

不同过渡层上 Co/Cu/Co 三明治结构的巨磁电阻效应研究

李 铁 沈鸿烈 沈勤我 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

(1999年6月10日收到; 1999年7月19日收到修改稿)

通过对不同过渡层上 Co(5.5 nm)/Cu(3.5 nm)/Co(5.5 nm) 三明治结构的研究, 发现过渡层的磁性及过渡层诱导的三明治晶格结构对材料的巨磁电阻效应有重要影响. 反铁磁 Cr 过渡层由于和相邻铁磁 Co 层之间存在着反铁磁耦合, 可以获得 6% 以上的巨磁电阻值, 但它同时使材料的矫顽力较大, 因此磁灵敏度不高. Ni 和 Ti 过渡层上 Co/Cu/Co 三明治结构, 由于形成了强的(111)织构, 其巨磁电阻值也达到 5% 以上. 磁性材料 Ni 过渡层还使三明治结构材料的矫顽力大为下降, 从而显著提高了材料的磁灵敏度.

PACC: 7215G; 7570

1 引 言

自从 1988 年在 Fe/Cr 多层膜中发现巨磁电阻(GMR)效应^[1]以来, 巨磁电阻材料由于在高密度读出磁头、磁传感器、磁阻式随机存取存储器等方面的广阔应用前景以及在电子自旋极化输运研究中的重要地位吸引了人们的广泛注意^[2-13], 成为国际上最前沿的研究课题之一. 早期人们主要研究的是具有强烈反铁磁耦合的多层膜材料, 但由于应用领域要求的是低场下高灵敏度的巨磁电阻材料, 目前受到普遍重视的是弱耦合或无耦合的多层膜、三明治结构及自旋阀结构材料. 其中, Co-Cu 系列是最早发现巨磁电阻效应的系统之一, 由于其多层膜在室温下具有目前最大巨磁电阻值^[3], 并且具有很好的热稳定性^[11], 所以一直是被关注的材料.

通常认为, 铁磁金属多层膜中的巨磁电阻效应来源于铁磁金属电子传导过程中极化电子的自旋相关散射^[1,3]. 根据二流体模型, 当上下两层铁磁层的磁化方向完全平行排列时, 电子受到的自旋相关散射最小, 此时材料电阻最小. 通常这一条件在外场足够大时可以得到满足. 当上下铁磁层的磁化方向完全反平行排列时, 电子在界面受到的自旋相关散射最大, 材料电阻最大. 但完全反平行排列是否出现则与薄膜的质量以及两磁层的磁性行为等密切相关.

在以往的研究中, 虽曾有人研究过过渡层对多层膜材料巨磁电阻性能的影响^[3,5,9,12,13], 但总体上人们对多层膜中过渡层的作用并没有给予足够的重视. 而对于三明治结构材料而言, 由于它周期少、膜层薄, 过渡层对其上生长的三明治结构的薄膜质量如结构、界面平整度等都有决定性的影响, 从而影响三明治结构中上下磁层的磁性行为以

及自旋电子的散射,因此过渡层是决定三明治结构材料巨磁电阻效应的关键因素之一.最近,我们的研究发现^[13],采用 Ni 过渡层的 Co/Cu/Co 三明治结构不但可以获得较大的巨磁电阻效应,相对于采用 Cr 过渡层的 Co/Cu/Co 三明治结构而言,其矫顽力和饱和场大大减小,可以大大提高材料的灵敏度.因此,系统地研究不同过渡层对三明治结构材料的巨磁电阻效应影响十分必要.

为此,本文选择了铁磁性的 Co, NiFeCo, Ni, 反铁磁的 Cr, 以及非铁磁性的 Ti 和 Cu, 以它们为过渡层分别制备了 Co/Cu/Co 三明治结构多层膜,采用 X 射线衍射、原子力显微镜以及振动样品磁强计分别研究了材料的磁性质、晶格结构和表面形貌,通过这些手段对过渡层与薄膜质量的关系及其对巨磁电阻性能的影响进行了较为深入的研究.

