

NiFe/非磁金属隔离层/FeMn 薄膜中的微结构 及其对交换耦合的影响*

李明华 于广华 朱逢吾

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

何 珂 赖武彦

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 采用磁控溅射方法制备了 Ta/NiFe/非磁金属隔离层/FeMn 多层膜, 研究了交换耦合场 H_{ex} 相对于非磁金属隔离层厚度的变化关系. 实验结果表明: 随非磁金属隔离层厚度的增加, 以 Bi 和 Ag 为隔离层的 H_{ex} 薄膜急剧下降, 以 Cu 为隔离层的薄膜的 H_{ex} 下降较缓慢. 对 Cu 而言, 它的晶体结构与 NiFe 层晶体结构相同且晶格常数相近, Cu 层以及 FeMn 层都可以相继外延生长, FeMn 层的(111)织构不会受到破坏, 因此, H_{ex} 随 Cu 沉积厚度增加缓慢下降. 对 Ag 而言, 虽然它的晶体结构与 NiFe 层晶体结构相同, 但晶格常数相差较大, Ag 层以及 FeMn 层都不可能外延生长, FeMn 层的织构将会受到破坏, H_{ex} 随 Ag 沉积厚度增加迅速下降. 对 Bi 而言, 不仅它的晶体结构与 NiFe 层不同, 而且晶格常数相差也较大, 同样, Bi 层以及 FeMn 层也不可能外延生长, FeMn 层的织构也会受到破坏, 因此, H_{ex} 也随 Bi 沉积厚度增加迅速下降. 但是, X 射线光电子能谱研究表明: 极少量的表面活化原子 Bi 沉积在 NiFe/FeMn 界面时, 会上浮到 FeMn 层表面, 因而 H_{ex} 下降很少.

关键词 NiFe/FeMn 非磁隔离层 交换耦合场 H_{ex} 晶格匹配 X 射线衍射(XRD)

早在 1986 年, Parkin 等人就发现了被非磁性隔离层分隔的铁磁层间存在振荡交换耦合效^[1], 这引起了人们对金属多层膜的磁学性能研究的极大兴趣. 此后, 人们系统地研究了以 3d 金属 Fe, Co, Ni 及其合金作为铁磁(FM)层的 FM/非磁金属隔离层/FM 结构^[2~4], 其中作为隔离层的有 3d, 4d, 5d 金属和某些贵金属, 这种经过隔离层的振荡交换耦合被认为是一种普遍现象^[2~4].

另外一种类型的耦合存在于铁磁和反铁磁材料(AF)之间. 当 FM/AF 双层膜被场冷却到反铁磁 AF 层的 Néel 温度以下时, FM/AF 双层膜间的交换耦合被确立^[5]. 由于铁磁/反铁磁层间的耦合, 其磁滞回线将沿磁场轴移动, 同时铁磁层薄膜表现出一个增大的矫顽力. 近年来, 这种效应在制作高密度记录硬盘读头的巨磁电阻自旋阀多层膜中起到非常关键的作用^[6], 所以这又重新推动了关于其物理机制的研究. 尽管已对各种交换耦合系统作了大量的实验研究^[7, 8]和理论探讨^[9, 10], 但交换耦合的机制仍不十分清楚.

2003-03-12 收稿, 2003-06-27 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 50271007)和北京市自然科学基金(批准号: 2012011)资助项目

