

文章编号: 1004-0609(2005)11-1811-05

不同能量沉积方式对薄膜界面反应的影响^①

于广华, 杨 钰, 冯 春, 韩 刚, 腾 蛟

(北京科技大学 材料物理与化学系, 北京 100083)

摘 要: 通过分子束外延(MBE)和脉冲激光沉积(PLD)将 1~10 个 Fe 原子层(ML)以楔型(wedge shape)方式分别沉积到 NiO(001) 基片上, 并对其进行了磁光克尔效应(MOKE)原位测试。结果表明: 通过 MBE 这种低能量沉积方式沉积的 Fe 原子层在 Fe/NiO 界面处产生了约 2 ML 的磁死层; 而通过 PLD 这种较高能量沉积方式沉积的 Fe 原子层在 Fe/NiO 界面处产生了约 3 ML 的磁死层。X 射线光电子能谱(XPS)研究 Fe/NiO 界面的结果表明: 两种沉积方式都能使 Fe 原子与单晶 NiO 在界面处发生化学反应, 这是导致磁死层的一个重要原因; 对于 MBE 和 PLD 沉积方式来说, 从靶材上被蒸发或溅射下来到达基片的原子所具有的能量很低, 分别约为 0.1 eV 和 1.0 eV, 反应层较浅; 磁控溅射沉积 Fe 原子的能量约为几~十几电子伏特, 导致的反应深度约 1.5 nm。

关键词: 界面反应; 磁性薄膜; X 射线光电子能谱

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Effect of deposition ways with different energy on interfacial reactions of thin films

YU Guang-hua, YANG Yu, FENG Chun, HAN Gang, TENG Jiao

(Department of Material Physics and Chemistry,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: One to ten Fe monatomic layers (ML) with wedge shape were deposited on the NiO(001) substrate by molecular beam epitaxial deposition (MBE) and pulse laser deposition (PLD), respectively. Thin films growth were characterized by in-situ analysis based on magneto-optic Kerr effect (MOKE). The results show that the Fe layer gives rise to an about 2 ML magnetic dead layer at the Fe/NiO interface by the method of MBE with low-energy deposition, and the magnetic dead layer is about 3 ML as to the method of PLD with higher-energy deposition. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis indicates that these two deposition ways can both cause the interfacial chemical reactions, which is an important reason for the magnetic dead layer. For MBE and PLD, the atoms evaporated or sputtered off from the target and arrived at the substrate are provided with kinetic energy of about 0.1 eV and 1.0 eV, respectively. Therefore, the interfacial reaction thickness is shallow. The interfacial reaction of the biggest thickness of 1.5 nm is caused by magnetron sputtering.

Key words: interfacial reactions; magnetic film; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

铁磁体上外延或沉积反铁磁体时, 其磁滞回线将沿磁场轴移动, 称为交换偏置现象^[1], 这是磁学中的一个重要发现。虽然几十年过去了, 但其机制

仍不清楚。近年来, 因为金属多层膜的巨磁电阻效应^[2]被用于高密度磁记录硬盘, 其中一个关键因素就是自旋阀结构中反铁磁/铁磁双层膜交换偏置的

① 基金项目: 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-04-0104); 教育部博士点基金资助项目(2003008003); 教育部科学技术研究重点资助项目(104023)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 于广华(1966-), 男, 教授, 博士

通讯作者: 于广华, 教授, 博士; 电话: 010-62332342; 传真: 010-62334950; E-mail: ghyu@mater.ustb.edu.cn

应用^[3], 这又重新推动了关于其物理机制的研究^[4]。巨磁电阻 GMR 和交换偏置场 H_{ex} 的理论预言值与实验值之间仍存在着较大的差异^[5], 这与多层膜中的界面行为有重要关系; 当然, 自旋极化电子通过界面的输运机制、自旋取向机理以及在铁磁和反铁磁界面的自旋状况等都与界面有关^[6]。大多数理论模型假设铁磁与非磁之间存在一个理想的界面^[7, 8]。实验结果表明^[9-12]: 磁行为极其敏感于界面粗糙度、界面的原子扩散、界面原子化学状态和界面几何结构; 另外, 应用器件小型化的发展趋势又强烈地依赖于界面的厚度, 而且薄膜的总厚度也要受到限制。界面实际上可能是几个原子层的延伸, 它对磁性产生重要影响。本文作者研究了 Fe 原子通过 MBE 和 PLD 在单晶 NiO(001) 上的沉积, 讨论了 Fe 与 NiO 间的界面化学反应以及该反应对磁性的影响。