2 实 验

样品采用瑞士 Balzers 公司的 UMS 500P 型超高真空电子束蒸发系统制备而成.蒸发室的基本真空度为 5×10^{-7} Pa, 工作真空度约为 5×10^{-6} Pa, 蒸发速率控制在 0.05 nm/s, 每种原料的纯度都优于 99.9%. 实验中使用常规清洗的 Si(100) 作为衬底, 在其上依次蒸镀 5.0 nm 过渡层 ML 和 Co(5.5 nm)/Cu(3.5 nm)/Co(5.5 nm) 三明治多层膜, 过渡层 ML 分别为 Co, Ni_{0.66}Fe_{0.16}Co_{0.18}, Ni, Cr, Ti, Cu. 其中 Co 过渡层是指先生长 5.0 nm Co 层, 然后再在上面生长同样结构 Co/Cu/Co 三明治结构的样品. 薄膜的厚度由石英晶体振荡器原位测量, 并经 X 射线衍射和卢瑟福背散射方法校正. 样品的巨磁电阻曲线采用四探针法在室温下测得. 测量时电流方向沿样品平面, 与外磁场方向一致. 巨磁电阻值定义为 $GMR = (R - R_s) / R_s$, 其中 R_s 为饱和磁场下的电阻值. 样品的磁滞回线采用美国 EG&G 公司的 PAR 4500 型振动样品磁强计测得. 磁测量表明样品没有明显的磁各向异性. 结构分析采用的是荷兰 Philips 公司的 X'Pert 四晶 X 射线衍射分析仪. 样品的表面形貌是在刚制备样品上用美国 Park 公司的 Autoprobe CP 原子力显微镜(AFM)测得的.

3 结果及讨论

样品的磁电阻测量结果如图 1 所示. 可以看到 Co/Cu/Co 三明治结构样品的巨磁电阻效应与过渡层有明显的依赖关系. Co, NiFeCo 过渡层的三明治结构样品的巨磁电阻值都在约 1.4%, 峰值在 1.19 kA/m 左右, 饱和磁场分别在 6.37 和 3.98 kA/m 附近. 采用 Ni, Cr, Ti 过渡层时, 三明治结构样品的巨磁电阻值显著提高, 分别达到 5.1%, 6.4% 和 5.6%. 其中 Ni 和 Ti 的峰值分别在 1.19 和 1.91 kA/m, 饱和场分别为 1.99 和 5.09 kA/m, Cr 作过渡层的三明治结构样品的峰值在 6.92 kA/m 附近, 饱和场为 9.07 kA/m. 而以 Cu 为过渡层的三明治结构样品的巨磁电阻值基本为零.

图 2 是不同过渡层的 Co/Cu/Co 三明治结构样品的磁滞回线. 其中 Co, NiFeCo, Ti 过渡层上的三明治结构样品的矫顽力十分接近, 分别为 1.83, 1.66 和 1.94 kA/m, 而 Ni 过渡层上的三明治结构样品的矫顽力只有 1.00 kA/m, Cu 过渡层上的三明治结构样品的矫顽力为 2.60 kA/m. Cr 过渡层上的三明治结构样品的矫顽力达到 8.02 kA/m. 可以看出

各个样品的磁滞回线是与它们的磁电阻曲线相互对应的, 峰值位置与矫顽力较为接近, 与过渡层有明显的关系. 这对材料的磁灵敏度影响显而易见. 在上述样品中, 虽然 Cr, Ti 和 Ni 过渡层上的 Co/Cu/Co 三明治结构样品都具有较大的巨磁电阻效应, 但由于其矫顽力不同, Ni 的磁灵敏度最大, 而 Cr 的磁灵敏度较小.