为了探索 FM/AF 交换耦合的本质, 最近人们研究了 FM/非磁金属隔离层/AF 系统. 例如: Gökemeijer 等人^[11]研究了 NiFe/Cu(或 Ag, Au)/CoO 间的交换耦合, 认为这种经过非磁隔离层的 FM 和 AF 的交换耦合是一种距离达几个纳米的长程耦合, 交换耦合场强度随隔离层厚度的增加而指数降低, 耦合范围可用与隔离层材料性质有关的量——衰减长度 L 来表示. 而 Tomas 等人在研究 IrMn/非磁金属隔离层/CoFe 时却发现其衰减长度 L 很小, 他们推测这是由于隔离层材料中的针孔效应造成的^[12]. 此外, Mewes 等人还报道了在 NiFe/Cu/FeMn 和 NiFe/Cr/FeMn 中交换耦合场随非磁隔离层厚度变化存在着振荡现象^[13]. 其实, 交换耦合所表现出来的这些现象除与所研究的系统有关外还与隔离层材料有关, 至于与隔离层材料的哪些具体因素有关, 未见到进一步的报道. 文献只报道了为数不多的 FM/非磁金属隔离层/AF 系统的研究结果, 至于 FM/AF 间的交换耦合是长程作用还是短程作用目前还无定论, 交换耦合的振荡现象是否是普遍现象还需要更多的实验结果来验证. 因此, 交换耦合的本质还不能被很好地理解. 我们认为导致这种现象的一个重要原因就是由于交换耦合界面的微结构信息还不是十分充分. 所以, 目前获取实际材料 FM/非磁金属隔离层/AF 结构中界面微结构详细信息对于更好地认识交换耦合的本质具有重要意义. 本文研究了 Ta/NiFe/Bi(Ag, Cu)/FeMn 薄膜, 实验结果表明: 交换耦合场 H_{ex} 同隔离层原子与 NiFe 层晶格匹配状况有一定关系. 当隔离层同 NiFe 层晶体结构相同且晶格常数相近时, H_{ex} 下降比较缓慢. 当隔离层同 NiFe 层晶体结构相同, 但晶格常数相差较大或晶体结构不同且晶格常数也相差较大时, H_{ex} 都下降较快. 隔离层原子为表面活性原子时, 若沉积量很少, 它们会上浮到 FeMn 层表面, 几乎不影响 H_{ex} .

1 实验

采用磁控溅射仪制备样品, 在经过清洗干净的 Si(100)基片上依次沉积薄膜 Ta(10 nm)/NiFe(10 nm)/非磁金属层(x)/FeMn(13 nm)/Ta(7 nm), 其中, 非磁金属层分别为 Bi, Ag 和 Cu, x 为沉积厚度. 薄膜制备室本底真空度优于 2×10^{-5} Pa, 溅射时氩气压为 0.5~1 Pa. 基片用水冷却, 且在平行基片平面方向上加有 20×10^3 A/m 的外磁场, 以诱发出一个易磁化方向. 用 JDJ9600 型振动样品磁强计测量多层膜的磁滞回线, 由测出的磁滞回线可求出薄膜的交换耦合场 H_{ex} 和矫顽力 H_c . 用 X 射线衍射(XRD)研究薄膜的织构. 用 X 射线光电子能谱(XPS)研究薄膜表面原子分布, XPS 实验详细细节参见文献[14]. 用于 XPS 表面分析的样品为 Ta(10 nm)/NiFe(10 nm)/Bi, Ag, Cu (x nm)/FeMn (13 nm), $x = 0.12, 0.24$ 和 1.2 nm. 这些样品与用于磁性测量的样品在同一次溅射工艺下制备, 样品制备完毕并冷却到室温. 从溅射室取出, 立刻被送入 MICRO-LAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪中进行测试.

2 结果和讨论

图 1 是薄膜 Ta(10 nm)/NiFe(10 nm)/非磁金属层(x)/FeMn (13 nm)/Ta(7 nm)的交换耦合场 H_{ex} 相对于非磁金属层 Bi, Ag 和 Cu 沉积厚度的变化关系曲线. 从图中可以看出, 随着 Bi 和 Ag 厚度的增加 H_{ex} 急剧下降. 当 Bi 和 Ag 厚度分别超过 0.8 和 0.5 nm 时, H_{ex} 下降为 0. 而对 Cu 隔离层而言, 随着沉积厚度的增加 H_{ex} 缓慢下降, 当 Cu 的厚度超过 2.0 nm 时, H_{ex} 才降为 0. 为了弄清产生以上磁学现象的原因, 以便更好地理解交换耦合机制, 本研究用 XRD 和 XPS 分别研究了薄膜的织构以及 Cu, Ag 和 Bi 在 FeMn 层中的分布.