1 实验

首先用 0.25 μm 的抛光膏对直径 10 mm 的 NiO(001) 单晶基片进行抛光, 然后电解抛光。将该基片送入真空度优于 2×10^{-8} Pa 的超高真空系统中, 利用 0.6 keV 的 Ar^+ 清洗样品表面, 然后采用氧气气氛中退火(800 K, 1×10^{-4} Pa, 5 h)工艺反复处理样品表面。原位反射高能电子衍射(RHEED)和低能电子衍射(LEED)实验表明样品表面呈现一个很好的立方对称表面结构, 这个样品可以被反复使用多次。当 Fe 原子通过分子束外延(MBE)和脉冲激光沉积(PLD)到 NiO(001) 单晶上时, 实验中没有发现 RHEED 强度震荡现象, 说明它们都不是层状(layer by layer)生长。因此, 必须首先确定 Fe 原子在 NiO(001) 单晶上的沉积速率。按照本文作者过去的工作, Fe 原子通过 MBE 在 Cu(001) 单晶上典型条件沉积速率是 277 s/ML; 经过换算, Fe 原子通过 MBE 在 NiO(001) 单晶上的沉积速率是 205 s/ML; Fe 原子通过 PLD 在 Cu(001) 单晶上的沉积速率是 367 s/ML(实验条件: 7 Hz, 18 kV), 经过换算, Fe 原子通过 PLD 在 NiO(001) 单晶上的沉积速率是 272 s/ML(实验条件: 7 Hz, 18 kV)。为了获得一个相对较稳定的 Fe 的 PLD 沉积速率, 当 Fe 原子在 Cu(001) 单晶上的沉积完毕后, 立即在同样的实验条件下在 NiO(001) 单晶上沉积 Fe 原子。由于 Fe 原子在 NiO(001) 单晶上不是层状生长, 所以经过换算得到的沉积速率应该是表观沉积速率。

用于 X 射线光电谱(XPS)分析的 Fe 原子的厚度为 2 个原子层。XPS 的取样深度^[7]为 $d = 3\lambda \sin\alpha$, 式中 λ 和 α 分别为光电子非弹性平均自由层和光电子出射角。在 XPS 实验中, 为了增加表面灵敏度同时又保证信号强度, α 选择为 45° 。用做磁光克尔效应(MOKE)磁性测试的样品是楔型(wedge shape)。一个小刀边沿状挡板(knife edge shutter)放在基片前约 1 mm 处。在薄膜生长过程中, 通过移动基片制备出楔型样品, 楔型样品的斜率通过基片移动速率来控制。所有样品制备完毕后, 均进行原位 MOKE 和 XPS 测试, 真空度优于 2×10^{-8} Pa。

2 结果与讨论

1~10 ML Fe 原子以楔型通过 MBE 沉积到 NiO(001) 基片上, 然后进行 MOKE 原位测试, 图 1 所示为磁化强度 M_s 随 Fe 层厚度的变化, 测试温度为 294 K。从磁性测试结果可以知道: 当 Fe 层厚度是 3 ML 时, 磁信号开始出现; 然后, M_s 随 Fe 层厚度的增加而逐渐增加。当 Fe 层厚度小于 3 ML 时, 没有测出磁信号。将测试温度降至 60 K 时, 也没有测出磁信号, 这表明在该样品中存在大约 2 ML 的磁死层。另外, 1~10 ML Fe 原子以楔型通过 PLD 沉积到 NiO(001) 基片上也进行了 MOKE 原位测试, 图 2 所示为饱和磁化强度随 Fe 层厚度的变化, 测试温度仍为 294 K。从磁性测试结果可以知道: 当 Fe 层厚度是 4 ML 时, 磁信号