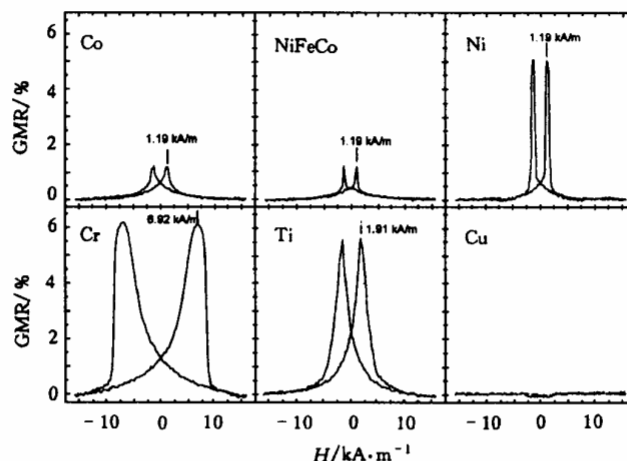


图 1 不同过渡层上的 Co/Cu/Co 三明治结构样品的巨磁电阻曲线

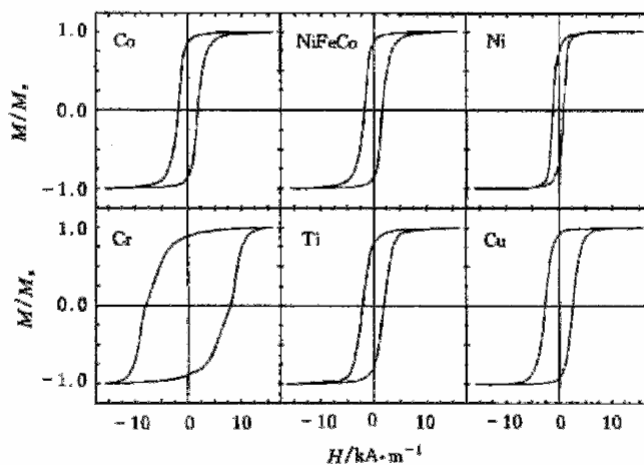


图 2 不同过渡层上的 Co/Cu/Co 三明治结构样品的磁滞回线

图 3 给出了不同过渡层上的三明治结构样品的高角 X 射线衍射图谱. 可以看出, 所有样品中只有 Ti 和 Ni 作过渡层的样品在 44.6° 附近具有明显的衍射峰. 其中, Ti 过渡层样品的衍射峰较强. 通常这个衍射峰来自面心立方结构 (fcc) 的 (111) 面. Bayle-Guillemaud 等^[11] 曾用高分辨透射电子显微镜研究过 Ti 过渡层的 Co/Cu/Co/FeMn 自旋阀, 他们发现 Co 是以 fcc 结构在 Ti 层上外延生长的. 因此, 上述结果表明, Ti, Ni 过渡层有利于

fcc-Co(111)面的生长,而这对材料的巨磁电阻值的增大是有利的^[6].

样品的原子力显微镜图像见图 4.可以看出不同过渡层的表面形貌均呈球状颗粒生长,但生成的颗粒直径差别较大.表 1 给出了根据表面形貌计算出的相应均方根粗糙度和

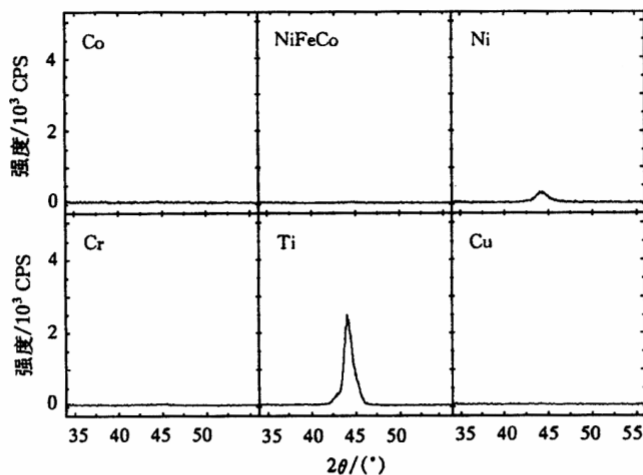


图 3 不同过渡层上的 Co/Cu/Co 三明治结构样品的 X 射线衍射图谱

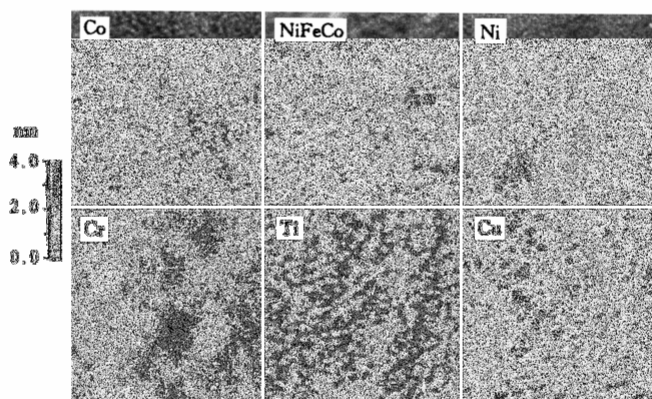


图 4 不同过渡层上的 Co/Cu/Co 三明治结构样品的 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 原子力显微镜图像