用于 XRD 分析的第一组样品为 Ta (8 nm)/NiFe(16 nm)/Cu(x nm)/FeMn(16 nm)/Ta(6 nm), 图 2 是该结构薄膜随 Cu 厚度增加的 XRD 曲线图, 其中图 2(a) ~ (d) 分别对应 Cu 层厚度为 0, 0.3, 0.6 和 1 nm. 从图中可以看到, 插入各种厚度的 Cu 对 FeMn 的 (111) 织构没有影响. Sun 等人^[15]对于自旋阀 Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn/Ta 的高分辨电子显微镜和 X 射线衍射结果表明, NiFe 和 FeMn 层具有 (111) 织构并以共格方式生长. NiFe 和 FeMn 均为面心立方结构, 其晶格常数分别是 3.54 和 3.76 Å. 正是由于 NiFe 和 FeMn 层的晶体结构相同且晶格常数相近, 所以 FeMn 可以沿着 NiFe 柱晶方向共格外延生长. Ta 缓冲层的作用是用来诱导 NiFe 层的 (111) 织构, 使得在 NiFe 层上共格外延生长的 FeMn 层也形成很好的 (111) 织构, 从而获得大的交换耦合场^[16,17]. 对于 Ta/NiFe/Cu/FeMn/Ta 结构来说, 由于 Cu 晶体为面心立方结构, 其晶格常数是 3.61 Å, 介于 NiFe 和 FeMn 的晶格常数之间, 因此, Cu 层可以在 NiFe 层上共格外延生长, 继承 NiFe 的 (111) 织构. 同样, FeMn 也可

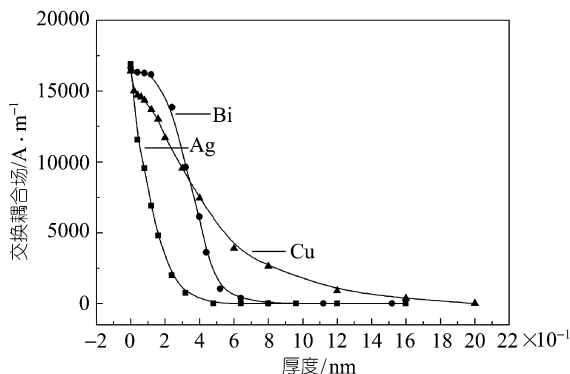


图 1 薄膜 Ta(10 nm)/NiFe(10 nm)/非金属层(x)/FeMn(13 nm)/Ta(7 nm)的交换偏置场 H_{ex} 相对于非金属隔离层 Bi, Ag 和 Cu 沉积厚度的变化关系曲线
x 为沉积厚度

