

## 磁性隧道结 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 的研究\*

杜 军 陈 景 吴小山 潘明虎 龙建国

张 维 鹿 牧 翟宏如<sup>1)</sup> 胡 安

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

1)(南京大学现代分析中心, 南京 210093)

(1999 年 7 月 6 日收到)

用等离子体氧化形成中间绝缘层的方法可重复制备出具有隧道磁电阻(TMR)效应的  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$  磁性隧道结. 光透射谱等实验结果表明等离子体氧化能可控制地制备较致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  绝缘层. 样品的 TMR 比值在室温下最高可达 6.0%, 反转场可低于 800 A/m, 相应的平台宽度约为 2400 A/m. 结电阻  $R_j$  的变化范围从几百欧到几百千欧, 并且 TMR 比值随零磁场结偏压增大单调减小.

PACC: 7570; 7450; 7220M

### 1 引 言

自 80 年代末人们在纳米尺度“铁磁/非磁”多层膜中发现了层间交换耦合<sup>[1]</sup>和巨磁电阻(GMR)<sup>[2]</sup>效应以来, 多层膜及巨磁电阻即成为凝聚态物理及材料科学的研究热点. 而近几年来一个具有很大应用前景的新型多层结构为“铁磁金属/绝缘体/铁磁金属”(FM-I-FM)的磁性隧道结<sup>[3,4]</sup>. 它与通常金属多层膜相比具有高内阻、低功耗、输出电压高的特点, 且其隧道磁电阻(TMR)效应对绝缘层厚度不敏感,  $H_c$  可以很低, 已被认为在制备高空间分辨率、高灵敏度传感器<sup>[3,4]</sup>及高密度随机存储器<sup>[5]</sup>方面有巨大潜力, 某些性能可能超过自旋阀, 因而成为研究的热点.

磁性隧道结由上下两层铁磁体及中间一层很薄的绝缘体构成. 当上下两层铁磁体的矫顽力不同(或一种铁磁层被钉扎)时, 它们的磁化方向随着外场的变化会呈现出平行或反平行状态. 中间层的作用是提供一个势垒并隔开铁磁层, 避免铁磁层直接导电并削弱层间耦合. 由于铁磁体中能带产生自旋劈裂, 导致费米面附近自旋向上和自旋向下子带的态密度不同, 因而隧道电流大小依赖于自旋取向. 在不考虑自旋翻转(spin-flip)散射的理想情况下, 当两铁磁层的磁化方向平行时, 一个铁磁层中的多数自旋子带电子将进入另一铁磁层中的多数自旋子带的空态; 而当两铁磁层的磁化方向反平行时, 一个铁磁层中的多数自旋子带电子将进入另一铁磁层中少数自旋子带的空态. 由于在上述两种情况下的隧穿

\* 国家自然科学基金重大项目(批准号:19890310)和国家高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:96028414)资助的课题.

概率不一样,导致隧道电流大小不等,因此在磁场作用下就会产生结电阻的变化,其大小  $(R_a - R_p)/R_p$  就是我们通常定义的磁电阻比值,其中  $R_a$  为磁化方向反平行时的电阻,  $R_p$  为磁化方向平行时的电阻.

为了制备出具有巨磁电阻效应的隧道结样品,首先必须达到的基本条件是厚度约为几个纳米的致密的中间绝缘层;其次是最好能观察到明显的双  $H_c$  磁滞回线.为此,人们用了多种方法制备中间层,诸如自然氧化<sup>[3]</sup>、反应溅射<sup>[6]</sup>、直接溅射沉积<sup>[7]</sup>、等离子体氧化<sup>[4]</sup>等.由于磁性隧道结的制备难度较大,目前在国际上能够较好地掌握其制备工艺的单位并不多<sup>[8-11]</sup>.本文主要报道我们用等离子体氧化形成中间绝缘层的方法制备出的  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$  磁性隧道结的初步结果,并对体现隧道穿透效应的伏-安特性曲线进行了拟合,得出绝缘势垒的宽度和高度.样品的 TMR 比值在室温下最高可达 6.0%,反转场 (switch field) 可低于 800 A/m,相应的平台宽度可达 2400 A/m.