平均颗粒直径.从表 1 可以发现,所有材料的表面均方根粗糙度均在 0.4 nm 左右,差别只在 0.1—0.2 nm 之间.这说明我们采用的超高真空电子束蒸发方法得到的膜面是较为平整的.其中 Co, NiFeCo, Ni 和 Ti 过渡层上的三明治结构样品的表面粗糙度极为接近, Cr 过渡层样品的粗糙度最小,而 Cu 过渡层样品的粗糙度最大.与此相比,不同过渡层颗粒度的差别较大. Cr 过渡层三明治结构样品的颗粒尺寸只有 18.6 nm,而 Cu 过渡层样品的颗粒尺寸达到了 60.4 nm,其它几种过渡层三明治结构样品的颗粒尺寸在 40.0—55.0 nm 之间.

目前,一般认为影响巨磁电阻值的根本因素为上下磁层的对齐程度以及自旋电子在

传导过程中的散射概率. Parkin 等^[3]的研究表明, Co/Cu 材料的自旋相关散射主要发生在层间界面处. 界面粗糙度小则表明界面较为平整, 上下磁层磁矩反平行对齐时在界面处发生的散射就更为强烈, 可以导致大的巨磁电阻效应. 而界面的情况一般不容易直接观测. 从材料的生长过程看, 最底层的过渡层决定了其上生长 Co 层的质量. 再其上生长的 Cu 层虽然在 Co 上具有较好的迁移率, 可稍稍提高原来界面的平整度, 但总体质量仍是由其下的 Co 层决定的. 最上面的 Co 层在 Cu 上一般都是以球状颗粒生长的(这与上述的原子力显微镜结果一致), 表层 Co 的粗糙度和颗粒的大小应该就是 Cu 层质量的反映. 因此从总体看, 当膜层较薄时, 表面粗糙度和颗粒度可以看作是对界面平整度的一个近似反映. 结合表 1 和图 3 的结果可以发现, 具有最大磁电阻变化的 Cr 过渡层三明治结构正对应着最小的表面粗糙度和最小的颗粒直径.

表 1 不同过渡层上的 Co/Cu/Co 三明治结构样品的表面均方根粗糙度 R_{ms} 和平均颗粒直径 d

	Co	NiFeCo	Ni	Cr	Ti	Cu
R_{ms}/nm	0.44	0.44	0.44	0.35	0.45	0.52
d/nm	48.6	53.0	41.5	18.6	49.8	60.4

