

一种非连续纳米氧化层自旋阀的显微结构研究^{*}

沈 峰¹⁾ 徐庆宇¹⁾ 卢正启²⁾ 蔡建旺²⁾ 赖武彦²⁾ 张 泽^{1)†}

¹⁾ (中国科学院物理研究所, 北京电子显微镜实验室, 北京 100080)

²⁾ (中国科学院物理研究所, 磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2001 年 12 月 3 日收到, 2001 年 12 月 27 日收到修改稿)

利用高分辨电子显微学方法(HREM)研究了纳米氧化层镜面反射自旋阀多层结构 Ta(3.5nm)/Ni₈₀Fe₂₀(2nm)/Ir₁₇Mn₈₃(6nm)/Co₉₀Fe₁₀(1.5nm)//NOL1//Co₉₀Fe₁₀(2nm)/Cu(2.2nm)/Co₉₀Fe₁₀(1.5nm)//NOL2//Ta(3nm). 该自旋阀的巨磁电阻(GMR)效应高达 15%, 较无此镜面反射纳米氧化层(NOL)的自旋阀提高近 1 倍, 同时交换偏置场亦有所增强. 高分辨显微结构分析表明, 介于钉扎层与被钉扎层之间的氧化层(NOL1)并未完全氧化, 即除氧化过程生成的 CoFe 氧化物外, 仍有部分铁磁性 CoFe 金属保留在该氧化层中, 且贯穿该氧化层厚度区间. 覆盖于自由层之上的氧化层通过后期固相反应 $\text{CoFeO}_x + \text{Ta} \rightarrow \text{CoFe} + \text{TaO}_x$ 形成 TaO_x 氧化层(NOL2). 讨论了 GMR 效应明显增强与微结构之间的关系.

关键词: 自旋阀, 纳米氧化层, 高分辨电子显微学, 巨磁电阻效应

PACC: 7570P, 6116D

1. 引 言

巨磁电阻(GMR)多层膜自发现^[1]以来, 自旋极化电子的传输过程一直是凝聚态物理研究的热点. 如何进一步改进材料, 提高巨磁电阻效应, 成为自旋阀在计算机硬盘读出磁头等重要信息处理器件方面应用的关键问题. 最近, 通过将自旋阀的部分被钉扎层和自由层氧化, 引入厚度约为 1 nm 的氧化层薄膜(nano-oxide layer 缩写为 NOL), 成倍地提高了自旋阀的巨磁电阻比率^[2]. 这一发现引起了国际自旋电子学研究领域的广泛关注^[3]. 目前, 人们普遍认为厚度为 2—3 原子层的纳米氧化层对自旋极化电子产生镜面反射作用, 导致巨磁电阻效应明显增强^[4-9], 因而这类引入了两层超薄氧化层的自旋阀被称为镜面反射自旋阀. 应该指出, 尽管关于此类自旋阀内纳米氧化层的制备工艺、相应巨磁电阻效应的测量和可能的机理研究多有报道, 但由于这类氧化层薄膜的推理厚度仅约为 1 nm^[4], 目前尚未见纳米氧化层显微结构的详细研究. 本文报道了利用高分辨电子显微学方法, 对镜面反射自旋阀中纳米氧化层显微结构的研究. 结果表明, 磁性钉扎层与被钉扎层之间

的纳米氧化层(NOL1)没有如多数文献报道的那样, 被完全氧化, 而发现经给定氧化处理后, 仍有部分铁磁性 CoFe 金属未被氧化而保留在该氧化层中. 而覆盖于自由层之上的氧化层, 在其上溅射钽(Ta)保护层的过程中, 因固相反应 $(\text{CoFeO}_x + \text{Ta} \rightarrow \text{CoFe} + \text{TaO}_x)$ 而与 Ta 层形成 TaO_x 氧化层(NOL2). 在显微结构研究的基础上, 讨论了纳米氧化层对自旋电子传输过程的作用和物理机制.

2. 实验方法

氧化层自旋阀多层膜 Ta(3.5nm)/Ni₈₀Fe₂₀(2nm)/Ir₁₇Mn₈₃(6nm)/Co₉₀Fe₁₀(1.5nm)//NOL1//Co₉₀Fe₁₀(2nm)/Cu(2.2nm)/Co₉₀Fe₁₀(1.5nm)//NOL2//Ta(3nm)是在 0.2Pa 的氩气中磁控溅射到 Si 衬底上形成. NOL1 和 NOL2 是分别将原厚度为 1.5 nm 的铁磁被钉扎层和自由层进行等离子加强氧化而生成的. 磁控溅射台为 Nodiko 9606 型, 本底真空度为 4.5×10^{-5} Pa. 镀膜过程中 Si 衬底上加有强度为 5×10^{-3} T 的磁场. 作为比较, 普通自旋阀 Ta(3.5nm)/Ni₈₀Fe₂₀(2nm)/Ir₁₇Mn₈₃(6nm)/Co₉₀Fe₁₀(3.5nm)/Cu(2.2nm)/

