

磁控溅射 NiO/NiFe 薄膜的磁性及 XPS 研究*

于广华 柴春林 朱逢吾

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

赖武彦

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 用射频/直流磁控溅射制备了 Ta/NiO_x/Ni₈₁Fe₁₉/Ta 磁性薄膜, 并利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)和振动样品磁强计(VSM)研究了 NiO_x 不同化学状态对 Ni₈₁Fe₁₉ 交换耦合场 H_{ex} 及该磁性薄膜的矫顽力 H_c 的影响以及 NiO/Ni₈₁Fe₁₉ 界面反应. 结果表明: 反应溅射中的 Ar/O₂ 比对 NiO_x 中镍的化学状态有很大的影响, 当溅射气压为 0.57 Pa, Ar/O₂ 为 7:1 时, 制备的 NiO_x 中的 $x \approx 1$, 镍为 +2 价, 相应的 H_{ex} 最大. Ar/O₂ 比偏离 7:1 时, NiO_x 层中出现单质镍和 +3 价的镍, 相应的 H_{ex} 也下降, 单质镍的出现还会增大该磁性薄膜的矫顽力 H_c . XPS 的分析还表明, 在 NiO/NiFe 界面发生了反应: $\text{NiO} + \text{Fe} = \text{Ni} + \text{FeO}$ 和 $3\text{NiO} + 2\text{Fe} = 3\text{Ni} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. 给出了界面上存在磁性杂质的证据, 这些磁性杂质会影响 NiO/NiFe 的 H_{ex} 和 H_c .

关键词 NiO_x/NiFe 磁性杂质 交换耦合场 H_{ex} 矫顽力 H_c X 射线光电子能谱(XPS)

自旋阀结构的巨磁电阻薄膜被用于制作计算机硬盘读头具有广阔的应用前景^[1], 在该结构中利用了反铁磁层对铁磁层的钉扎作用, 因此最近几年研究反铁磁层对铁磁层的交换偏置已经引起了电子技术和物理领域的极大兴趣. 虽然已对各种交换偏置系统做了广泛的研究, 但到目前为止, 交换偏置机理仍不甚清楚.

最早的理论模型认为^[2], 交换耦合场 H_{ex} 是由反铁磁层表面未补偿的单层自旋与铁磁层自旋耦合产生的, 但其计算值比实验值高 100 倍. 1987 年, Mauri 等人假设 AF 层中形成了畴壁, 因而使计算的 H_{ex} 与实验符合^[3]. 随后, Malozemoff^[4]提出界面粗糙度会引起 AF/FM 界面的随机交换相互作用, 导致在 AFM 体内形成畴结构, 其畴壁与界面垂直. 他的 H_{ex} 计算值与实验也符合, 其物理图象更为合理. 看来获取实际材料中 AF/FM 界面微结构的详细信息, 对于检验以至形成新的模型都具有重要意义.

最早的用于自旋阀结构的钉扎材料是 FeMn, 其缺点是不抗腐蚀, 截止温度较低. 此外, 被研究较多的钉扎材料还有其他锰合金 X Mn(其中 X = Ni, Ir, Pt, Pd 等), CoO 和 NiO 等. 其中, NiO 具有优异的抗腐蚀性能, 相对高的截止温度和很大的电阻率, 已被尝试用到自旋阀薄膜中^[5]. 氧化镍的晶体结构属于 NaCl 类型, 它具有一个在 {111} 面排列的自旋磁结构. 通常人们认为交换偏置场 H_{ex} 的大小应该强烈地依赖 NiO 的(111)织构, 但是, X 射线衍射实验结果表明^[6,7]: 偏置场 H_{ex} 并不随 NiO(111)/NiO(200)的 X 光衍射强度比率的增加而增加. 实际上, 反铁磁材料对软磁材料的钉扎属于近距离耦合作用, 真正起作用的只是界面处的部分原子层, 所以, 弄清界面处氧化镍的化学状态同偏置场的关系显得十分重要. 本文主要研究了 NiO_x 对

NiFe 薄膜的钉扎作用,通过工艺参数的改变来提高钉扎作用,并通过 NiO_x/NiFe 双层膜界面的 XPS 研究,报道了界面磁性杂质的产生机制,并讨论了这些磁性杂质对 H_{ex} 和 H_c 的影响.

