

CrPtMn 顶钉扎自旋阀材料的交换耦合作用研究

白 茹¹, 钱正洪¹, 李健平^{1,2}, 孙宇澄^{1,2}, 朱华辰^{1,2},
李领伟¹, 李 源¹, 霍德璇¹, 彭英姿¹

(1. 杭州电子科技大学 磁电子中心, 杭州 310018; 2. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘 要: 反铁磁钉扎层和铁磁被钉扎层之间的交换耦合作用是高性能自旋阀材料研究中的一个关键因素。本工作研究了 CrPtMn 顶钉扎自旋阀材料中的交换耦合场(H_{ex})与薄膜沉积条件以及退火处理之间的关系。研究表明: 沉积后的自旋阀材料中的 H_{ex} 大小与 CrPtMn 钉扎层的溅射工作气压关系不大, H_{ex} 约为 7.96×10^3 A/m。然而, 经过 240 °C 退火 2 h 处理后, H_{ex} 呈现出与 CrPtMn 沉积时的溅射工作气压相关的特性, 随着溅射工作气压的增加而增大。材料退火后的交换耦合场 H_{ex} 的温度特性良好, 室温下约为 2.39×10^4 A/m。 H_{ex} 随着测试温度的升高而逐渐减小, 交换耦合场消失时的失效温度(blocking temperature)为 315 °C。

关 键 词: 交换耦合作用; 自旋阀; 沉积气压; 测试温度

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Exchange Coupling in CrPtMn-based Top-pinning Spin Valves

BAI Ru¹, QIAN Zheng-Hong¹, LI Jian-Ping^{1,2}, SUN Yu-Cheng^{1,2}, ZHU Hua-Chen^{1,2},
LI Ling-Wei¹, LI Yuan¹, HUO De-Xuan¹, PENG Ying-Zi¹

(1. Center for Integrated Spintronic Devices, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The exchange coupling effect between the ferromagnetic pinned layer and antiferromagnetic pinning layer is considered to be one of the key factors for fabricating high performance spin-valves. In this study, the dependence of the exchange coupling field (H_{ex}) in CrPtMn-based spin valves on the deposition pressure and subsequent anneal treatment has been investigated. It is found that the H_{ex} for the as-deposited spin valves changes little by varying the sputtering pressure during the deposition of the CrPtMn pinning layer, and the H_{ex} value is roughly 7.96×10^3 A/m. However, after the as-deposited spin valves are annealed at 240 °C for 2 h, the H_{ex} correlates and increases with an increase of the sputtering pressure during the CrPtMn deposition. The exchange coupling H_{ex} for annealed spin valves shows good thermal stability with a strength of 2.39×10^4 A/m at room temperature. The H_{ex} gradually decreases with increasing temperature, and finally disappears at 315 °C which is its blocking temperature.

Key words: exchange coupling; spin valve; deposition pressure; measurement temperature

自从 1988 年巨磁阻效应发现以来^[1-2], 巨磁阻材料及其相关集成功能器件如磁敏传感器、磁电信号耦合器件、磁逻辑及磁性随机存储器(MRAM)的

研究引起了学术界和产业界的广泛关注^[3-4]。自旋阀材料由 Dieny 1991 年发现^[5], 是一种特殊类型的巨磁阻多层膜材料, 如今已成功应用于磁头、磁敏传

收稿日期: 2012-11-02; 收到修改稿日期: 2012-12-28

基金项目: 浙江省重大科技专项(2011C11047); 浙江省“磁电子材料和器件”高校创新团队(2009[171]); 浙江省重点科技创新团队(2010R50010); 科技部 973 项目(2011CBA00602)

Major Science and Technology Special Theme of Zhejiang Province(2011C11047); Innovation Research Team for Spintronic Materials and Devices of Zhejiang Province(2009[171]), Innovation Research Team of Science and Technology Agency of Zhejiang Province(2010R50010); National Program on Key Basic Research Project(2011CBA00602)

