

磁性多层膜中 SiO_2/Ta 界面反应及其对缓冲层的影响

于广华^① 马纪东^① 朱逢吾^① 柴春林^②

(^①北京科技大学材料物理系, 北京 100083; ^②中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要 磁性多层膜常以金属 Ta 作为缓冲层. 利用磁控溅射方法在表面有 300 nm 厚 SiO_2 氧化膜的单晶硅(100)基片上沉积了 Ta/NiFe/Ta 薄膜. 采用 X 射线光电子能谱(XPS)对该薄膜进行了深度剖析, 并且对获得的 Ta 4f 和 Si 2p 的高分辨 XPS 谱进行计算机谱图拟合分析. 结果表明在 SiO_2/Ta 界面处发生了化学反应: $15 \text{SiO}_2 + 37 \text{Ta} = 6 \text{Ta}_2\text{O}_5 + 5 \text{Ta}_5\text{Si}_3$, 该反应使得界面有“互混层”存在, 从而导致诱发 NiFe 膜(111)织构所需的 Ta 缓冲层实际厚度的增加.

关键词 SiO_2/Ta 界面 界面反应 X 射线光电子能谱

在最近十几年, 磁性多层膜在磁电阻器件的开发和应用中起到了非常重要的作用, 尤其是自旋阀结构的巨磁电阻多层膜已被用于制作计算机硬盘读头和高灵敏度磁传感器等器件^[1]. 巨磁电阻多层膜每层的厚度只有纳米数量级, 所以界面的作用就非常重要. 从本质上说, 巨磁电阻效应就是一种界面现象, 界面结构的任何变化都可能对磁性产生较大的影响^[2]. 因此, 目前有较多的文献报道巨磁电阻多层膜中界面互扩散及界面化学反应^[3-6], 如 Antel 等人研究了 FeMn/Co 界面反应对交换耦合的影响^[3], Brückner 等人讨论了 NiFe/Cu/NiFe 中 Cu 的扩散对有关磁性的影响. 最近, 我们在 NiO/NiFe 界面处也发现了一个热力学上有利的化学反应, 并且该反应是影响铁磁/反铁磁薄膜间交换耦合的一个重要因素^[7]. 所有这些界面微结构细节的研究对于更好地理解巨磁电阻效应机制将具有十分重要的意义.

磁性多层膜通常以 Si 为基片用金属 Ta 作为缓冲层, 但至今很少见到有关 Ta 缓冲层与单晶硅基片相互作用的文献报道. 一般来说, Ta 作为缓冲层诱发 NiFe 膜(111)织构时需要一个最小厚度. 大量的文献表明利用磁控溅射方法制备的磁性多层膜中所需的 Ta 缓冲层的最小厚度约 5 nm^[3, 8], 而采用蒸发沉积技术制备磁性多层膜中所需的 Ta 缓冲层的最小厚度却只有 3 nm^[9]. 为了查明其原因, 本文采用磁控溅射方法在表面有 300 nm SiO_2 氧化膜的单晶硅(100)基片上沉积了 Ta/NiFe/Ta 薄膜, 并利用 X 射线光电子能谱(XPS)技术研究了单晶硅表面 SiO_2 氧化层与缓冲层 Ta 间的界面, 发现在该界面处存在着一个热力学上有利的化学反应, 该反应导致用于诱发 NiFe 膜(111)织构的 Ta 缓冲层所需的最小厚度增加.

1 实验

样品在 DV-52 型磁控溅射仪中制备. 在清洗干净的表面有 300 nm SiO_2 氧化膜的单晶硅(100)基片上沉积了 Ta(5 nm)/NiFe(10 nm)/Ta(3 nm)薄膜, 括号中数值为膜的厚度. 本底真空度优于 4×10^{-5} Pa, 溅射时氩气压为 0.5 Pa; 基片用水冷却, 且在基片上加有 20.0×10^3 A/m 的外磁场, 以诱发出一个易磁化方向. 这个工艺与沉积自旋阀巨磁电阻多层膜 Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn/Ta 的工艺相同^[10]. 样品制备完毕后在 48 h 内送入 MICROLAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪中, 电子能谱仪分析室真空度优于 3×10^{-7} Pa, X 射线光源 $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV), 能量分析器的扫描模式为 CAE, 通过能量为 50 eV. 深度剖析时离子刻蚀工作条件: 入射离子为 Ar^+ , 工作气压为 1×10^{-4} Pa, 能量电压为 500 V, Ar^+ 电流密度是 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 尽管用 Ar^+ 进行 XPS 深度剖析可能会对原子的电子结合能有所影响, 但是 Sharma 等人^[11] 认为这是用来研究磁性多层膜的原子层间扩散、化学状态和氧化深度等方面非常实用的方法. 为了减小 Ar^+ 刻蚀对原子的电子结合能可能造成的影响, 本实验采用了低能 Ar^+ 对薄膜进行刻蚀. 收集数据时, 光电子出射角为 90° , 并且在刻蚀 NiFe 膜时每过 15 s 收集一组数据. 当 Si 2p XPS 峰出现时即可停止刻蚀, 但这时离界面可能还有几个纳米的距离. 这是因为 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: $d = 3 \lambda \sin \alpha$ ^[12]. 对 $\text{MgK}\alpha$ X 射线光源来说, 在 Si 中 Si 2p 的非弹性散射平均自由程 λ 为 2.6 nm, 在 Ta 中 Ta 4f 的非弹性散射平均自由程 λ 为 1.7 nm^[13], 使用 90° 的光电子出射角时可获得 0~3.2

