer structure is at least 1.4 nm, thicker than in common CoFe/Pd multilayer structure. The results in this paper are beneficial for the fabrication of the electrodes in perpendicular magnetic devices with high thermal stability.

Keywords: native oxide layer, perpendicular magnetic anisotropy, bilayer structure

PACS: 75.70.-i, 81.15.Cd

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51001081), the Planning Project of Science and Technology Development of Tianjin Colleges and Universities, China (Grant No. 20081101), and the Introduction of Talent Foundation of Tianjin Normal University, China (Grant No. 5RL075).

[†] E-mail: wdxyzy@mail.tjnu.edu.cn