作者简介: 白 茹(1981-), 女, 博士. E-mail: bairu@hdu.edu.cn

通讯作者: 钱正洪, 教授. E-mail: zqian@hdu.edu.cn

感器及磁电信号耦合器等高灵敏度器件中^[6-9]。顶钉扎自旋阀材料结构主要由四层组成: 铁磁自由层、非磁性 Cu 隔离层、铁磁被钉扎层、反铁磁钉扎层。自旋阀材料的铁磁自由层的磁化方向可以在外场下自由翻转, 铁磁被钉扎层的磁化方向通过与相邻反铁磁钉扎层之间的交换耦合作用而被固定。铁磁(FM)/反铁磁(AFM)交换耦合作用本质上是一种界面效应, 交换耦合强度不仅与所选用的材料体系本身有关, 而且与材料的晶体微观结构, 比如 FM/AFM 层间的粗糙度有关, 这很大程度上取决于 FM/AFM 界面及 AFM 材料的生长状况^[10-12]。制备高性能自旋阀材料的关键在于使 FM/AFM 交换耦合场足够大^[13]。在常用的 Mn 基反铁磁材料比如 NiMn、FeMn、IrMn、PtMn 和 CrPtMn 中, CrPtMn 具有交换耦合场 H_{ex} 大、失效温度(blocking temperature) T_b 高、抗腐蚀性好、电阻率高及价格适中等优点, 因而备受关注^[14-23]。本工作制备了一种 CrPtMn 顶钉扎自旋阀材料, 研究了材料的交换耦合场 H_{ex} 与 CrPtMn 钉扎层的沉积条件及退火处理的关系, 并测试和分析了交换耦合场 H_{ex} 的温度特性。

1 实验与测试方法

自旋阀材料通过磁控溅射法沉积在 Si/SiO₂(1 μm) 基片上, 薄膜沉积过程中施加 3.18×10^3 A/m 的恒定外场。所制备的顶钉扎自旋阀材料以 CrPtMn 为反铁磁钉扎层, 具有 Ta 4.0 nm/NiFeCo 4.5 nm/CoFe 1.5 nm/Cu 3.0 nm/CoFe 4.0 nm/CrPt Mn 45.0 nm/Ta 4.0 nm 的多层结构。薄膜溅射沉积过程中的工作气压通过改变氩气的气体流量调控。除 CrPtMn 钉扎层的溅射工作气压在 0.2~0.8 Pa 之间变化外, 其它各层的溅射工作气压固定在 0.27 Pa。自旋阀多层膜沉积完成后, 在 2.39×10^5 A/m 的外场下, 于 240 °C 退火 2 h。四探针法被用于测试不同沉积气压下制备的自旋阀材料在退火前和退火后的磁阻曲线。振动样品磁强计(VSM)被用于测试不同温度下材料的磁滞回线, 从而确定交换耦合场 H_{ex} 的温度特性。

自旋阀材料中的交换耦合场 H_{ex} 可采用磁滞回线和磁阻曲线两种方法进行表征和分析, 两种曲线存在对应关系。图 1(a)和(b)分别为自旋阀材料的磁滞回线和磁阻曲线示意图, 图中带箭头虚线和直线分别表示自由层磁化方向和被钉扎层磁化方向, 其磁化翻转过程如下所述。首先施加一个反向外场, 使被钉扎层与自由层的磁化方向都在负方向上(图 1(a)中 A 点处), 此时通过两者界面的电子受到的自旋相