良好的界面平整度只是提高巨磁电阻值的一个有利条件, 多层膜中巨磁电阻的根本来源还是上下磁层的磁矩所能达到的反铁磁对齐程度. 对于不同过渡层上的 Co/Cu/Co 三明治结构而言, 两层 Co 分别生长在不同过渡层和 Cu 层上, 不同的生长状态可以让它们呈现出不同的磁性行为, 从而出现不同程度的反铁磁对齐. 图 1 中的磁电阻曲线的峰值位置, 就应该对应于三明治结构中上下磁层最大的反铁磁对齐情形. 而其中 Cu 过渡层的三明治结构正是由于其上下磁层的状况相近, 磁性行为相近, 因此巨磁电阻效应接近零. 在 Cr 过渡层的三明治结构中, 有研究表明反铁磁 Cr 层和铁磁 Co 层之间存在着反铁磁耦合^[14], 这样上下 Co 层的磁性行为将显著不同, 再由于它具有较为平整的界面, 其巨磁电阻值才会表现得比其它过渡层三明治结构为大. 对于采用 Co, NiFeCo, Ni, Ti 过渡层的三明治结构而言, 虽然其表面粗糙度和颗粒度都较为接近, 但由于 Ti, Ni 过渡层三明治结构存在较强的(111)织构, 这有利于巨磁电阻值的增大^[6]. 根据我们对 Ni 过渡层 Co/Cu/Co 三明治结构高分辨电子显微镜的研究结果, 在 Ni 过渡层上生长的 Co 层与在 Cu 过渡层上生长的 Co 层的晶格结构是不同的. 其中 Ni 上生长的 Co 层具有较大的晶粒和较为一致的晶粒取向, 而 Cu 层上生长的 Co 层为随机取向的多晶. 考虑到层内晶粒间存在着的静磁耦合, 上下 Co 层晶格结构的差别应该会导致它们磁性行为的不同, 从而使 Ni, Ti 过渡层的三明治结构中出现反铁磁对齐的程度比 Co, NiFeCo 过渡层情况下要大, 其巨磁电阻值也就较大. 这点在对 Ni 过渡层中上下 Co 层的磁滞曲线分析中已经得到证实^[15].

从以上分析我们可以知道, 提高巨磁电阻的方法, 关键是在使上下磁层的磁性行为有一定不同, 同时还应提高材料的界面平整度. 但是这并不是说将两个不同磁性行为的磁层简单地放在 Cu 层的两侧就可以有较大的磁电阻值了, 这是因为两个磁层之间通过 Cu 层存在的磁耦合会改变相邻磁层的磁性行为. 此外, 在影响材料灵敏度的因素中, 除了巨磁电阻值的大小, 另一个就是材料的矫顽力. 矫顽力小, 巨磁电阻的变化范围小, 灵敏度相应地就高. 在多层膜系统中, 材料的矫顽力与材料中的磁耦合情况密切相关.

磁耦合一般包括交换耦合^[3]和静磁耦合^[16]. 由于交换耦合产生的耦合场往往很大, 在本文的三明治结构中我们选择非磁性 Cu 层的厚度为 3.5 nm, 使铁磁层间通过非磁性层产生的交换耦合降低到非常小的水平^[3]. 此时的磁耦合主要是由界面不平整以及晶粒之间产生的静磁耦合^[16]. 界面粗糙的材料静磁耦合较大, 对矫顽力的贡献也较大. 反之, 界面平整的材料静磁耦合较小, 其产生的矫顽力较小. 并且, 正如上面所指出的, 小晶粒之间同样也会产生出较强的静磁耦合影响矫顽力. 在上述实验中, Co, NiFeCo, Ni, Ti, Cu 过渡层三明治结构的表面粗糙度接近, 而且 Ti 和 Ni 过渡层的三明治结构都具有好的 fcc 结构, 但其中只有 Ni 过渡层三明治结构的矫顽力比其它过渡层三明治结构的矫顽力小得多. 这显然仅仅从上下 Co 层之间以及层内的静磁耦合来解释是不够的. 考虑到反铁磁 Cr 层和铁磁 Co 层之间由于存在着反铁磁耦合使它的矫顽力大大增加, 我们认为由于 Ni 层本身具有磁性, 因此在 Ni 过渡层和 Co 层之间可能存在着静磁相互作用, 从而改变了其上 Co 层的磁性行为. 虽然 Co, NiFeCo 过渡层同样具有磁性, 但没有类似现象发生, 因此这种作用也与晶格结构好坏相关. 也就是说当 Co 在 Ni 层上以(111)晶面外延生长时, 由于 Ni 本身的磁性, 将影响相邻 Co 层的磁性行为, 最终减小材料的矫顽力, 大大提高材料的磁灵敏度. 目前, Ni 层和 Co 层之间相互作用的微观机制我们还在进一步研究之中.