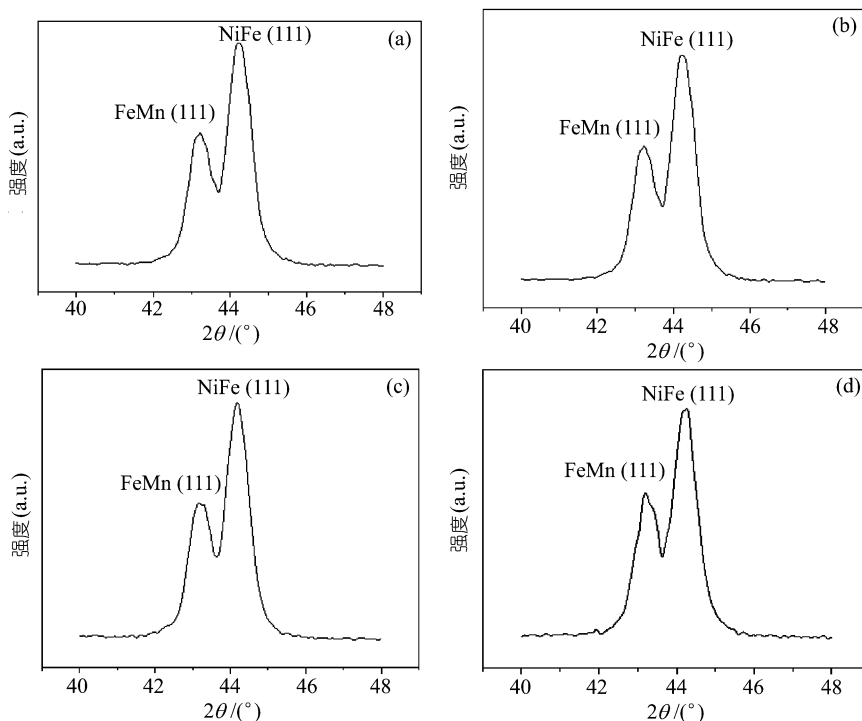


图 2 Ta(8 nm)/NiFe(16 nm)/Cu(x nm)/FeMn(16 nm)/Ta(6 nm)薄膜中随 Cu 厚度增加的 XRD 曲线图
(a) ~ (d) 对应的 Cu 厚度分别为 0, 0.3, 0.6 和 1 nm

以在 Cu 层上外延生长, 形成很好的(111)结构. 在 NiFe/FeMn 界面上沉积 1 nm 厚的 Cu 也不影响 FeMn 的(111)结构. 所以, 可以看到在图 1 中插入 Cu 隔离层的 H_{ex} 下降较缓慢.

图 3 是第 2 组样品 Ta(8 nm)/NiFe(16 nm)/Ag(x nm)/FeMn (16 nm)/Ta (6 nm) 薄膜中随 Ag 厚度增加的 XRD 曲线图, 其中图 3(a) ~ (e) 分别对应 Ag 厚度为 0, 0.08, 0.16, 0.4 和 1.2 nm. 从图中可以看出插入 Ag 对 FeMn(111) 衍射峰有明显影响. 随 Ag 沉积量的增加, FeMn(111) 衍射峰强度逐渐下降. 当 Ag 的厚度为 1.2 nm 时, FeMn 的(111) 衍射峰基本消失. 虽然 Ag 晶体也是面心立方结构, 但其晶格常数是 4.09 Å, 与 NiFe 晶体相差较大. 在 NiFe 层上沉积 Ag 后, Ag 晶体不能在 NiFe 层上共格外延生长. 在此 Ag 层上再沉积 FeMn 层时, FeMn 晶体不能继续沿 NiFe 柱晶共格生长, 只能重新形核和生长. 与 Cu 隔离层相比, Ag 的插入破坏了 FeMn 的(111) 结构, 只要插入 0.5 nm 厚的 Ag 就可使交换耦合场下降为零(见图 1).