关散射作用最弱, 自旋阀材料处于低阻态(图 1(b)中 A 点处)。随后, 反向磁场逐渐减小, 通过零点后变为正向磁场, 当正向磁场强度超过了自由层的矫顽力及与被钉扎层之间由于橘皮耦合作用产生的耦合场 H_{coup} 时, 自由层的磁化方向发生翻转, 与被钉扎层的磁化方向反平行(图 1(a)中 B 点处), 此时通过两者界面的电子受到的自旋相关散射作用最强, 自旋阀材料处于高阻态(图 1(b)中 B 点处); 当正向磁场继续增大, 超过了自旋阀材料中铁磁/反铁磁交换耦合强度 H_{ex} 及被钉扎层的矫顽力时, 被钉扎层的磁化方向也发生翻转, 在图 1(a)中 C 点处与自由层的磁化方向相同, 此时材料又处于低阻态((图 1(b)中 C 点处)。可见, 随着正向外场不断增大, 自旋阀材料中先后发生两次磁化翻转过程, 分别为低场下自由铁磁层发生的磁化翻转和高场下被钉扎铁磁层发生的磁化翻转。随着自由层和被钉扎层的磁化方向先后翻转, 两者的相对磁化方向改变, 表现为自旋阀材料的磁阻的变化。反之亦然, 从图 1(a)中 C 点处开始随着正向磁场减小到 H_{ex} 磁场以下, 由于交换耦合作用, 被钉扎层的磁化方向首先发生翻转, 并在图 1(a)中 B 点处与自由层磁化方向反向, 与之对应的图 1(b)中, 材料由低阻态变为高阻态。当正向磁场继续减小至 H_{coup} 以下时, 自由层的磁化方向开始翻转, 当正向磁场通过零点后变为负向磁场, 随着负向磁场增大, 在图 1(a)中 A 点处自由层

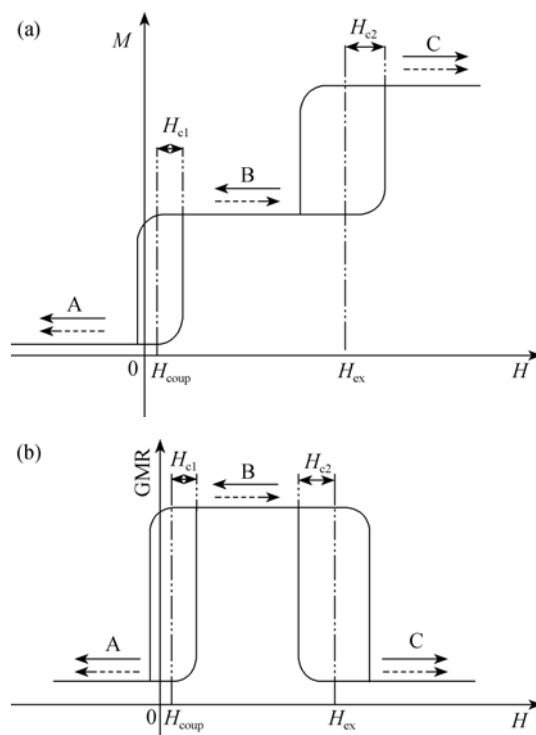


图 1 自旋阀材料的(a)磁滞回线和(b)磁阻曲线示意图
Fig. 1 Schematics of hysteresis loop (a) and MR curve (b)

的磁化方向也完全变为负向,图1(b)中对应的材料由高阻态变为低阻态。理论上,正向磁化曲线与反向磁化曲线应该完全重合,但由于自由层和被钉扎层材料中存在磁滞,外加磁场必须克服材料中的矫顽力才能使其磁化方向完全翻转,因此存在一个磁化翻转区间。图1中 H_{c1} 和 H_{c2} 分别表示自由层矫顽力和被钉扎层矫顽力大小。