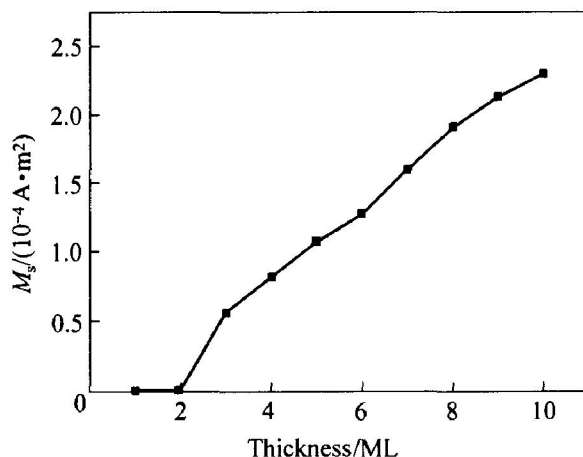


图 1 Fe 原子通过 MBE 沉积到 NiO(001) 基片上后磁化强度 M_s 随 Fe 层厚度的变化

Fig. 1 Change curve of M_s with Fe layer thicknesses after Fe atoms' deposition on NiO(001) by MBE

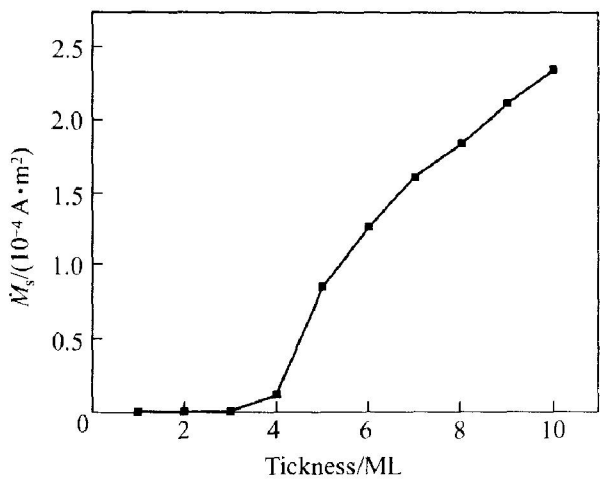


图 2 Fe 原子通过 PLD 沉积到 NiO(001) 基片上后磁化强度 M_s 随 Fe 层厚度的变化

Fig. 2 Change curve of M_s with Fe layer thicknesses after Fe atoms' deposition on NiO(001) by PLD

开始出现; 且随 Fe 层厚度的增加 M_s 逐渐增加。当 Fe 层厚度小于 4 ML 时, 实验没有测出磁信号, 将测试温度降至 60 K 时, 也没有测出磁信号, 这表明在该样品中存在大约 3 ML 的磁死层。

为了解释以上磁现象, 本文作者利用 XPS 研究了 Fe/NiO 界面。图 3 所示为 2 ML 的 Fe 原子通过 MBE 沉积到 NiO(001) 基片上后在 Fe/NiO 界面获得的 Ni 2p 高分辨 XPS 谱。由 XPS 手册^[10]可知: 在 852.7 和 854.4 eV 处的峰分别对应金属 Ni 2p_{3/2} 峰和 NiO 中的 Ni²⁺ 2p_{3/2} 峰。

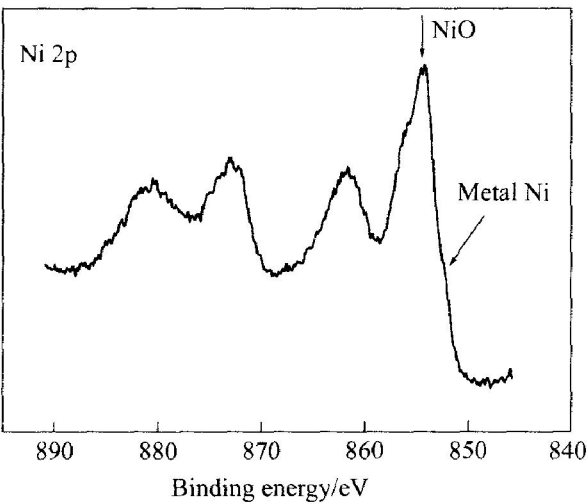


图 3 2 ML Fe 原子通过 MBE 沉积到 NiO(001) 基片上后在 Fe/NiO 界面上 Ni 2p 高分辨 XPS 谱

Fig. 3 Ni 2p high-resolution XPS spectra obtained at Fe/NiO interface for 2 ML Fe atoms' deposition on NiO(001) by MBE