1 实验

样品在磁控溅射仪中制备.用射频/直流磁控溅射在清洗干净的玻璃基片上依次溅 Ta(12 nm)/NiO(50 nm)/ $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (7 nm)/Ta(9 nm),详细的实验细节见文献[8].用 JDJ9600 型振动样品磁强计测量多层膜的磁滞回线,为了增大信号强度,将 6 片样品叠放在一起进行测试,并注意所有样品的方位要与沉积薄膜时诱发磁场的方向相对应.由测出的磁滞回线可求出 NiO 对 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 的 H_{ex} 和该薄膜 H_c .用于 XPS 分析的样品结构为 Ta(12 nm)/NiO(50 nm)和 Ta(12 nm)/NiO(50 nm)/ $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (3 nm)/Ta(3 nm),它们与用于磁性测量的样品在同一次溅射工艺下制备.样品制备完毕后,立刻送入 MICROLAB MK II 型 XPS 系统中进行测试,实验细节及谱图处理见文献[8].

2 结果和讨论

图 1(a)曲线 1 给出了样品 Ta/NiO/NiFe/Ta 的 H_{ex} 与 Ar/ O_2 比例的关系曲线,溅射时 Ar 和 O_2 的总气压为 0.57 Pa. 可以看到当 Ar/ O_2 较小时, H_{ex} 很弱,随着 Ar/ O_2 比例的增加, H_{ex} 也随之增加,当在 Ar/ $\text{O}_2 = 7/1$ 的气氛下沉积时, H_{ex} 达到最大值 $9.6 \times 10^3 \text{ A/m}$. 随着 Ar/ O_2 比例的进一步增加, H_{ex} 逐渐减小,并最终失去钉扎作用,此时 Ar/ O_2 为 13/1. 混合气体 Ar 和 O_2 的比例不但对 H_{ex} 有很大影响,而且对该薄膜的 H_c 也有影响. 图 1(a) 曲线 2 所示为混合气体 Ar 和 O_2 的比例与薄膜 H_c 的关系. 从图中看到,随着 Ar/ O_2 比例的增加, H_c 也随之增大. 图 1(b) 为 Ar/ O_2 为 7/1 时,在不同的溅射气压下制备的 Ta/NiO/NiFe/Ta 样品的 H_{ex} . 从中可以发现,溅射气压越低, H_{ex} 就越大. 为了解释以上磁性原因,按照同样的工艺制备了用于 XPS 分析的样品,并利用谱线拟合技术对 XPS 测试结果进行了研究.

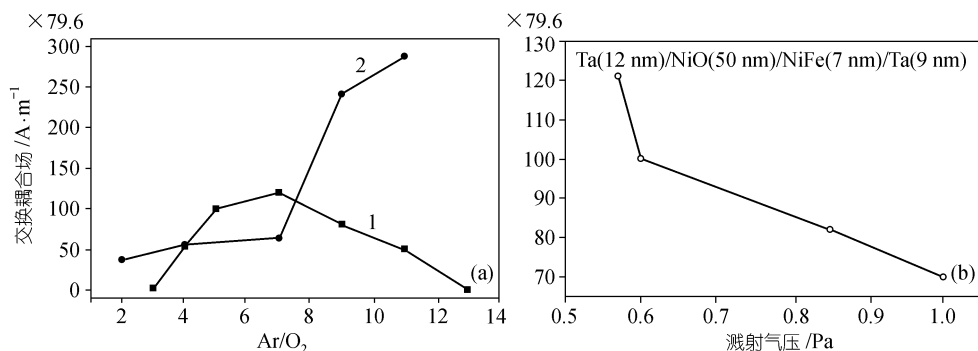


图 1 (a) 曲线 1 示交换耦合场 H_{ex} 与 Ar/ O_2 比例的关系, 曲线 2 示混合气体 Ar 和 O_2 的比例与薄膜矫顽力 H_c 的关系, 溅射气压为 0.57 Pa. (b) 溅射总气压对交换耦合场 H_{ex} 的影响, Ar/ O_2 为 7 : 1

当 Ar/ $\text{O}_2 = 3 : 1$, 溅射气压为 0.57 Pa 时, 从 Ta(12 nm)/NiO $_x$ (50 nm) 中的 Ni 2p 的 XPS 谱图中可以看到 Ni 2p $_{3/2}$ 的电子结合能为 856.7 eV, 经查 XPS 手册^[9]可知, 为 Ni_2O_3 的峰. Ni_2O_3 为非反铁磁性材料, 所以, 在图 1(a) 曲线 1 中 H_{ex} 几乎等于零. 图 2(a) 对应 Ar/ $\text{O}_2 = 4 : 1$ 时 NiO $_x$ 中的 Ni 2p 的 XPS 拟合谱图, 853.3 eV 处的拟合峰 1 为 +2 价镍的 2p $_{3/2}$ 峰, 856.0 处的拟合峰 2