2 结果和讨论

CrPtMn顶钉扎自旋阀材料沉积完成后,材料中的CrPtMn钉扎层通常为面心立方(FCC)和少量面心四方(FCT)的混合阵列结构,而CrPtMn材料只有在FCT结构时才表现为反铁磁特性^[24-25]。因此,为了增强材料的铁磁/反铁磁交换耦合强度,需要进行退火处理,将其中的CrPtMn钉扎层从FCC结构转变为FCT结构。图2(a)是退火前后,材料中的交换耦合场 H_{ex} 随沉积气压的变化关系。如图所示,退火前自旋阀材料的交换耦合场 H_{ex} 随CrPtMn层的沉积气压增加变化不大,在0.2~0.8 Pa沉积气压区间, H_{ex} 维持在 7.96×10^3 A/m左右。然而,经240 °C退火2 h后,自旋阀材料的交换耦合场 H_{ex} 增大且呈现与CrPtMn钉扎层沉积时的工作气压相关的变化趋势,沉积时工作气压越高,退火后材料的 H_{ex} 相对于退火前材料的 H_{ex} 的增强程度越明显。随着氩气气压从0.2 Pa增加到0.8 Pa, H_{ex} 从大约 1.19×10^4 A/m增加到接近 2.39×10^4 A/m。沉积时气压越高,退火后自旋阀材料的交换耦合场 H_{ex} 越大。从薄膜的沉积机理来看,在较高的溅射工作气压下,溅射出的粒子在到达基片之前受到气体的散射较强,导致到达基片后迁移率较低,从而生长出的薄膜的结晶性较差和晶粒尺寸较小。较小的晶粒尺寸有利于CrPtMn在退火过程中完成从FCC到FCT的相变。因而在较高的工作气压下沉积的CrPtMn层微观结构上晶粒尺寸会较小,退火时FCC到FCT的相变过程更容易进行,从而钉扎强度增强。该研究结论与类似材料体系PtMn的研究结论是一致的。An等在研究NiFe/PtMn材料体系时用AFM表征材料的晶粒大小,发现当PtMn材料的晶粒尺寸较小时,NiFe/PtMn双层材料体系的交换耦合强度比较高^[26]。如图2(b)所示,在溅射工作气压为0.2 Pa时,被钉扎层材料的矫顽力由退火前的 2.23×10^3 A/m,减小到退火后的 1.43×10^3 A/m,减小了 8.0×10^2 A/m;当溅射工作气压为0.8 Pa时,被钉扎层材料的矫顽力 H_{c2} 由退火前的 2.55×10^3 A/m,减小到退火后的 1.11×10^3 A/m,减小了 1.44×10^3 A/m。以上结果表明退火后由于

自旋阀材料的交换耦合作用增强,被钉扎层的磁矩分散度减小,从而被钉扎层的矫顽力 H_{c2} 随之减小。在理论上,被钉扎层的矫顽力 H_{c2} 与被钉扎层材料本身的矫顽力及被钉扎层材料和钉扎层材料之间的交换耦合作用有关。被钉扎层材料本身的矫顽力受其微结构、杂质及其界面粗糙度的影响,与溅射条件的关联度很大。在低压溅射时,溅射粒子的迁移率较高,薄膜的结晶度较好,但会与前一层CoFe被钉扎层发生界面扩散。在高压溅射时,溅射粒子的迁移率较低,薄膜的结晶度较差,但与前一层CoFe被钉扎层的界面较好。图2中被钉扎层的矫顽力 H_{c2} 当气压适中为0.6 Pa时达到最大值,应该与溅射粒子的迁移率及其由于迁移率大小导致的薄膜结晶度、界面扩散以及界面粗糙度有关。巨磁阻多层膜材料工艺与性能的关系一直以来都是一个重要的研究课题,但关于材料工艺、微结构与性能的关系报道不多,还有待进一步深入研究。

由于退火后自旋阀材料的钉扎作用增强,分析了沉积气压为0.8 Pa下制备的CrPtMn顶钉扎自旋阀材料经过240 °C退火2 h后的磁阻曲线。图3(a)和3(b)分别为材料在大场和小场范围的磁阻曲线。