^{*} 国家自然科学基金基础研究重大项目(批准号: 19890310)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhang@blem.ac.cn

$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (1.5nm)/Ta(3nm) 在同一系统中采用同样制备工艺制备. 巨磁电阻效应应用常规的直流四端法室温下测量. 用于高分辨电子显微结构研究的薄膜样品用标准的截面方法制备^[10]. 高分辨透射电子显微镜为 CM200-FEG 型, 点分辨率为 0.23nm, 线分辨率为 0.10nm.

3. 结果与讨论

图 1 给出了引入纳米氧化层之前与之后, 自旋阀样品的电阻随磁场变化实验曲线. 从中可以看出, 通过在自旋阀中引入纳米氧化层, 磁电阻发生了明显的变化, $\text{MR}([R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}]/R_{\uparrow\uparrow})$ 从 8% 提高到了 15%, 增加了近 1 倍. 值得注意的是, 钉扎场则从 $3.5 \times 10^{-2} \text{ T}$ 提高到约 $4 \times 10^{-2} \text{ T}$, 表明纳米氧化层的引入不仅没有使钉扎效应减弱, 反而有所增强. 同时, 被钉扎层与自由层间的层间耦合场强从 2×10^{-3} 降至 $5 \times 10^{-4} \text{ T}$, 而自由层的矫顽力从 3×10^{-4} 略增加到 $4 \times 10^{-4} \text{ T}$. 这些都表明, 自旋阀中纳米氧化层的引入极大地改善了其磁电阻和磁性质.

图 2(a) 给出了低放大倍数下镜面反射纳米氧化层自旋阀的高分辨电子显微结构图像. 由照片可以看到用罗马数字标示出的一宽度约为 2 nm 明亮的衬度窄带, 这就是原铁磁被钉扎层经氧化处理而生成的 NOL1 氧化层^[6]. 仔细观察发现, NOL1 中也显现一些衬度较暗的微区, 显示了 NOL1 层可能的结构不均匀性. 根据该多层结构中不同晶体相特征面间距的差异, 我们系统分析研究了 NOL1 层中各晶体相可能的构成. 由于反铁磁 IrMn 钉扎层具有完好的 (111) 织构(图 2(a)), 我们将其 (111) 晶面间距作为面间距差异测量的内标, 用以鉴别 NOL1 层中不同区域特征晶面间距对应的各可能晶相, 测量误差约为 $\pm 0.005 \text{ nm}$.

图 2(b) 分别给出了相应图 2(a) 中用 I, II, III 标记的 NOL1 上不同区域的高放大倍数高分辨像, 其沿膜法线方向的特征晶面间距分别为 0.215, 0.199 和 0.246nm. 结合 X 射线粉末晶体衍射数据可知, I 区可标定为 CoO 或 FeO, II 区则为铁磁性金属 CoFe, 而区域 III 则可标定为 CoO, FeO, CoFe_2O_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 或 Co_3O_4 . 根据 x 射线粉末晶体衍射数据, 区域 II 处 0.199nm 的面间距只可能属于具有面心立方结构 ($a = 0.355 \text{ nm}$) 的未氧化前的 CoFe 铁磁金属, 而不可能属于与 CoFe 相关的氧化物, 所以这

一结论是可靠的. 考虑到利用高分辨像方法确定晶面间距所带来的误差, 目前我们尚无法准确测定 NOL1 氧化层中氧化物的具体结构. 需要特别指出的是, 纳米氧化层 II 区中未被氧化的铁磁金属 CoFe 对被钉扎层 CoFe 交换偏置的实现具有十分重要的意义, 我们将在后面讨论.