## 2 样品的制备与测量

样品是在 JGP600A 型超高真空多靶磁控溅射仪中制备的.我们采用外部换掩模 (shadow mask) 的方法在玻璃衬底上依次沉积了三条 NiFe 电极(底层)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  层及最上面的一条 Co 电极,其中 NiFe 电极与 Co 电极采用直流溅射(未加诱导磁场),Al 层采用射频溅射, NiFe, Co, Al 的溅射速率分别为 0.33, 0.17 和 0.055 nm/s.图 1 为所得样品的结构示意图, NiFe 电极与 Co 电极呈十字交叉形,每片样品上包含三个在同等工艺条件下制备的隧道结. NiFe 和 Co 电极的宽度均为 0.2 mm,厚度分别是  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  为 23 nm 及 Co 为 15 nm.电极电阻约为 50  $\Omega$ .溅射前背景气压小于  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa,溅射时氩气压均为 1.2 Pa.

氧化过程是这样实现的:溅射沉积 Al 层之后,在不破坏真空度的情况下用机械手将样品移入与溅射腔紧密相连的等离子体氧化腔(PLO)中.与一般的利用直流高压击穿氧气产生等离子体的方法不同的是,在 PLO 腔中,我们将射频电源的输出能量加在磁控的 Al 靶上,藉此击穿氧气产生氧的等离子体.氧化时氧气压为 9—10 Pa.样品置于阴极(靶)上方约 10 cm 处并与阴极和阳极都绝缘(浮电位).由于氧气压很高,且样品与靶距离较大,即使靶的原子被溅射出来一般也不会沉积于样品上(实际上由于氧离子较轻,溅射效应可忽略).此外,样品处于浮电位,可避免电子在电场中加速对样品进行轰击而影响氧化效果.

磁电阻及伏-安特性曲线的测量采用的是标准四探针法,测量磁电阻时电流保持为 0.95  $\mu\text{A}$ .

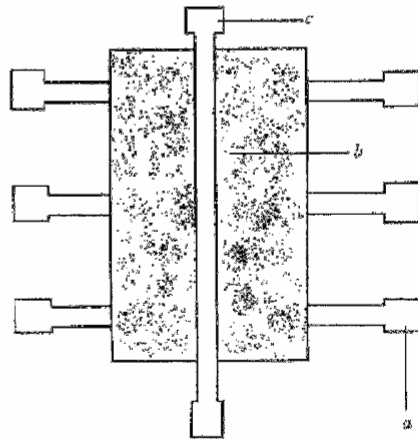


图1 磁性隧道结样品结构示意图 a 为下电极  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , b 为中间绝缘层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c 为上电极 Co

### 3 结果及讨论

#### 3.1 Al 膜氧化及双 $H_c$ 磁滞回线的研究

为了研究 Al 的氧化效果及其对磁滞回线的影响,首先做了如下实验:(1)制备厚度相同的 Al 膜,改变氧化时间以研究氧化时间与氧化程度的关系;(2)研究  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}/\text{Co}$  三层膜中 Al 层厚度及 Al 层氧化后对磁滞回线的影响,由此得到双  $H_c$  磁滞回线隧道结的制备工艺.采用低磁场振动样品磁强计(VSM)测量样品的磁性,其中自制的亥姆霍兹线圈可提供扫描磁场,其范围为  $\pm 1.4 \times 10^4$  A/m;用光透射谱仪、原子力显微镜(AFM)及 X 射线光电子谱仪(XPS)测量并分析 Al 膜的氧化性能.

图 2 为几块样品的光透射谱,样品 a 为 Al 膜(4.0 nm),样品 b 为经过 3 min 氧化的 Al 膜(4.0 nm),样品 c 为经过 8 min 氧化的 Al 膜(4.0 nm),样品 d 为玻璃衬底,其中样品 a、样品 b、样品 c 均以玻璃作为衬底.可以看出,Al 膜氧化后,光透射率增大,这是由于 Al 氧化后形成较透明材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,从而增大了透射率.AFM 表面形貌观测表明 Al 膜氧化后,晶粒粗化、表面粗糙度  $r_a$  增大(氧化 8 min 后,  $1 \mu\text{m}^2$  范围内  $r_a$  从 0.18 nm 变化至 0.55 nm).此外,XPS 实验表明,对于 4.0 nm 厚的 Al 膜,等离子体氧化 180 s 以上即完全成为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .而同样的样品置于空气中自然氧化 120 h 后仍有残存的 Al,说明等离子体氧化较自然氧化快得多.当氧化时间少于 180 s 时,4.0 nm 的 Al 膜则变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Al 的混合物,且大体存在这样的规律:氧化时间越长,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的成分越多.因此我们可以通过改变氧化时间来控制 Al 的氧化深度.