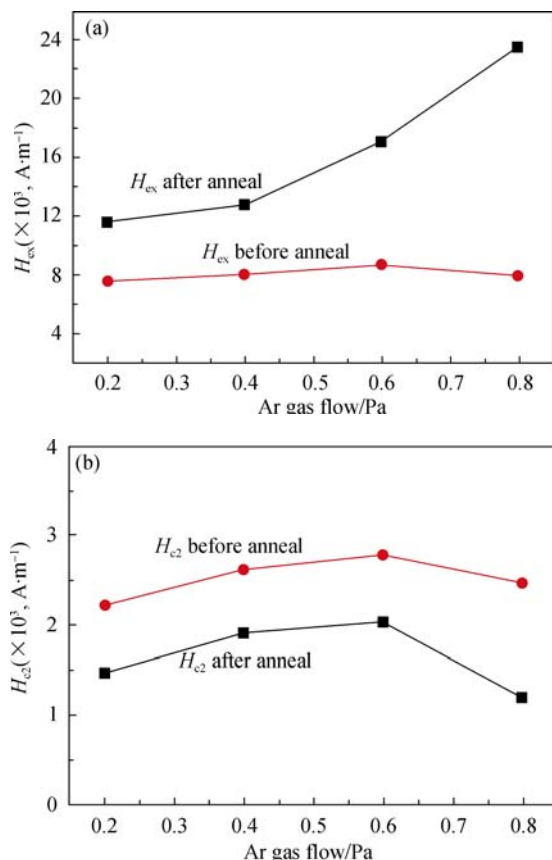


图2 交换耦合场(a)和被钉扎层的矫顽力(b)与沉积气压之间的关系

Fig. 2 Dependence of the H_{ex} (a) and H_{c2} (b) on the CrPtMn deposition pressure

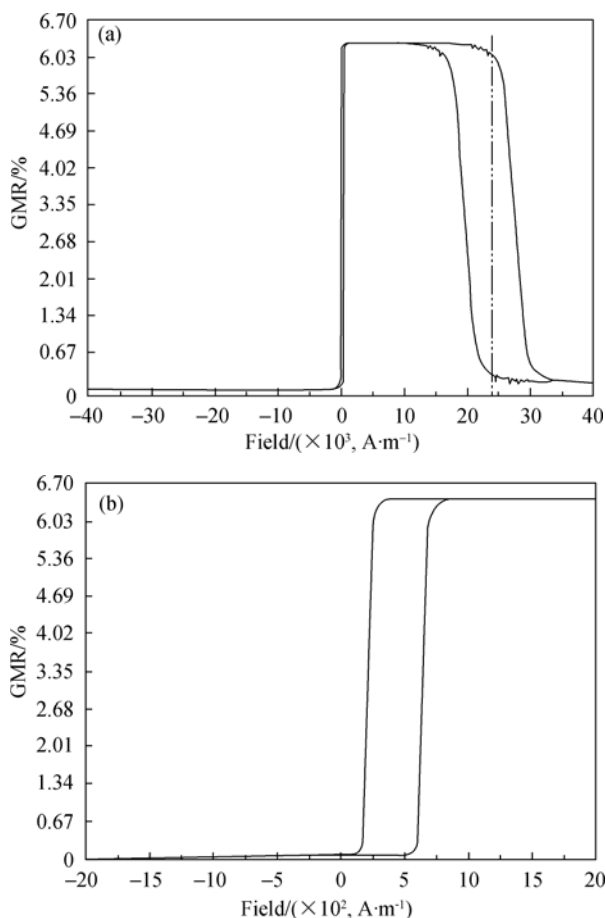


图 3 CrPtMn 顶钉扎自旋阀材料的磁阻曲线

Fig. 3 GMR curves of the CrPtMn pinned spin-valve
(a) Major loop; (b) Minor loop

材料的巨磁电阻率 GMR% 大于 6%。从图 3(a)可以看出材料的 H_{ex} 交换耦合场大小约为 $2.39 \times 10^4 \text{ A/m}$ ，从图 3(b)可以看出自由层矫顽力 H_{c1} 大小为 $2.79 \times 10^2 \text{ A/m}$ ，自由层与被钉扎层之间通过橘皮耦合作用产生的耦合场 H_{coup} 大小为 $4.38 \times 10^2 \text{ A/m}$ 。