图 4 所示为在 Fe/NiO 界面获得的 Fe 2p 高分辨 XPS 谱。在 707.0 eV 和 710.9 eV 处的峰分别对应金属 Fe 2p_{3/2} 峰和 Fe₂O₃ 中的 Fe³⁺ 2p_{3/2} 峰。本文作者认为在 Fe/NiO 界面处 Fe³⁺ 和金属 Ni 的存在可能是由于发生了下列反应: 3NiO + 2Fe = 3Ni + Fe₂O₃, 该反应 Gibbs 自由能变化是 -108.9 kJ/mol, 表明从热力学角度看该反应可自发进行。当 2 ML Fe 原子通过 PLD 沉积到 NiO(001) 基片上后, 利用 XPS 也研究 Fe/NiO 界面。图 5 所示为 Fe/NiO 界面获得的 Ni 2p 高分辨 XPS 谱。由 XPS 手册^[13]可知: 在 852.7 和 854.4 eV 处的峰分别对应金属 Ni 2p_{3/2} 峰和 NiO 中的 Ni²⁺ 2p_{3/2} 峰。图 6 所示为 Fe/NiO 界面获得的 Fe 2p 高分辨 XPS 谱, 在 709.4 eV 处的峰对应 FeO 中的 Fe²⁺ 2p_{3/2} 峰。在 Fe/NiO 界面处 Fe²⁺ 和金属 Ni 的存在可能是由于发生了下列反应: NiO + Fe = Ni + FeO, 该反应 Gibbs 自由能变化是 -33.3 kJ/mol, 表明从热力学角度看该反应也可自发进行。从图 6 可以看出铁原子只有一个化学状态, 这表明 2 ML 的铁原子在沉积过程中通过从 NiO 中夺取 O 原子完全被氧化成 FeO。从 XPS 实验结果可以知道: 不论是 MBE 方式沉积, 还是 PLD 方式沉积, Fe 与 NiO 在界面处都发生了化学反应。由于 Fe 原子在 NiO(001) 单晶上不是层状生长, 反应产物应以微颗粒形式出现。这些微颗粒中粒径小于超顺磁极限的不会表现宏观磁性; 微颗粒中尺度大于超顺磁极限的受局部各向异性钉扎, 宏观范围内各颗粒的磁矩表现为无规取

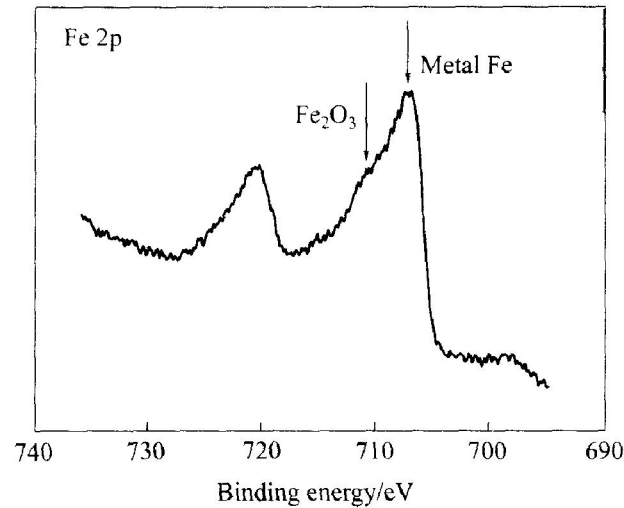


图 4 2 ML Fe 原子通过 MBE 沉积到 NiO(001) 基片上后在 Fe/NiO 界面上 Fe 2p 高分辨 XPS 谱

Fig. 4 Fe 2p high-resolution XPS spectra obtained at Fe/NiO interface after 2 ML Fe atoms' deposition on NiO(001) by MBE