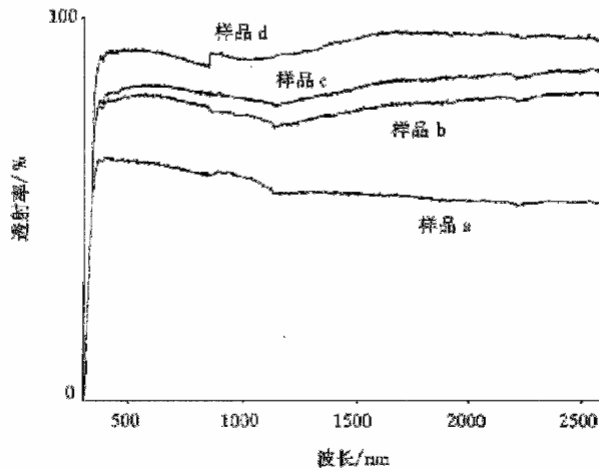


图 2 样品 a、样品 b、样品 c、样品 d 的光透射谱

虽然铁磁薄膜未在磁场下沉积,但它们都表现出一定的面内各向异性(Co 膜较 NiFe 膜各向异性强),且膜层越薄各向异性越明显,这可能是真空中杂散磁场作用的结果.图

3(a)和(b)分别为 23 nm 的 NiFe 膜和 15 nm 的 Co 膜的磁滞回线(均在易向测得,下同),  $H_c$  分别约为 220 A/m 和 4960 A/m. 当它们之间夹了一层厚为  $d_{\text{Al}}$  的 Al 膜之后, 实验表明  $d_{\text{Al}} < 3.0$  nm 时未表现出明显的双  $H_c$  现象. 如图 3(c)所示,  $d_{\text{Al}} = 2.2$  nm 时,  $H_c$  约为 1280 A/m. 而当  $d_{\text{Al}} > 3.0$  nm 时, 双  $H_c$  逐渐开始出现. 如图 3(e)所示,  $d_{\text{Al}} = 6.0$  nm 时, 出现了非常明显的双  $H_c$  磁滞回线. 这是因为当 Al 层较薄时, 上下铁磁层间存在较强的层间耦合作用, 它们的磁化过程彼此受到牵制, 因而只表现出单  $H_c$ . 随着 Al 层厚度的增大, 层间耦合作用减弱, 双  $H_c$  现象逐渐出现. 然而当 Al 层较薄时, 若经适当时间的氧化, 就很容易得到双  $H_c$  现象, 如图 3(d)所示,  $d_{\text{Al}} = 2.2$  nm, 氧化时间为 90 s. 这主要是由于 Al 层氧化之后形成较致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  绝缘层, 隔开了上下铁磁层, 从而大大削弱了层间耦合作用.