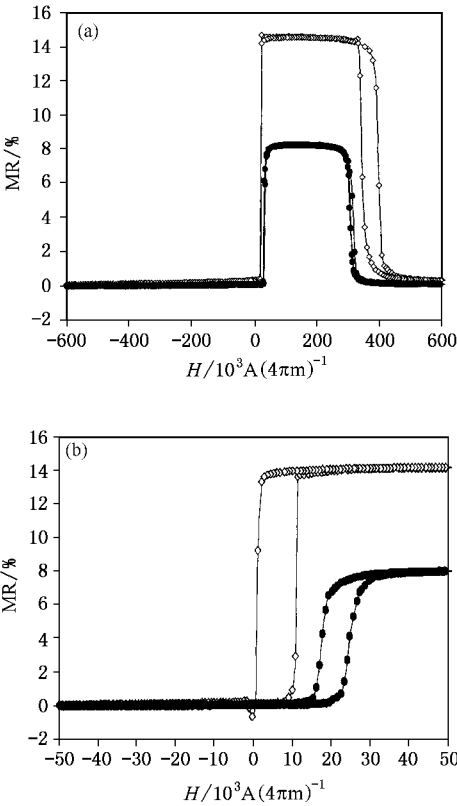
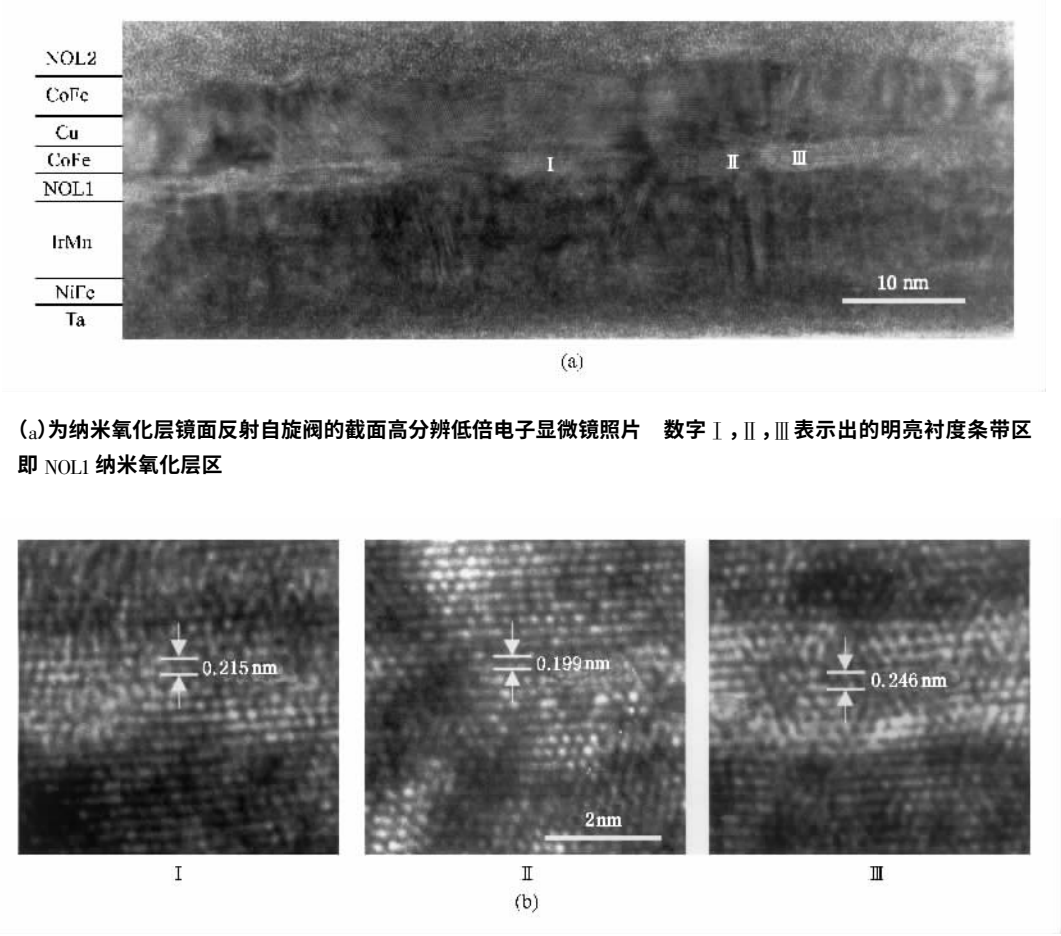


图 1 引入纳米氧化层之前的普通自旋阀(实心圆)和纳米氧化层自旋阀(空心菱形)在高场(a)和低场下(b)的磁电阻曲线

应该指出, 已有关于纳米氧化层自旋阀的研究报道中, 缺乏对纳米氧化层显微结构的直接观察. 我们的研究表明, 自旋阀中 NOL1 层虽然大部分已经氧化, 但并不完全, 而呈现少量铁磁金属 CoFe 和其氧化物共存的现象. 这一结果与 Gillies 等^[5] 的物理测量结果是一致的. 他们发现, 沿纳米氧化层自旋阀垂直膜面方向的伏安特性表现为线性特征, 而并非完整氧化绝缘层应具有的非线性伏安特性. 他们将外加电压增大到 5V 时, 也没有发现电击穿现象. 这间接证明纳米氧化层并未形成完整的电绝缘层. 即 NOL1 层为不连续的氧化层.