图 4 给出了自旋阀材料的交换耦合场 H_{ex} 和被钉扎层矫顽力 H_{c2} 与温度之间的关系。用于测试的自旋阀材料制备完成后经过 240°C 退火 2 h。由图 4 可知，室温时材料的交换耦合场 H_{ex} 大小约为 $2.39 \times 10^4 \text{ A/m}$ ，随着温度升高交换耦合场 H_{ex} 减小，接近 315°C 时降为 0。交换耦合场消失的温度通常定义为失效温度 T_b ，所以 CrPtMn 的失效温度为 315°C 。考虑到被钉扎层是 CoFe 材料，其居里温度远高于 CrPtMn 钉扎层的失效温度，可以认为交换耦合场对温度的依赖性主要受 CrPtMn 反铁磁材料影响。随着温度升高，CrPtMn 层的自旋结构的热扰动增强，尤其是在与 CoFe 层的界面处，CrPtMn 的反铁磁性随之逐渐减弱，从而导致与 CoFe 被钉扎层之间的交换耦合作用逐渐减小。相反地，由于温度升高引起的交换耦合作用下降导致被钉扎层的磁矩分散增加，

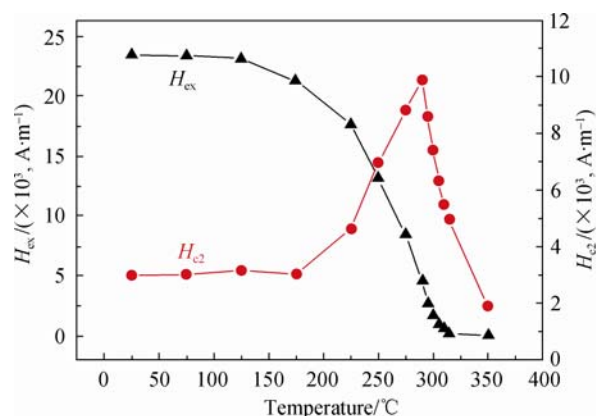


图 4 交换耦合场 H_{ex} 和被钉扎层矫顽力 H_{c2} 与温度之间的关系
Fig. 4 Temperature dependence of the H_{ex} and H_{c2}

导致被钉扎层的矫顽力增大。图 4 中被钉扎层的矫顽力大小随着温度的升高而增大，在 290°C 时达到最大值 $1.02 \times 10^4 \text{ A/m}$ ，随后温度继续升高，交换耦合作用迅速减小，其对被钉扎层 CoFe 的作用减小，导致被钉扎层的矫顽力开始减小，在 350°C 时减小到了 $1.75 \times 10^3 \text{ A/m}$ 。当温度超过失效温度 T_b 时，由于交换耦合作用的消失，此时 CoFe 铁磁被钉扎层对外场的响应特性与单层铁磁薄膜类似。

3 结论

实验成功制备了高质量的 CrPtMn 作为钉扎层的顶钉扎自旋阀材料。研究了自旋阀材料的交换耦合场 H_{ex} 与材料的沉积气压和退火的关系，测试分析了材料的交换耦合场的温度特性。沉积后的 CrPtMn 顶钉扎自旋阀材料的交换耦合场与薄膜沉积时的溅射工作气压关系不大，但是交换耦合场较小约为 $7.96 \times 10^3 \text{ A/m}$ ，需要经过退火增强。可以发现退火后的自旋阀材料的交换耦合场增强，且随着溅射工作气压的升高而增大。制备的 CrPtMn 顶钉扎自旋阀材料的整体性能优异，GMR% 超过了 6%，交换耦合场约为 $2.39 \times 10^4 \text{ A/m}$ ，失效温度为 315°C 。

参考文献:

- [1] Baibich M N, Broto J M, Fert A, *et al.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **61**(21): 2472–2475.
- [2] Binasch G, Grünberg P, Saurenbach F, *et al.* Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**(7): 4828–4830.
- [3] Han X, Liu D, Wen Z. From physical discovery to a successful device—why Nobel prize is given to Albert Fert and Peter Grünberg, the discoverer of giant magnetic resistance effect. *Science & Technology*