4 结 论

综合以上结果可以看出, 对于不同过渡层上的 Co/Cu/Co 三明治结构而言, Cr 过渡层的使用由于反铁磁 Cr 层和铁磁 Co 层之间存在着反铁磁耦合, 上下 Co 层具有显著不同的磁性行为, 再加上薄膜有极平整的界面, 可以获得 6% 以上的巨磁电阻值, 但同时也由于 Co 层和 Cr 层间存在着反铁磁耦合, 其饱和场较大, 从而灵敏度不高. 对于 Ti 和 Ni 过渡层而言, 由于 Co 层可以在 Ti 和 Ni 表面形成强的(111)织构, 上下磁层的磁性行为明显不同, 因此, 使用 Ti 和 Ni 过渡层的三明治结构的巨磁电阻值也达到了 5% 以上. 而且 Ni 过渡层使三明治结构的矫顽力大为下降, 显著提高了材料的磁灵敏度. 没有强烈(111)织构的 Co, NiFeCo 过渡层上三明治结构的巨磁电阻值只有 1.5% 左右. Cu 过渡层的三明治结构的巨磁电阻值接近零. 这些结果表明, 在 Co/Cu/Co 三明治结构中, 过渡层的磁性及其晶格结构对其上生长材料的磁性行为有重要影响. 同时, 提高界面平整度对降低磁耦合以及增大自旋电子散射概率都有较大的帮助, 能达到提高材料的巨磁电阻值和降低矫顽力的效果.

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petrucci, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2472.
- [2] S. S. P. Parkin, N. More, K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2304.
- [3] S. S. P. Parkin, Z. G. Li, D. J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 2710.
- [4] B. Dieny, V. S. Sperisou, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Whillhoit, D. Mauri, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 1297.
- [5] M. E. Tomlison, R. J. Pollard, D. G. Lord, P. J. Grundy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **111**(1992), 79.
- [6] H. Kano, K. Kawaga, A. Suzuki, A. Okabe, K. Hayashi, K. Aso, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 2839.
- [7] M. Jimba, T. Kanda, S. Goto, S. Tsunashima, S. Uchiyama, *J. Magn. Magn. Mater.*, **126**(1993), 422.

- [8] H. Yamamoto, Y. Motomura, T. Anno, T. Shinjo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **126**(1993), 437.
- [9] R. Nakatani, K. Hoshino, S. Noguchi, Y. Sugita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994), 133.
- [10] M. Jimbo, K. Komiyama, S. Tsunashima, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 6237.
- [11] P. Bayle-Guillemaud, A. K. Petford-Long, T. C. Athony, J. A. Brug, *IEEE Magn.*, **32**(1996), 4627.
- [12] H. L. Shen, Q. W. Shen, J. S. Yan, D. F. Shen, *J. Functional Materials and Devices*, **3**(1997), 229(in Chinese).
- [13] T. Li, H. L. Shen, Q. W. Shen, G. X. Li, S. C. Zou, *Progress on Natural Sciences*, **9**(1999), 313.
- [14] A. C. Daykin, J. P. Jakubovics, A. K. Petford-Long, *J. Appl. Phys.*, **82**(1997), 2447.
- [15] T. Li, H. L. Shen, Q. W. Shen, G. X. Li, S. C. Zou, *J. Phys.: Condens. Matt.*, **11**(1999), 4335.
- [16] J. Zhang, R. M. White, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 5113.

STUDY ON GIANT MAGNETORESISTANCE OF Co/Cu/Co SANDWICH ON DIFFERENT BUFFER LAYERS

LI TIE SHEN HONG-LIE SHEN QIN-WO ZOU SHI-CHANG

(State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 19 July 1999)

ABSTRACT

The influence of the different buffer layers on the giant magnetoresistance (GMR) of the Co/Cu/Co sandwich was investigated. It was found that the GMR effect strongly depends on the magnetism of the buffer layer and the crystallization of the sandwich induced by the buffer layer. Due to the anti-ferromagnetic coupling between the Cr and Co layer, anti-ferromagnetic Cr layer enlarged the difference of the magnetic behavior between the two Co layers and presented a high GMR value larger than 6%. However, as the coercive force was enlarged also, its magnetic sensitivity could not be high. Ti and Ni buffer layer could form strong(111) texture in the sandwich, which also enlarged the difference between the two Co layers, and achieved GMR values over 5%. Furthermore, the ferromagnetic Ni layer reduced the coercive of the sandwich, and enhanced the sensitivity significantly.

PACC: 7215G; 7570