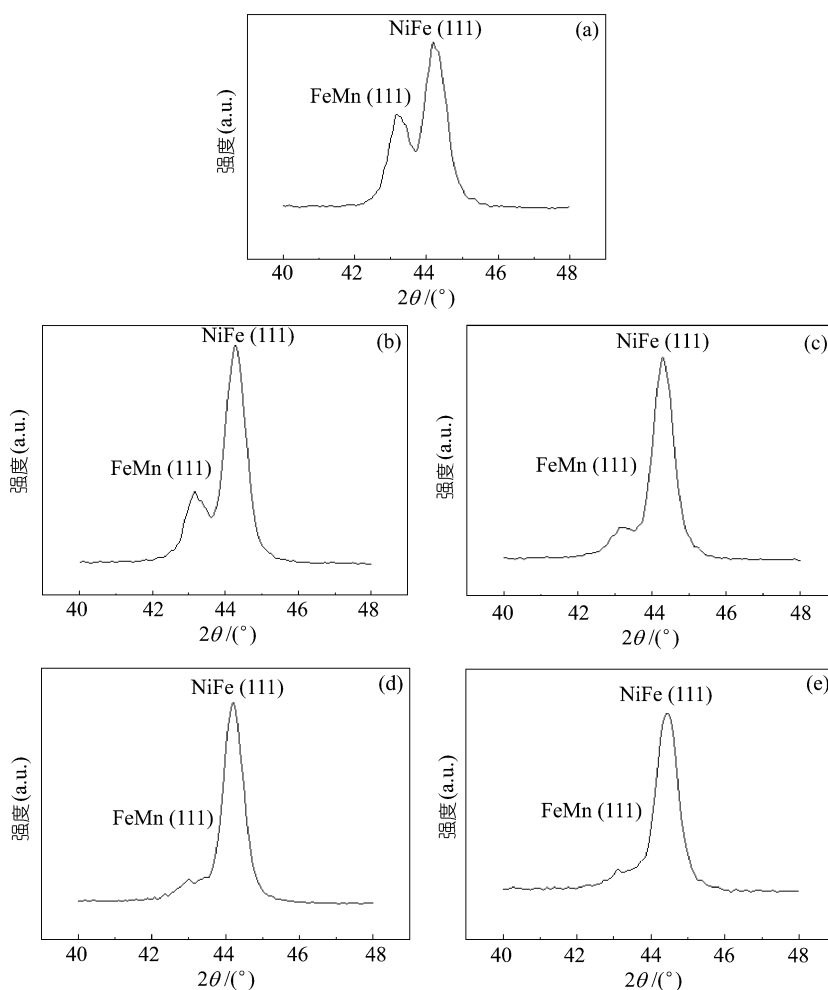


图 3 Ta(8 nm)/NiFe(16 nm)/Ag(x nm)/FeMn(16 nm)/Ta(6 nm) 薄膜中随 Ag 厚度增加的 XRD 曲线
(a) ~ (e) 对应的 Ag 厚度分别为 0, 0.08, 0.16, 0.4 和 1.2 nm

图 4 是第 3 组样品 Ta(8 nm)/NiFe (16 nm)/Bi(x nm)/FeMn(16 nm)/Ta(6 nm)薄膜随 Bi 厚度增加的 XRD 曲线图, 其中图 4(a) ~ (d) 分别对应 Bi 厚度为 0, 0.4, 0.8 和 2 nm. 从图 4(a) 可以看到, 当没有沉积 Bi 时, 双层膜有很强的 NiFe 和 FeMn 的(111)衍射峰. 在 NiFe 上即使沉积少量的 Bi 也会造成 FeMn 的(111)衍射峰消失. Bi 晶体属于菱方晶系, 其晶格常数是 4.55 Å. 在 NiFe 层上沉积 Bi 后, 由于晶体结构和点阵常数均与 NiFe 层明显不同, Bi 原子不可能在 NiFe 层上共格外延生长. 因此, Bi 对 FeMn 层(111)织构的影响比 Ag 更显著. 由图 4(b) 可见, 插入 0.4 nm 的 Bi 就完全破坏了 FeMn 的(111)织构, 导致 H_{ex} 减小.

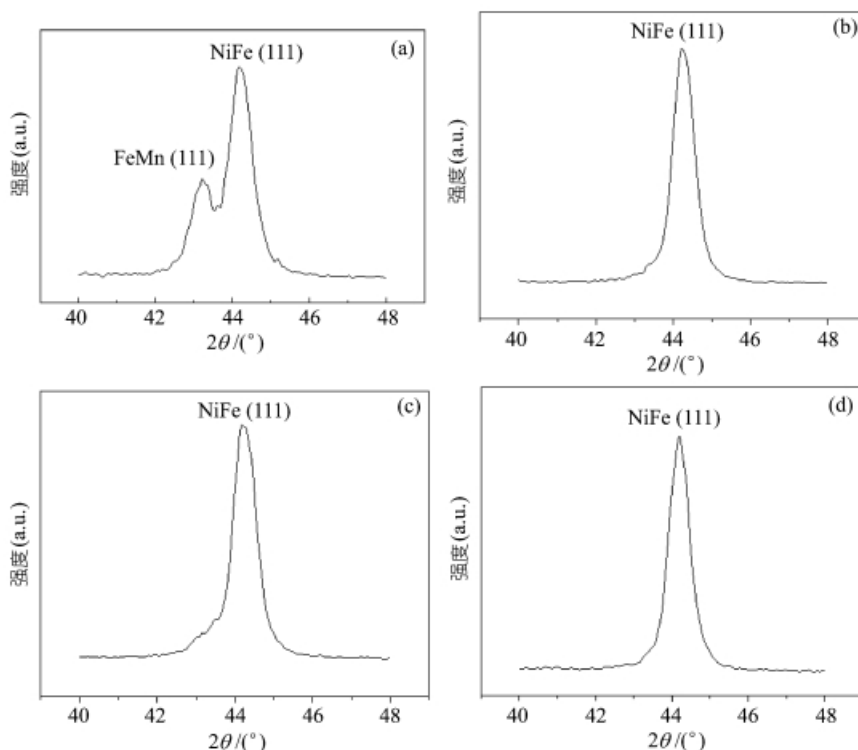


图 4 Ta(8 nm)/NiFe(16 nm)/Bi(x nm)/FeMn(16 nm)/Ta(6 nm)薄膜中随 Bi 厚度的增加 XRD 曲线图
(a) ~ (d) 对应的 Bi 厚度分别为 0, 0.4, 0.8 和 2 nm