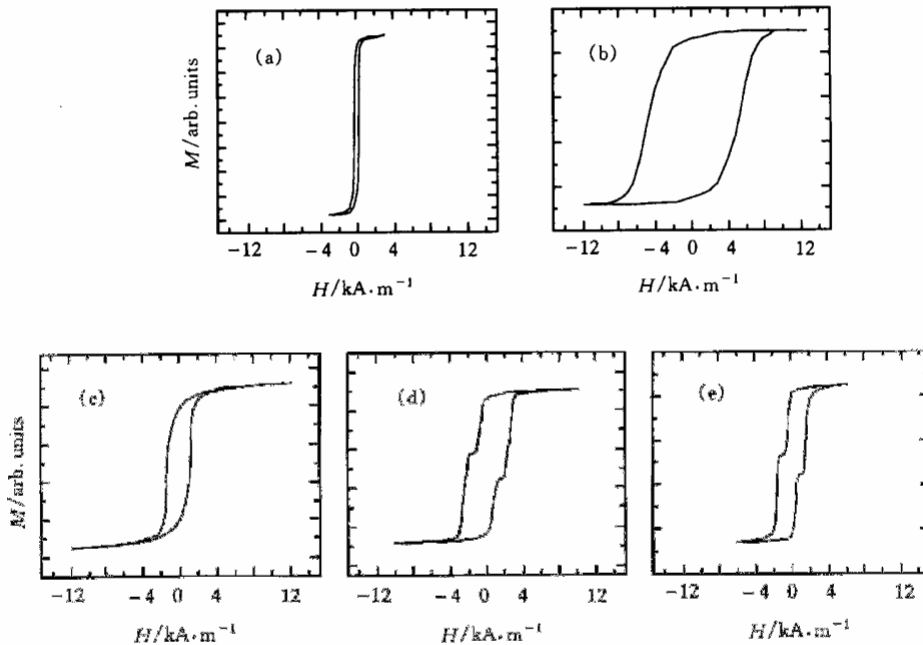


图 3 单层膜及三层膜样品的磁滞回线 (a)为 23 nm NiFe, (b)为 15 nm Co, (c)为 23 nm NiFe/2.2 nm Al/15 nm Co, (d)为 23 nm NiFe/2.2 nm Al(氧化 90 s)/15 nm Co, (e)为 23 nm NiFe/6.0 nm Al/15 nm Co

### 3.2 Al 层的厚度和氧化时间对结电阻及磁电阻的影响

我们分别制备了三批不同 Al 层厚度、不同氧化时间的隧道结样品, 制备条件、结电阻与磁电阻的测量结果如表 1 所示. 表中每一行中所列样品均代表在同样条件下制备的三个隧道结中 TMR 比值最大的结, 且 TMR 比值均在外磁场平行于 NiFe 电极条的方向测得. 随着磁场逐步偏离该方向, TMR 比值逐渐减小, 至磁场平行于 Co 条方向时最低, 约为最大值的一半. 这可能是由于平行于 NiFe 条的方向是隧道结面内磁化的易向, 双  $H_c$  现象较明显, 这有待于用高灵敏度磁强计来验证.

从表 1 可以看出, Al 层厚度一定时结电阻大体上存在这样的趋势: 氧化时间越长结

电阻就越大.至于有些起伏可能是由于工艺上的不确定因素,如等离子体氧化的不均匀性、穿孔(pin hole)的形成等原因造成的.然而,尽管结电阻的变化可达三个数量级(从几百欧到几百千欧),绝大多数样品都表现出较明显的磁电阻效应,说明 TMR 效应对结电阻的变化并不敏感.

表 1 磁性隧道结样品的制备条件及结电阻、磁电阻测量结果

样品编号	$d_{Al}/nm$	氧化时间/s	氧化气压/Pa	结电阻/ $k\Omega$	磁电阻/%
A-1#	1.5	30	9.5	0.64	4.2
A-2#	1.5	45	9.0	8.6	4.1
A-3#	1.5	60	10	15	3.0
A-4#	1.5	75	9.5	1.7	5.5
A-5#	1.5	90	9.5	34	3.2
A-6#	1.5	105	11	220	0.8
A-7#	1.5	120	10	220	0.1
B-1#	2.0	15	9.5	0.5	4.3
B-2#	2.0	30	10	3.5	6.0
B-3#	2.0	45	9.5	30	5.0
B-4#	2.0	60	9.0	1.9	5.2
B-5#	2.0	90	9.5	63	5.0
B-6#	2.0	120	9.5	180	0.7
B-7#	2.0	135	10	290	3.2
B-8#	2.0	150	9.0	170	2.6
C-1#	3.0	15	9.0	720	0.7
C-2#	3.0	30	9.2	3.0	3.6
C-3#	3.0	60	10	6.3	4.0
C-4#	3.0	75	9.5	19	4.1
C-5#	3.0	90	9.0	15	3.1
C-6#	3.0	105	9.0	180	2.5
C-7#	3.0	120	9.5	120	2.9
C-8#	3.0	135	10	140	1.7
C-9#	3.0	150	9.0	660	0.2