为 +3 价镍的 $2p_{3/2}$ 峰, 拟合计算结果表明 +3 价镍占 48%, +2 价镍占 52%, 拟合峰 3, 4, 7 和 8 为伴峰, 拟合峰 5 和 6 分别为 +2 和 +3 价镍的 $2p_{1/2}$ 峰. 对 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 7:1$, 溅射气压为 0.57 Pa 的 NiO_x 中的 Ni 2p 的 XPS 谱图分析, 可以得到 Ni $2p_{3/2}$ 的电子结合能为 854.0 eV, 基本上对应着单一化学状态 NiO 的峰. 图 2(b) 为 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 9:1$, 溅射气压为 0.57 Pa 时的 NiO_x 中的 Ni 2p 的 XPS 拟合谱图, 852.3 eV 处的拟合峰 1 为单质镍的 $2p_{3/2}$ 峰. 854.6 eV 处的拟合峰 2 为 +2 价镍的 $2p_{3/2}$ 峰, 拟合计算结果表明单质镍占 44%, +2 价镍占 56%. 对 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 13:1$, 溅射气压为 0.57 Pa 的 NiO_x 中的 Ni 2p 的 XPS 谱图分析, 可以得到 Ni $2p_{3/2}$ 的电子结合能为 852.3 eV, 对应着单一化学状态的单质镍. 从以上 XPS 分析结果可以看到, $\text{Ar}/\text{O}_2 = 3:1$ 时, 由于氧分压较高, Ni 被充分氧化形成 Ni_2O_3 . 随 Ar/O_2 的增加, 氧分压降低, 因而具有反铁磁性的 NiO 含量逐渐增多, H_{ex} 越来越大, 当 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 7:1$ 时, 所有被溅射出来的 Ni 基本上氧化成 NiO, H_{ex} 最大. 此后随着 Ar/O_2 进一步的增加, 由于氧分压的下降氧的供应不足, 单质镍的含量逐渐增加, NiO 的含量逐渐减小. 由于单质镍是磁性材料, 不是反铁磁材料, 所以 H_{ex} 越来越小. 当 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 13:1$ 时, 氧分压太低, 几乎不形成 NiO, H_{ex} 最小. 当 Ar/O_2 为 $3:1 \sim 7:1$ 时, 出现的 Ni_2O_3 为弱磁性材料, 它对薄膜的 H_c 没有多大影响, 所以图 1(a) 曲线 2 中看到的基本上是一条水平直线. 当 Ar/O_2 为 $7:1 \sim 13:1$ 时, 由于出现了单质镍其 H_c 较大, 所以该薄膜的 H_c 逐渐增大. 对 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 7:1$, 溅射总气压为 0.6 Pa 条件下制备的 NiO_x 中的 Ni 2p 的 XPS 谱图进行拟合, 结果表明单质镍占 18%, +2 价镍占 82%. 可见溅射总气压的变化也会影响 NiO_x 的化学状态. 以上分析结果表明: 由于溅射工艺的不同, 在 NiO_x 层中(包括 NiO_x/NiFe 界面), 除了 NiO 外还形成了其他磁性杂质, 这些磁性杂质严重影响了薄膜的 H_{ex} 和 H_c .

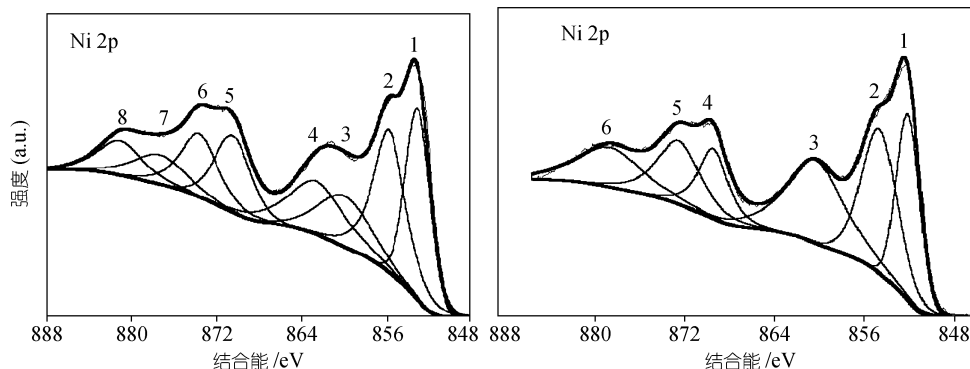


图 2 对应 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 4:1$ (a) 和 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 9:1$ (b) 的 NiO_x 中的 Ni 2p 的 XPS 拟合谱图