图 1 有一个有趣的现象, 插入 Bi 厚度小于 0.2 nm 时, H_{ex} 下降十分缓慢, 只有当 Bi 层厚度超过 0.3 nm 时, H_{ex} 才迅速下降, 此时的下降趋势与插入 Ag 的曲线相似. 实际上, Bi 是表面活性元素, 最初沉积的 Bi 原子要上浮到 FeMn 表面, 所以最初沉积的 Bi 原子对交换耦合影响较小. 为了证实这一推测, 我们用 XPS 研究了 Bi, Ag 和 Cu 在 FeMn 层中 FeMn 层表面的分布.

进行 XPS 实验时, 采用变角 XPS 技术分析样品表面^[14], 以测量不同深度的信息. XPS 的探测深度 d 与光电子出射角 α 、光电子的非弹性散射平均自由程 λ 的关系为 $d = 3\lambda \sin \alpha$ ^[18], λ 值可由 Tanuma 等人^[19]编的 31 种物质的光电子非弹性散射平均自由程获得. 出射角 α 从 15° 变到 90° , 对应探测深度在 0.6 ~ 6.5 nm 范围内变化^[19], 出射角越大对应的探测深度越深. 图 5 为沉积 0.24 nm Bi 样品的 Bi 4f 角分辨 XPS 能谱图, 从图中可以看出在样品表面有较强 Bi 4f

信号. 但是, 由于 FeMn 的厚度超过 XPS 对该薄膜的最大探测深度 6.5 nm, 那么, 来自隔离 Bi 层的信息应该不会被探测到. 所以, 上面实验结果表明, 在样品制备过程中, 隔离 Bi 层中的 Bi 原子迁移到 FeMn 层表面. 当出射角 $\alpha=15^\circ$ 时, Bi 4f 的电子结合能值为 158.5 eV, 这与 Bi₂O₃ 中 Bi 4f 的电子结合能一致^[20], 这只能是隔离 Bi 层中的 Bi 原子已迁移到 FeMn 层表面, 当样品从薄膜沉积系统转移到 XPS 系统中时, 它们在空气中被氧化所致. 另外, 从图 5 还可以看出随着出射角的增加即探测深度的增加, 除 Bi³⁺ 4f 峰外还逐渐出现了单质 Bi 4f 峰(其峰位为 156.8 eV). 为了进一步研究 Bi 在 FeMn 中的分布, 对 Bi 的沉积厚度为 0.24 nm 的样品进行了深度剖析. 实验结果表明, 在 FeMn 剥离过程中一直存在少量的单质 Bi 分布在 FeMn 中. 这