范围内的信息(因为大约 95%的光电子信号来自这个深度). 所以, 不必刻蚀到 SiO₂/Ta 界面即可得到界面的信息. 为了消除荷电效应的影响, 对每个 XPS 图谱用 C1s 外标法进行谱线能量校正. 用 XPS 系统配备的 Gaussian (80%)-Lorentzian (20%)曲线拟合程序(包括原子的灵敏度因子)对所得的谱线进行拟合, 峰面积拟合误差小于 5%.

2 结果与讨论

图 1 为 SiO₂/Ta 界面附近收集的 Ta 4f 高分辨 XPS 谱的计算机拟合曲线, 根据 XPS 手册^[14]可知: 21.70 eV 处的拟合峰 1 为单质钽的 4f_{7/2} 峰, 23.50 eV 处的拟合峰 2 为其 4f_{5/2} 峰; 26.20 eV 处的拟合峰 3 为+5 价钽或钽硅化合物中钽的 4f_{7/2} 峰, 28.10 eV 处的拟合峰 4 为其 4f_{5/2} 峰. 图 2 为 SiO₂/Ta 界面附近收集的 Si 2p 高分辨 XPS 谱, 其峰位在 102.50 eV 处. 这个位置既不是单质硅的位置也不是+4 价硅的位置, 再由计算机拟合的 Ta 4f 高分辨 XPS 谱, 我们可以推断

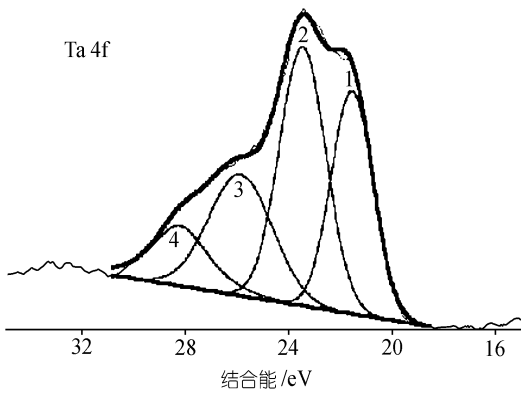


图 1 SiO₂/Ta 界面附近 Ta 4f 高分辨谱的计算机拟合曲线
峰 1 和 2 分别为单质 Ta 4f_{7/2} 峰和 Ta 4f_{5/2} 峰, 峰 3 和 4 分别为+5 价 Ta 4f_{7/2} 峰和 Ta 4f_{5/2} 峰

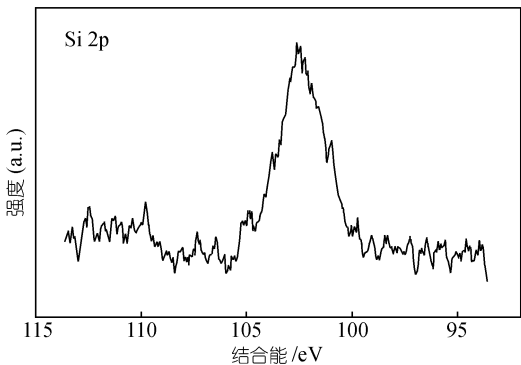


图 2 SiO₂/Ta 界面附近收集的 Si 2p 高分辨 XPS 谱

可能在 SiO₂/Ta 界面发生了化学反应形成了钽硅化合物. 但由于从 XPS 手册^[14]查不到钽硅化合物中 Si 2p 峰位电子结合能的数据, 那么实验测出的 Si 2p 的 102.50 eV 处峰位是否就是钽硅化合物中 Si 2p 的峰位呢? 由二元合金相图^[15]可知: 钽和硅可以形成多种化合物, 如 TaSi₂, Ta₂Si 和 Ta₅Si₃ 等. 对钽硅化合物标样进行了 XPS 测试标定, 发现只有 Ta₅Si₃ 中 Si 2p 的 102.35 eV 的电子结合能数据与本实验结果基本一致. 因此, 我们认为在 SiO₂/Ta 界面上发生了以下反应: 15 SiO₂ + 37 Ta = 6 Ta₂O₅ + 5 Ta₅Si₃. 对这个反应, 25℃时吉布斯自由能的变化为-320.58 kJ/mol^[16], 这在热力学上来说是利反应. 从动力学来看, SiO₂ 形成焓为 9.46 eV^[16], 而在磁控溅射中从靶材上被溅射下来的原子所具有的能量约为几个至十几个电子伏特^[17], 这说明上述化学反应可以进行. 该反应使得 SiO₂/Ta 界面有“互混层”存在, 这将消耗掉一部分 Ta 层. 由于 Ta 层是用来诱发磁性 NiFe 层(111)结构的缓冲层, 这样就会导致 Ta 缓冲层所需的实际厚度的增加. 一般来说, 利用磁控溅射在单晶硅基片上沉积磁性多层膜时, 所需要的 Ta 缓冲层要有一个最小厚度^[8], 约为 5 nm. 从以上实验结果来看, 5 nm 的 Ta 层要有一部分与基片发生化学反应. 对于蒸发沉积技术制备磁性多层膜来说, 由于蒸发原子的能量比溅射原子的能量低 1~2 个数量级^[17], 再者 SiO₂ 的形成焓较大, 所以, Ta 缓冲层一般不会与单晶硅基片发生化学反应. 因而, 用来诱发磁性 NiFe 层(111)结构的 Ta 缓冲层的最小厚度应该不需要 5 nm. 事实上, 从文献[9]报道数据来看, 3 nm 的 Ta 就足够了. 这也就解释了为什么利用溅射沉积技术沉积磁性多层膜比蒸发沉积技术制备磁性多层膜需要的 Ta 缓冲层的最小厚度要大.