从表 1 中还可以看出, Al 层厚度为 2.0 nm、氧化时间介于 30 s 与 90 s 之间时, TMR 比值普遍较大,均达到了 5.0%. 这个问题可以从两方面来考虑. 首先, 在 Al 层厚度一定的情况下, 若氧化不充分即存在剩余的 Al 覆盖于下电极铁磁金属之上, 由于 Al 层所提供的是无自旋极化或被诱导产生的低自旋极化电子从而降低下电极的自旋极化度<sup>[12]</sup>, 根据 Julliere 模型<sup>[13]</sup>,  $TMR = 2P_1P_2/(1 + P_1P_2)$  ( $P_1$  和  $P_2$  分别对应于上、下两铁磁电极的自旋极化度), 从而减小了 TMR 比值. 若 Al 层氧化过分, 即氧原子或氧离子进入下电极层而将其氧化, 这一方面引起了新的势垒, 另一方面也增加了自旋散射, 因而也会导致 TMR 比值下降<sup>[12]</sup>. 其次, 在氧化程度比较合适的条件下, 若 Al 层太薄, 可能产生直接耦合或由“桔皮”(orange peel)效应产生的铁磁耦合, 从而降低 TMR 效应<sup>[12]</sup>. 若 Al 层太厚, 势垒宽度较大, 根据 Slonczewski<sup>[14]</sup>和 Maclaren 等<sup>[15]</sup>的理论计算, 势垒宽度增大或势垒高度降低均可导致 TMR 比值减小.

### 3.3 磁电阻回线及伏-安特性曲线

图 4 和图 5 为室温下典型样品 B-3 # 的磁电阻回线及相应的伏-安 ( $U-I$ ) 曲线. 图 4 表明, 磁电阻回线反转场不超过  $800 \text{ A/m}$ , 可保持的平台宽度约为  $2400 \text{ A/m}$ . 从图 5 可以看出, 当电流较小时,  $U-I$  关系基本符合欧姆定律; 当电流再增大时,  $U-I$  曲线开始偏离线性. 根据 Simmons 理论<sup>[16]</sup> 进行拟合, 可以计算出相应的势垒宽度和高度分别为  $d = 1.6 \text{ nm}$ ,  $\varphi_0 = 2.2 \text{ eV}$ . 拟合结果还表明, Al 层厚度相同时, TMR 比值小的样品, 势垒宽度大、势垒高度小, 这一点与上述 Slonczewski 和 MacLaren 等的理论计算结果是相符的. 如样品 B-7 # ( $3.2\%$ ),  $d = 2.3 \text{ nm}$ ,  $\varphi_0 = 1.9 \text{ eV}$ .

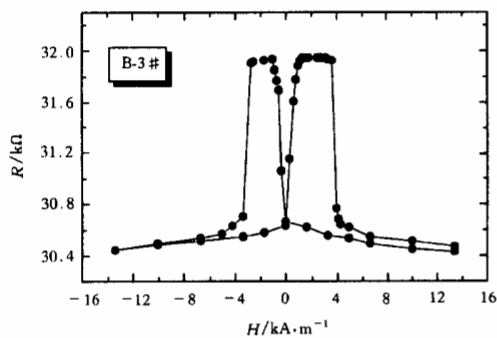


图 4 样品 B-3 # 的结电阻  $R$  与磁场  $H$  的关系曲线

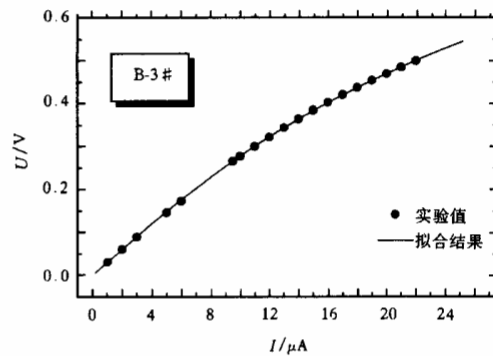


图 5 样品 B-3 # 的结偏压  $U$  与结电流  $I$  的关系曲线

### 3.4 磁电阻与零场结偏压的关系

我们还研究了样品的磁电阻与零磁场结偏压  $U_b$  (voltage bias) 的关系. 图 6 为另一典型样品 B-5 # 的室温 TMR- $U_b$  关系曲线. 从图 6 可以看出, 磁电阻随电流增大单调下降, 与文献[8]报道一致. 当偏压为  $0.3 \text{ V}$  时, TMR 比值约降至偏压最低时的一半 ( $2.5\%$ ). 造成这个现象的原因可能有磁振子及声子的激发、由于缺陷而出现的非弹性隧穿过程、电极-势垒界面的电子相互作用以及电场对势垒的影响等因素.