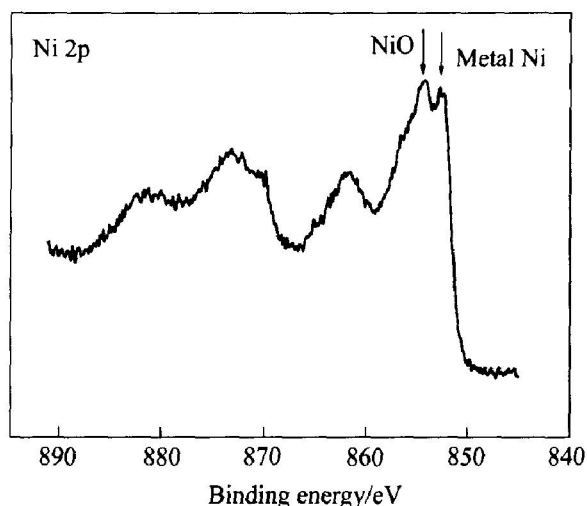


图 5 2 ML Fe 原子通过 PLD 沉积到 NiO(001) 基片上后 Fe/NiO 界面上 Ni 2p 的高分辨 XPS 谱

Fig. 5 Ni 2p high-resolution XPS spectra obtained at Fe/NiO interface after 2 ML Fe atoms' deposition on NiO(001) by PLD

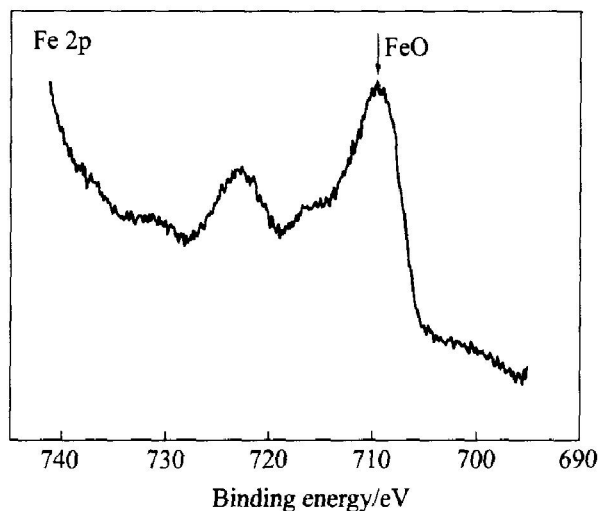


图 6 2 ML Fe 原子通过 MBE 沉积到 NiO(001) 基片上后 Fe/NiO 界面上 Fe 2p 的高分辨 XPS 谱

Fig. 6 Fe 2p high-resolution XPS spectra obtained at Fe/NiO interface after 2 ML Fe atoms' deposition on NiO(001) by PLD

向, 因而对于 SMOKE 测量的响应抵消, 也不表现宏观磁性。这样就导致了 Fe/NiO 界面存在磁死层。

本文作者曾经利用磁控溅射方法制备了 NiFe/NiO 薄膜^[7], 实验结果表明在 NiFe/NiO 界面发生了以下反应: $\text{NiO} + \text{Fe} = \text{Ni} + \text{FeO}$ 和 $3\text{NiO} + 2\text{Fe} = 3\text{Ni} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。25 °C 时这两个反应的吉布斯自由能的变化分别为 -33.25 和 -108.87 kJ/mol, 这在热

力学上来说这两个反应可自发进行。从化学动力学来看, NiO 的生成焓为 2.49 eV, 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~十几个电子伏特, 这说明上述化学反应在能量上可以进行。

对于 MBE 和 PLD 沉积方式来说, 从靶材上被蒸发或溅射下来到达基片的原子所具有的能量很低, 分别约为 0.1 和 1.0 eV^[14]。这么低的能量, 从化学动力学来看似乎不应该引起 Fe 与 NiO 间的化学反应。按照 Nguyen 的界面反应机制^[15], 可能是由于单晶 NiO 表面吸附的原子氧 <O> 促进了 Fe 与 NiO 间的化学反应。但反应程度仍与沉积 Fe 原子的能量有关系。关于这一点, 从铁和镍的在 Fe/NiO 界面获得的 XPS 谱可以看出。从 XPS 谱中可以发现, Fe 原子通过 PLD 沉积到 NiO(001) 面上所造成的界面反应比通过 MBE 沉积到 NiO(001) 面上所造成的界面反应更加剧烈。图 5 所示的单质 Ni 峰的信号强度明显高于图 3 中单质 Ni 峰的信号强度; 图 6 所示表明 Fe 完全被氧化, 因而, 通过 PLD 沉积产生了 3 ML 的磁死层, 而通过 MBE 沉积产生了 2 ML 的磁死层, 即通过 PLD 较高能量沉积方式产生的磁死层要多些。如果沉积 Fe 原子的能量更高, 则反应进一步加剧, 文献[7]表明: 磁控溅射沉积 Fe 原子的能量为几个~十几个电子伏特, 导致的反应深度约 1.5 nm。