Huang 等人^[18]在利用 X 射线衍射对单晶硅 Si(100)基片上沉积的 Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn/Ta 自旋阀多层膜研究时表明: 低温(240℃)退火时在 Si/Ta 界面产生了界面化学反应 Ta + 2Si = TaSi₂, 进一步较高温 (360℃)退火时将有可能产生少量的 Ta₅Si₃ 相. 事实上, 在单晶硅 Si(100)基片表面有约 0.9 nm 的 SiO₂ 氧化层, 由于 X 射线衍射的分辨率有限, 很难探测出较薄 SiO₂ 氧化层及其与 Ta 的反应“混合层”. 在样品制备态时, 由于溅射 Ta 原子具有很高的能量, 它们与 SiO₂ 氧化层将产生热力学上利化学反应. 因此, 严格说来, 在 Si 和 Ta 之间应有两个界面: 一

个是 Ta/SiO₂ 界面, 另一个是 SiO₂/Si 界面. 在样品制备态以及退火时都会在界面产生化学反应, 有新的相出现. 存在缓冲层时, 反应产物(新相)对磁性没有明显的影响^[18], 但是会导致 Ta 缓冲层所需的实际厚度的增加.

总之, 在利用磁控溅射沉积的磁性多层膜的 Ta 缓冲层与单晶硅基片界面处产生了化学反应, 该反应导致用于诱发 NiFe 膜(111)织构的 Ta 缓冲层所需的最小厚度增加.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 19890310)和北京市自然科学基金(批准号: 2012011)资助项目.

参 考 文 献

1 Hwang D G, Park C M, Lee S S. Exchange biasing in NiO spin valves. *J Magn Magn Mater*, 1998, 186: 265~276

2 Schulthess T C, Butler W H. Consequences of spin-flop coupling in exchange biased films. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 4516~4519

3 Antel W J Jr, Perjeru F, Harp G R. Spin structure at the interface of exchange biased FeMn/Co bilayers. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 1439~1442

4 Brückner W, Baunack S, Hecker M, et al. Interdiffusion in NiFe/Cu/NiFe trilayer: possible failure mechanism for magnetoelectronic devices. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 358~360

5 Thirle J -U, Pocker D J, White R L. Interface reactions between quaternary cobalt alloys and carbon coating in thin film disk media. *J Appl Phys*, 2000, 87: 2989~2993

6 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

7 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

8 Nishioka K, Gangopadhyay S, Fujiwara H, et al. Hysteresis and interaction between the magnetic layers in spin valves. *IEEE Trans Magn*, 1995, 31: 3949~3951

9 Lenssen K -M H, Kools J C S, De Veirman A E M, et al. MBE-grown spin valves. *J Magn Magn Mater*, 1996, 156: 63~64

10 Yu G H, Li M H, Zhu F W, et al. Interlayer segregation of Cu atoms in Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn/Ta spin-valve multilayers and its influence on magnetic properties. *J Appl Phys*, 2002, 91: 3759~3763

11 Sharma M, Wang S X, Nickel J H. Determination of barrier oxidation states in spin dependent tunneling structures. *J Appl Phys*, 1999, 85: 7803~7806

12 Atanassova E, Dimitrova T, Koprinarova J. AES and XPS study of thin RF-sputtered Ta₂O₅ layers. *Applied Surface Science*, 1995, 84: 193~202

13 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

14 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Muilenberg G E, ed. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1979. 52~144

15 Massalshi T B, Murray J L, Bennett L H, et al. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals, USA, 1986. 2052

16 SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). *Solution Data-base*. 1992.

17 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

18 Huang T C, Nozieres J -P, Speriousu V S, et al. Effect of annealing on the interfaces of giant-magnetoresistance spin-valve structures. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 1478~1480

(2002-01-04 收稿, 2002-05-08 收修改稿)