对样品 Ta(12 nm)/NiO(50 nm)/ $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (3 nm)/Ta(3 nm) 进行 XPS 分析可得到 NiO/NiFe 界面的信息. 首先, 用低能 Ar^+ 离子(束能电压为 500V)将 3nm Ta 保护层清洗掉. 同时, 利用 5° 光电子出射角收集到的 XPS 谱图监视 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 层的出现. 然后, 对 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 层薄膜进行角分辨 XPS 分析, 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: $d = 3\lambda \sin \alpha^{[10]}$. 对 Al K α X 光源来说, 在 Fe 和 FeO(或 Fe_2O_3) 中的 Fe 2p 的非弹性散射平均自由程 $\lambda^{[11]}$ 分别为 10 和 12 Å. 在 Ni 和 NiO 中 Ni 2p 的非弹性散射平均自由程 $\lambda^{[11]}$ 分别为 8.2 和 10 Å. 所以, 当使用 90° 的光电子出射角时, 可以获得 NiO/NiFe 界面的信息. 实验结果表明: 当 α 在 $15^\circ \sim 90^\circ$ 变化时, 由 Fe 2p 的 XPS 能谱图的比较结果, 可以看出随 d 的增加, Fe 2p 峰变宽, 说明铁出现了不同的化学状态, 90° 的出射角时探测到的是 NiO/

NiFe 界面的信息. 图 3 就是对应 90° 的出射角时的 Fe $2p_{3/2}$ 计算机拟合曲线, 经查 XPS 手册^[9]可知: 706.6 eV 处的拟合峰 1 为单质铁的 $2p_{3/2}$ 峰; 709.0 eV 处的拟合峰 2 为 +2 价铁的 $2p_{3/2}$ 峰; 711.3 eV 处的拟合峰 3 为 +3 价铁的 $2p_{3/2}$ 峰. 拟合计算表明 Fe 约占 41%, Fe^{2+} 约占 24%, Fe^{3+} 约占 35%. 同样, 当 α 在 $15^\circ \sim 90^\circ$ 变化时, 由 Ni 2p 的 XPS 能谱图的比较结果, 可以看出随 d 增加, 只有对应 90° 出射角时的 Ni 2p 有所变宽. 图 4 为它的拟合曲线. 经查 XPS 手册^[9]可知, 852.3 eV 处的拟合峰 1 为单质镍的 $2p_{3/2}$ 峰, 869.60 eV 处拟合峰 4 为其 $2p_{1/2}$ 峰, 拟合峰 3 和 6 为其伴峰. 854.5 eV 处的拟合峰 2 为 +2 价的镍的 $2p_{3/2}$ 峰, 874.00 eV 处的拟合峰 7 为其 $2p_{1/2}$ 峰, 拟合峰 4 和 8 为其伴峰. 拟合计算结果表明 Ni 约占 62%, Ni^{2+} 约占 38%. 由拟合结果, 进一步估算得出: 界面附近的 $Ni_{81}Fe_{19}$ 已变为含 Fe 不到原子分数 8% 的 NiFe 合金.