此外, 我们还制备了将 Co 电极作底层、NiFe 电极作为顶层的隧道结样品. 测量结果表明, TMR 比值最大仅为  $2.5\%$ , 且最大值方向仍平行于 NiFe 电极条. 我们认为 TMR 比值大幅度减小可能与界面结构的变化有关, 这有待于进一步的研究.

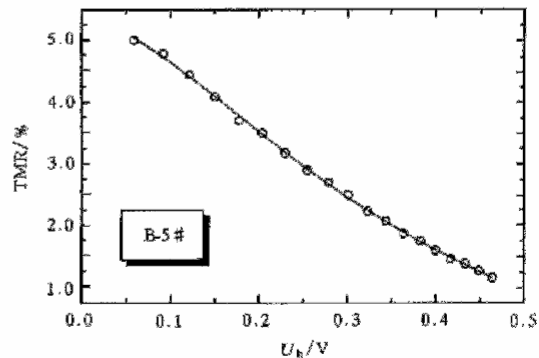


图 6 样品 B-5 # 的隧道磁电阻 (TMR) 比值与零场结偏压  $U_b$  的关系曲线

## 4 结 论

用等离子体氧化形成中间绝缘层的方法成功地制备出具有巨磁电阻效应的  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$  磁性隧道结.  $U-I$  曲线及磁电阻随零磁场结偏压的关系均很好地表明了样品的隧道穿透性质. 样品的结电阻变化了约三个数量级, 室温下 TMR 比值最高达 6.0%. 我们期待着通过增加溅射电极时的诱导磁场, 产生单轴各向异性; 用液氮冷却衬底, 优化界面结构; 采用原位更换掩模, 避免空气氧化等方法来改善磁电阻曲线和提高磁电阻比值.

- [1] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986), 2442.
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2472.
- [3] T. Miyazaki, N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.*, **139**(1995), L231.
- [4] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 3273.
- [5] Z. G. Wang, Y. Nakamura, *IEEE Magn.*, **32**(1996), 4022.
- [6] Y. Suezawa, Y. Gondo, *J. Magn. Magn. Mater.* **126**(1993), 524.
- [7] J. S. Plaskett, P. P. Freitas, N. P. Barradas *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994)614.
- [8] J. S. Moodera, L. R. Kinder, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 4724.
- [9] S. S. P. Parkin, R. E. Fontana, A. C. Marley, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 5521.
- [10] Y. Lu, X. W. Li, G. Xiao, R. A. Altman, W. J. Gallagher, A. Marley, K. Roche, S. S. P. Parkin, *J. Appl. Phys.*, **83**(1998), 6515.
- [11] R. C. Sousa, J. J. Sun, V. Soares, P. P. Freitas, A. Kling, M. F. da Silva, J. C. Soares, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998), 3288.
- [12] J. S. Moodera, E. F. Gallagher, K. Robinson, J. Nowak, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 3050.
- [13] M. Julliere, *Phys. Lett.*, **A54**(1975), 225.
- [14] J. C. Slonczewski, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 6985.
- [15] J. M. MacLaren, X. G. Zhang, W. H. Butler, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 11827.
- [16] I. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 1793.

## STUDY ON $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ MAGNETIC TUNNEL JUNCTIONS\*

DU JUN CHEN JING WU XIAO-SHAN PAN MING-HU LONG JIAN-GUO  
ZHANG WEI LU MU ZHAI HONG-RU<sup>a)</sup> HU AN

(*Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures,  
Nanjing University, Nanjing 210093*)

a)(*Center for Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093*)

(Received 6 July 1999)

### ABSTRACT

With plasma oxidization to create an insulating layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , we have repeatedly fabricated some  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$  magnetic tunnel junctions (MTJ), which show obvious tunneling magnetoresistance (TMR) effect. The insulating layer is well formed by the oxidization procedure, which is verified by optical spectra and other measurement results. At room temperature, the maximum TMR ratio reaches 6.0%. The switch field can be less than 800 A/m and the relative step width is about 2400 A/m. The junction resistance  $R_j$  changes from hundreds of ohms to hundreds of kilohms and TMR ratio decreases monotonously with the increase of applied junction voltage bias (under zero magnetic field).

**PACC:** 7570; 7450; 7220M

---

\* Project supported by the Giant Project of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19890310) and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 96028414).