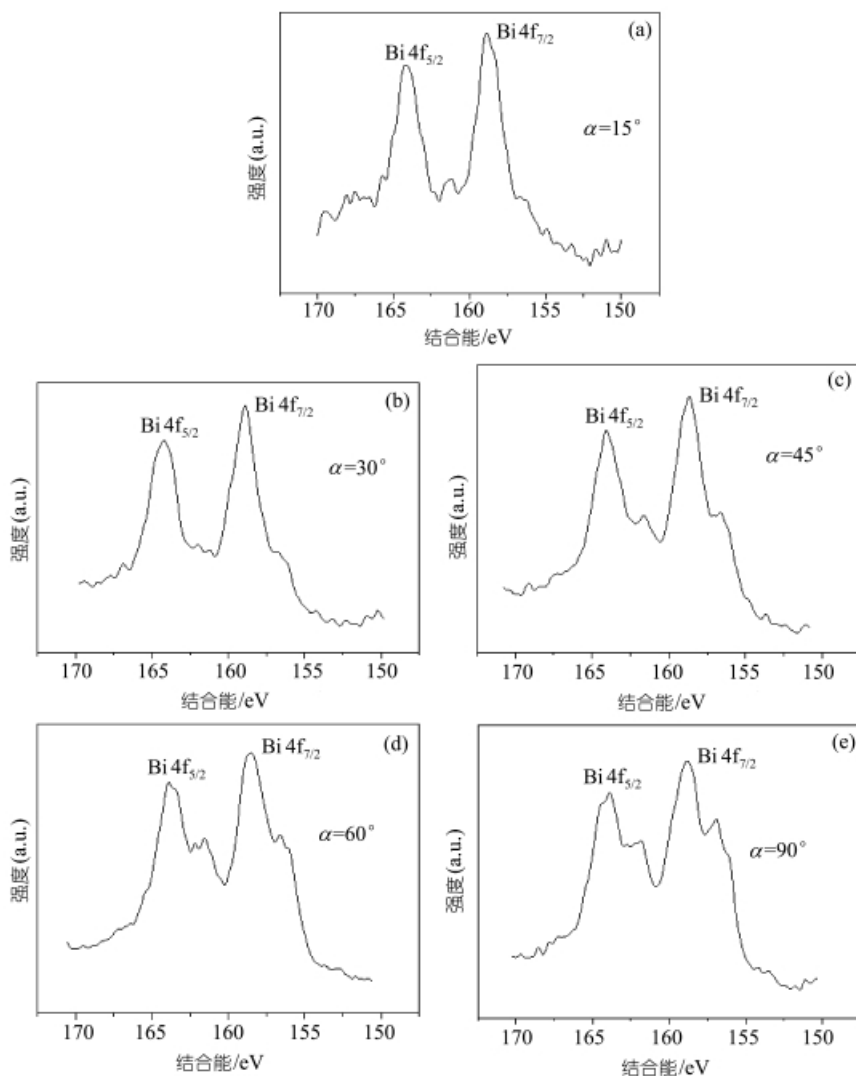


图 5 薄膜 Ta(10 nm)/NiFe(10 nm)/非磁金属层(x)/FeMn(13 nm)/Ta(7 nm)沉积了 0.24 nm Bi 的样品的角分辨 XPS 能谱图
 α 为光电子出射角

也表明在样品制备过程中 Bi 已迁移到 FeMn 层中, 有可能形成 Fe-Mn-Bi 三元合金或作为杂质存在 FeMn 层中, 这势必破坏 FeMn 的反铁磁性能^[21]. 同样的实验方法, 我们用 XPS 也分析了 Cu 和 Ag 在 FeMn 中的分布, 没有发现 Cu 和 Ag 迁移到 FeMn 层中. 当沉积 Bi 的厚度增加时, 由于 FeMn 表面已覆盖了一层 Bi 原子, 体系表面能已显著下降, Bi 的继续上浮缺乏推动力, FeMn 层开始在其上面形核、生长. H_{ex} 随插入 Bi 层厚度的增加迅速下降.

我们的实验结果表明: 对各种 FM/非磁金属隔离层/AF 体系, 简单地引进衰减长度 L 来表征隔离层是不够的. 对各种体系需要获得充分的界面微结构信息. 对表面能较低的活性元素, 还需考虑它们上浮到表面对 H_{ex} 的影响.

3 结论

通过对 NiFe/非磁金属隔离层/FeMn 系统中交换耦合场 H_{ex} 相对于隔离层 Bi, Ag 和 Cu 的沉积厚度的变化关系的研究, 我们发现, 交换偏置场 H_{ex} 的大小同隔离层原子与 NiFe 层晶格匹配状况有一定的关系. 当隔离层原子的晶体结构与 NiFe 层晶体结构相同且晶格常数相近时(例如 Cu), 隔离层以及 FeMn 层都可以相继外延生长, FeMn 层的(111)织构得以继承, 交换耦合场 H_{ex} 随沉积厚度增加下降较缓慢. 然而, 当隔离层原子的晶体结构与 NiFe 层晶体结构相同但晶格常数相差较大或者当隔离层原子的晶体结构与 NiFe 层晶体结构不同且晶格常数相差较大时, 隔离层以及 AF 层都不能外延生长, FeMn 层的织构将会受到破坏, 那么, 交换耦合场 H_{ex} 随沉积厚度增加迅速下降. 隔离层为表面活性原子 Bi 时, 若沉积量很少, 它们将上浮到 FeMn 层表面, 因而对交换耦合场 H_{ex} 影响很小. 只有当沉积量较多时(例如 0.3 nm Bi), 才使 H_{ex} 迅速下降.