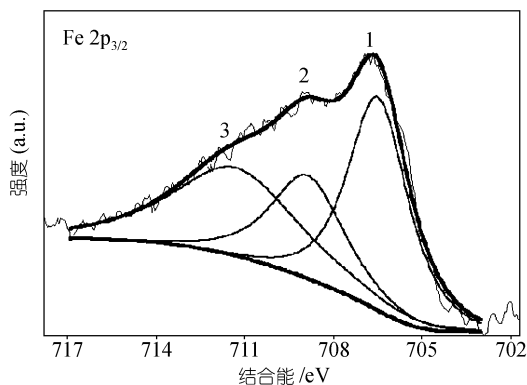


图 3 NiO/NiFe 界面处的 Fe $2p_{3/2}$ 的 XPS 谱图的计算机拟合曲线
光电子出射角 $\alpha = 90^\circ$

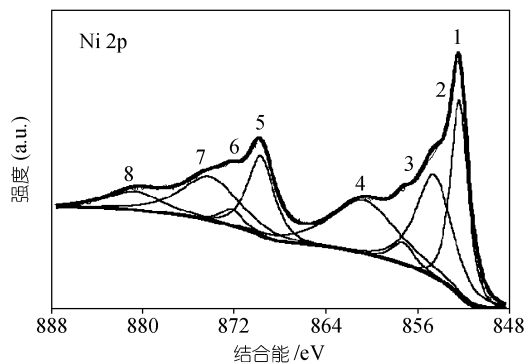


图 4 NiO/NiFe 界面处的 Ni 2p 的 XPS 谱图的计算机拟合曲线
光电子出射角 $\alpha = 90^\circ$

在样品制备过程中, 反应溅射制得 NiO 膜后, 将溅射室抽回到 4×10^{-5} Pa 的高真空除氧, 并且将 NiFe 靶预溅 30 min 以去掉靶材表面可能的氧化物, 然后, 在 NiO 膜上镀出纯净的 NiFe 膜. 因此, XPS 探测到的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 不是在制膜过程中形成的. 我们认为在 NiO/NiFe 界面发生了以下反应: $NiO + Fe = Ni + FeO$ 和 $3NiO + 2Fe = 3Ni + Fe_2O_3$. 在该反应中, $25^\circ C$ 时 Gibbs 自由能的变化分别为 -33.25 和 -108.87 KJ/mol^[12], 这在热力学上是有利的反应. 从化学动力学来看, NiO 的形成焓为 2.49 eV^[12], 而在磁控溅射中从靶材上被溅射下来到达基片的原子所具有的能量约为几个到十几个电子伏特^[13], 这说明上述化学反应在能量上可以进行. XPS 分析结果表明在 NiO/NiFe 界面附近产生了磁性杂质, 我们认为它们将减少 NiO 与 NiFe 有效的接触面积, 导致 H_{ex} 下降. 另一方面它们也会阻碍 FM 膜 NiFe 中磁畴壁运动, 导致 H_c 上升.

3 结论

总之, 通过 XPS 对 Ta/NiO_x/Ni₈₁Fe₁₉/Ta 磁性薄膜的研究可知, 反应溅射中的 Ar/O₂ 比对 NiO_x 中镍的化学状态有很大的影响. 在我们的磁控溅射设备中, 溅射总气压为 0.57 Pa, Ar/O₂ 为 7:1 时, 制备的 NiO_x 中的 $x \approx 1$, 镍为 +2 价, 相应的 H_{ex} 最大. Ar/O₂ 比超过 7:1 时出现单质镍, Ar/O₂ 小于 7:1 时出现 +3 价的镍, 它们都会降低 H_{ex} , 单质镍的出现还会增大该磁性薄膜 H_c . 溅射总气压的变化也可能影响 NiO_x 的化学状态. XPS 的分析还表明, 在

NiO/NiFe 界面发生了反应, 反应产物作为磁性杂质将严重影响 NiO 对 NiFe 的 H_{ex} 和 H_{c} .

参 考 文 献

- 1 Diény B J. Giant magnetoresistance in spin-valve multilayers. *Magn Magn Mater*, 1994, 136: 335 ~ 359
- 2 Meiklejohn W H, Bean C P. New magnetic anisotropy. *Phys Rev B*, 1956, 102: 1423 ~ 1428
- 3 Mauri D, Kay E, Scholl D, et al. Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate. *J Appl Phys*, 1987, 62: 3047 ~ 3050
- 4 Malozemoff A P. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic- antiferromagnetic interfaces. *Phys Rev B*, 1987, 35(7): 3679 ~ 3682
- 5 Hwang D G, Lee S S, Park C M. Effect of roughness slope on exchange biasing in NiO spin valves. *Appl Phys Lett*, 1998, 72 (17): 2162 ~ 2164
- 6 Shen J X, Kief M T. Exchange coupling between NiO and NiFe thin films. *J Appl Phys*, 1996, 79 (8): 5008 ~ 5010
- 7 Michel R P, Chaiken A, Kim Y K, et al. NiO exchange bias layers grown by direct ion beam sputtering of a nickel oxide target. *IEEE Trans Magn*, 1996, 32: 4651 ~ 4653
- 8 Yu G H, Chai C L, Zhao H C, et al. Interface reaction of Ta/NiO and its effect on exchange coupling. *J Magn Magn Mater*, 2001, 224: 61 ~ 64
- 9 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer, 1979. 76, 80
- 10 Atanassova E, Dimitrova T, Koprinarova J. AES and XPS study of thin RF-sputtered Ta₂O₅ layers. *Appl Surf Sci*, 1995, 84: 193 ~ 202
- 11 Tanuma S, Powell C J, Penn D R. Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials. *Surf Interface Anal*, 1988, 11: 577 ~ 589
- 12 Kubaschewski O, Alcock C B, Spencer P J. *Materials Thermochemistry*. New York: Pergamon Press, 1993. 278, 300
- 13 Kools J C S. Effect of energetic particle bombardment during sputter deposition on the properties of exchange-biased spin-valve multilayers. *J Appl Phys*, 1995, 77: 2993 ~ 2998