- Review, 2007, **24**: 17–24.
- [4] Chen K, Wong T, Tang T, *et al.* Spin-valve Magnetoresistance Structure and Spin-valve Magnetoresistance Sensor, US 2012/0306488 A1, 2012.12.06.
- [5] Dieny B, Speriosu V S, Parkin S S P, *et al.* Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers. *Phys. Rev. B*, 1991, **43**:1297–1300.
- [6] Kanai H, Noma K, Hong J. Advanced spin-valve GMR head. *Fujitsu Sci. Tech. J.*, 2001, **37**(2): 174–182.
- [7] Qian Z, Wang D, Daughton J M, *et al.* Linear spin valve bridge sensing devices. *IEEE Tran. Magn.*, 2004, **40**(4): 2643–2645.
- [8] Qian Z, Daughton J M, Wang D, *et al.* Magnetic design and fabrication of linear spin-valve Sensors. *IEEE Tran. Magn.*, 2003, **39**(5): 3322–3324.
- [9] Qian Z, Wang D, Daughton J M, *et al.* Magnetoresistive signal isolators employing linear spin-valve sensing resistors. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(10): 6870–6872.
- [10] Takano K, Kodama R H, Berkowitz A E, *et al.* Role of interfacial uncompensated antiferromagnetic spins in unidirectional anisotropy in $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{CoO}$ bilayers. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(11): 6888–6892.
- [11] Malozemoff A P. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. *Phys. Rev. B*, 1987, **35**(7): 3679–3682.
- [12] Maitre A, Ledue D, Patte R. Interfacial roughness and temperature effects on exchange bias properties in coupled ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, **324**(4): 403–409.
- [13] Heim D E, Fontana R E Jr, Tsang C, *et al.* Design and operation of spin valve sensors. *IEEE Trans. Magn.*, 1994, **30**(2): 316–321.
- [14] Qian Z, Tondra M, Wang D, *et al.* *Ex situ* CrPtMn pinning and *ex situ* CrPtMn pinned spin valves. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(11): 6594–6596–1–3.
- [15] Qian Z, Siversten J M, Judy J H, *et al.* Exchange coupling of radio frequency sputtered NiMn/NiFe and NiFe/NiMn bilayers. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(8): 6106–6108–1–5.
- [16] Yoon S, Jang Y, Nam C, *et al.* Sensitivity enhancement of a giant magnetoresistance alternating spin-valve sensor for high-field applications. *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**(7): 07E504.
- [17] Bai R, Qian Z, Sun Y. Fabrication and analysis of PM-biased spin-valve sensors. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2011, **263**: 012005.
- [18] Leitao D, Gameiro L, Silva A, *et al.* Field detection in spin valve sensors using CoFeB/Ru synthetic-antiferromagnetic multilayers as magnetic flux concentrators. *IEEE Tran. Magn.*, 2012, **48**(11): 3847–3850.
- [19] Qian Z, Bai R, Yang C, *et al.* Effective anisotropy field in the free layer of patterned spin-valve resistors. *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**(10):103904–1–5.
- [20] Anderson G W, Huai Y M, Pakala M. Spin-valve thermal stability: the effect of different antiferromagnets. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(9): 5726–5728.
- [21] Alayo W, Xing Y T, Baggio-Saitovitch E. Magnetization studies in IrMn/Co/Ru/NiFe spin valves with weak interlayer coupling. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(11): 113903–113908.
- [22] Qu B, Ren T, Liu H, *et al.* A conventional spin valve with thermal stable giant magnetoresistance for integrated magnetic sensors. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2003, **24**(4):272–273.
- [23] Jin L, Zhang H, Tang X, *et al.* Research on the giant magnetoresistance effect of spin valve with NiFe/CoFe composite free layer. *J. Magn. Mater. Devices*, 2011, **42**(1): 16–19, 71.
- [24] Lederman M. Performance of metallic antiferromagnets for use in spin-valve read sensors. *IEEE Trans. Magn.*, 1999, **35**(2): 794–799.
- [25] Hoshiya H, Soeya S, Hamakawa Y, *et al.* Spin valves films using exchange-coupled CrMnPt/Mn structure. *IEEE Trans. Magn.*, 1997, **33**(5): 2878–2880.
- [26] An Y, Liu J, Ma Y, *et al.* Effect of grain size on the properties of NiFe/PtMn bilayers. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **41**(16): 165003–1–3.