显微结构观察分析结果表明, 如金属超薄多层膜和自旋阀中普遍存在的柱晶结构那样^[11,12], 在



(a)为纳米氧化层镜面反射自旋阀的截面高分辨低倍电子显微镜照片 数字Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ表示出的明亮衬度条带区即 NOL1 纳米氧化层区

(b) 对应(a)中所标Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ区域的高放大倍数的高分辨照片 根据 Co-Fe-O 三元系已知的晶体结构,可确定 0.215,0.199,0.246nm 晶面间距分别属于 $\text{CoO}(\text{FeO})$, $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$, 和 CoFe_2O_4 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 或 Co_3O_4) .其中面间距为 0.199nm 的Ⅱ区明显表明,NOL1 层的氧化不充分,并未形成完全由氧化物构成的连续薄膜

图 2

NOL1 中氧化 $\text{Co}(\text{Fe})$ 纳米柱晶结构占主体,而未被氧化的铁磁性 CoFe 金属所占比例较低,即该氧化层的不连续部分面积很小.所以,自旋极化电子在该氧化层表面仍可发生镜面反射.所以镜面反射机理还是该自旋阀巨磁电阻效应显著增强的主要物理原因.

关于 IrMn 反铁磁钉扎层的交换偏置问题.面心立方(111)织构的铁磁性金属 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 膜被氧化生成 $(\text{CoO})_{90}(\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10}$ 或 $(\text{CoO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}$ 后,由于氧原子的插入,将产生膜厚的变化.根据 Co,Fe 及对应的各种氧化物的质量密度和晶格参量,可以计算出氧化后膜厚度约为原未被氧化时的 2 倍.考虑到图 2 所示 NOL1 纳米氧化层的实验观测厚度约为 2 nm,可以认为,原 1.5nm 厚度的铁磁 CoFe 金属膜中约有 1nm 被氧化,其余靠近 IrMn 约 0.5nm 厚度的 CoFe 未被氧化.反铁磁 IrMn 层与未被氧化的铁磁性金属

CoFe 直接耦合,从而使反铁磁/铁磁层间的交换偏置在整个“ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (1.5nm)//NOL1// $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (2nm)”层中得以实现.从图 1 可以看到,纳米氧化层的引入并没有导致 IrMn 对 CoFe 层的钉扎效应减弱,交换偏置场 H_{ex} 反而略有增加.由于 IrMn 与 CoFe 的界面并没有由于纳米氧化层的引入而发生改变,因而 IrMn 与 CoFe 的总的交换耦合能 J_{ex} 没有变化.由于原 1.0 nm 厚度铁磁性金属 CoFe 被氧化失去磁性而致使总磁矩减小,根据公式

$$H_{\text{ex}} = \frac{J_{\text{ex}}}{\sum M_i},$$

式中 $\sum M_i$ 为被钉扎部分的总磁矩,可以解释该自旋阀结构交换偏置场的增加.

覆盖于自由层之上的 NOL2 亦采用与 NOL1 同样的氧化条件进行.因此,应期望得到与 NOL1 相似的显微结构衬度像.但是,从我们得到的高分辨实

验结果中并未观察到与 NOL1 相似衬度的亮带. 用晶面间距差异分析方法, 确定自由层之上不同区域的晶面间距, 没有观测到 CoFe 氧化物的存在. 与 NOL1 层不同的是, NOL2 层的外面覆盖了一层厚度为 3 nm 的 Ta 保护层. 考虑到 Ta, Co, Fe 的电负性分别为 1.3, 1.7, 和 1.6, 可知 Ta 较 Co 和 Fe 更易于与氧结合. 从而, 在 CoFeO_x 与 Ta 之间将发生如下固相反应^[13]:



导致 CoFe 氧化层中的 O_x 在薄膜沉积过程中通过固相反应进入 Ta 保护层中, 形成 TaO_x 氧化层, 在高分辨像中呈非晶态特征. 因此, 根据电子显微结构实验结果和如上分析, 可以得出结论, 自旋阀 NOL2 镜面反射层由 TaO_x 构成, 它与 NOL1 层的作用相同, 使自旋极化电子发生镜面反射. 正是由于 CoFeO_x 与 Ta 之间的固态反应, 致使 CoFe 自由层不易因其临近氧化层中氧原子的扩散而被氧化, 从而使 CoFe 自由层保持良好的软磁特性^[14].