3 结论

Fe 原子通过 MBE 和 PLD 不同能量沉积方式在单晶 NiO(001) 上的沉积过程中, 在 Fe/NiO 界面处分别产生了热力学上有利的化学反应: $3\text{NiO} + 2\text{Fe} = 3\text{Ni} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO} + \text{Fe} = \text{Ni} + \text{FeO}$ 。该反应使得 Fe 原子层在该界面分别产生了约 2 ML 和 3 ML 的磁死层。

REFERENCES

- [1] Jung H S, Traistaru O, Fujiwara H. Effect of the kinds of ferromagnetic layers on exchange coupling strength in IrMn/FM films[J]. J Appl Phys, 2004, 95(11): 6849-6851.
- [2] Sankaranarayanan V K, Yoon S M, Yim D Y, et al. Exchange bias in NiFe/FeMn/NiFe trilayers[J]. J Appl Phys, 2004, 96(12): 7428-7434.
- [3] Mewes T, Roos B F P, Demokritov S O, et al. Oscil-

- latory exchange bias effect in FeNi/Cu/FeMn and FeNi/Cr/FeMn trilayer systems[J]. J Appl Phys, 2000, 87(9): 5064 - 5065.
- [4] Dijken S V, Moritz J, Coey J M D. Correlation between perpendicular exchange bias and magnetic anisotropy in IrMn/[Co/Pt]_n and [Pt/Co]_n/IrMn multilayers[J]. J Appl Phys, 2005, 97: (063907 - 1) - (063907 - 4).
- [5] Nogues J, Schuller Ivan K. Exchange bias[J]. J Magn Magn Mater, 1999, 192(2): 203 - 232.
- [6] Berkowit A E, Takano K. Exchange anisotropy — a review[J]. J Magn Magn Mater, 1999, 200(1 - 3): 552 - 570.
- [7] Takano K, Kodama R H, Berkowitz A E, et al. Interfacial uncompensated antiferromagnetic spins: role in unidirectional anisotropy in polycrystalline Ni₈₁Fe₁₉/CoO bilayers[J]. Phys Rev Lett, 1997, 79(6): 1130 - 1133.
- [8] Malozemoff F. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces[J]. Phys Rev B, 1986, 35(7): 3679 - 3682.
- [9] Hwang D G, Lee S S, Park C M. Effect of roughness slope on exchange biasing in NiO spin valves[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(17): 2162 - 2164.
- [10] Qian Z H, Sivertsen J M. Magnetic behavior of NiFe/NiO bilayers[J]. J Appl Phys, 1998, 83(11): 6825 - 6827.
- [11] Yu G H, Chai C L, Zhu F W, et al. Interface reaction of NiO/NiFe and its influence on magnetic properties[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(12): 1706 - 1708.
- [12] Menyhard M, Zsolt G, Chen P J, et al. Influence of the microstructure on the residual strains in (111) Au/Ni multilayers[J]. Appl Surf Sci, 2001, 180(1 - 2): 31 - 35.
- [13] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M]. Perkin-Elmer, 1979. 52, 144.
- [14] Lenssen K -M H, Kools J C S, de Veirman A E M, et al. MBE-grown spin valve[J]. J Magn Magn Mater, 1996, 156(1 - 3): 63 - 64.
- [15] Nguyen T, Ho H L, Kotecki D E, et al. Reaction mechanism of cobalt with silicon dioxide[J]. J Appl Phys, 1996, 79(2): 1123 - 1128.

(编辑 龙怀中)