参 考 文 献

- 1 Grünberg P, Schreiber R, Pang Y, et al. Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayer. *Phys Rev Lett*, 1996, 57: 2442~2445
- 2 Baibich M N, Broto J M, Fert A, et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys Rev Lett*, 1998, 61: 2472~2475
- 3 Parkin S S P, More N, Roche K P. Oscillation in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr. *Phys Rev Lett*, 1990, 60: 2304~2307
- 4 Schintaku K, Datoh Y, Shinjo T. Magnetoresistance effect and interlayer exchange coupling in epitaxial Fe/Au(100) and Fe/Au(111) multilayer. *Phys Rev B*, 1993, 47: 14584~14588
- 5 Meiklejohn W H, Bean C P. New magnetic anisotropy. *Phys Rev B*, 1956, 102: 1423~1428
- 6 Dieny B, Speriou V S, Parkin S S P, et al. Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic mulilayers. *Phys Rev B*, 1991, 43: 1297~1300
- 7 Jungblut R, Coehoorn R, Johnson M T, et al. Orientational dependence of the exchange biasing in molecular-beam-epitaxy-grown $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ bilayers. *J Appl Phys*, 1994, 75: 6659~6662
- 8 Nogues J, Lederm D, Moran T J, et al. Positive exchange bias in FeF_2 -Fe bilayers. *Phys Rev Lett*, 1997, 76: 4624~4627
- 9 Koon N C. Calculations of exchange bias in thin films with ferromagnetic/antiferromagnetic interface. *Phys Rev Lett*, 1997, 78 (25): 4865~4868
- 10 Chulthess T C, Butler W H. Consequences of spin-flop coupling in exchange biased films. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 4516~4519
- 11 Gökemeijer N J, Ambrose T, Chien C L. Long-range exchange bias across a spacer layer. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 4270~4273

- 12 Thomas L, Kellock A J, Parkin S S P. On the exchange biasing through a nonmagnetic spacer layer. *J Appl Phys*, 2000, 87: 5061~5063
- 13 Mewes T, Roos B F P, Demokritov S O, et al. Oscillatory exchange bias effect in FeNi/Cu/FeMn and FeNi/Cr/FeMn trilayer systems. *J Appl Phys*, 2000, 87: 5064~5066
- 14 Yu G H, Chai C L, Zhu F W, et al. Interface reaction of NiO/NiFe and its influence on magnetic properties. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1706~1708
- 15 Sun H P, Zhang Z, Wang W D, et al. Microstructure of columnar crystallites in Ni₈₀Fe₂₀/Cu magnetic multilayers. *J Appl Phys*, 2000, 87(6): 2835~2839
- 16 Choukh A M. Effect of interface on exchange coupling in NiFe/FeMn system. *IEEE Trans Magn*, 1997, 33: 3676~3681
- 17 Nakagawa S, Nishimura K, Shimizu Y, et al. Improvement of crystallinity and exchange bias field in reverse type NiFe/FeMn bilayer using Si/NiFe composite type of underlayers. *IEEE Trans Magn*, 1999, 35: 2970~2976
- 18 Atanassova E, Dimitrova T, Koprinarova J. AES and XPS study of thin RF-sputtered Ta₂O₅ layers. *Applied Surface Science*, 1995, 84: 193~202
- 19 Tanuma S, Powell C J, Penn D R. Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials. *Surface and Interface Analysis*, 1988, 11: 577~589
- 20 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer, USA, 1979. 162
- 21 Yu G H, Li M H, Zhu F W, et al. Interlayer segregation in magnetic multilayers and its influence on exchange coupling. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 94~96