由显微结构分析可知, NOL1, NOL2 纳米氧化层形成一对将自旋阀“铁磁/非磁/铁磁”三层膜夹在

其中的镜面结构. 三层膜的厚度小于电子平均自由程, 通过其中的自旋极化电子, 由于受到这对纳米氧化层的镜面反射, 被限制在以两个纳米氧化层 (NOL1, NOL2) 为界的腔体之间. 电子反复经历这种镜面反射不会改变自旋方向, 因此有效地延长了自旋极化电子的平均自由程和自旋弛豫长度, 导致本底电阻降低, 使磁电阻比率增大.

4. 结 论

对纳米氧化层镜面反射自旋阀的高分辨电子显微结构研究表明, 在钉扎层与被钉扎层之间的 NOL1 纳米氧化层处于不完全氧化状态, 除氧化过程生成的 CoFe 氧化物外, 仍有部分原铁磁性 CoFe 金属保留在该氧化层中, 且沿膜法线方向贯通整个氧化层, 直接与 CoFe 被定扎层相连接. 覆盖于自由层之上的 NOL2 氧化层在溅射过程中通过固相反应 CoFeO_x + Ta → CoFe + TaO_x 形成 TaO_x 氧化层. NOL1 和 NOL2 层对自旋极化电子的镜面反射而导致巨磁阻效应显著提高.

- [1] Baibich M N, Broto J M, Fert A, Nguyen Van Dau F, Petroff F, Etienne P, Creuzet G, Friederich A and Chazelas J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472
- [2] Egelhoff W F *et al* 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 1702
- [3] Wolf S A *et al* 2001 *Science* **294** 1488
- [4] Gillies M F, Kuiper A E T and Leibbrandt G W R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6922
- [5] Gillies M F and Kuiper A E T 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5894
- [6] Veloso A, Freitas P P, Wei P, Barradas N P, Soares J C, Almeida B and Sousa J B 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1020
- [7] Lee W Y, Carey M, Toney M F, Rice P, Gurney B, Chang H C, Allen E and Mauri D 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6925

- [8] Lai C H, Chen C J and Chin T S 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6928
- [9] Sant S, Mao M, Kools J, Koi K, Iwasaki H and Sahashi M 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6931
- [10] Bravman J C and Sinclair R 1984 *J. Electron Microsc. Tech.* **53** 1
- [11] Gao Y H, Zhang Z, Yan M L and Lai W Y 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 765 (in Chinese) [高义华、张 泽、阎明朗、赖武彦 1998 物理学报 **47** 765]
- [12] Sun H P, Zhang Z, Wang W D, Jiang H W and Lai W Y 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2835
- [13] Yu G H *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1706
- [14] Hong J, Noma K, Kanai H and Kane J 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6940

A high resolution electron microscopy study of specular spin valves with noncontinuous nano-oxide layers^{*}

Shen Feng¹⁾ Xu Qing-Yu¹⁾ Lu Zheng-Qi²⁾ Cai Jian-Wang²⁾ Lai Wu-Yan²⁾ Zhang Ze^{1)†)}

¹⁾ (Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

²⁾ (State Key Laboratory of Magnetisms, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 3 December 2001 ; revised manuscript received 27 December 2001)

Abstract

By using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), we have studied the microstructure of specular spin valves of Ta(3.5nm)/Ni₈₀Fe₂₀(2 nm)/Ir₁₉Mn₈₁(6 nm)/Co₉₀Fe₁₀(1.5 nm)//oxidation//Co₉₀Fe₁₀(2nm)/Cu(2.2nm)/Co₉₀Fe₁₀(1.5nm)//oxidation//Ta(3nm). Cross-sectional HRTEM studies showed that nano-oxide-layer (NOL1) was not completely oxidized from the pinned CoFe layer, resulting a mixture layer of CoFe-oxides and CoFe ferromagnetic metals. The ferromagnetic metals of CoFe in the NOL1 may form some ferromagnetic paths over the NOL1, allowing direct magnetic exchange coupling between IrMn and CoFe layers. No oxidized CoFe layer was found from the CoFe free layer (NOL2). This can be explained by the formation of a TaO_x NOL2 layer introduced through a solid-state reaction between the oxidized CoFe layer and the capping layer of Ta. The formation of the two NOLs enhanced the giant magnetoresistance ratio of the specular spin valves.

Keywords : specular spin valves, incontinuous nano-oxide-layers (NOL), high-resolution electron microscopy (HRTEM), giant magnetoresistance (GMR)

PACC : 7570P, 6116D

^{*} Project supported in part by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No.19890310).

[†] Author to whom correspondence should be addressed. E-mail : zhang@blem.ac.cn