

真空退火对 Co/Ru 多层膜磁阻性能的影响

郝安林

(安阳工学院 学报编辑部,河南 安阳 455000)

摘要:采用超高真空电子束蒸镀的方法制备了 Co/Ru 金属多层膜,通过透射电镜、X 射线衍射分析等结构分析仪器、磁性测试手段对薄膜的、微观与局域结构及磁性进行了研究.对 Co/Ru 多层膜样品进行真空退火处理,研究了退火后界面的变化及其对磁性和磁电阻性能的影响.退火增加了多层膜界面与表面的粗糙程度.Co/Ru 界面处的互扩散和混合程度逐渐增大,多层膜的周期性有所降低.随着退火温度的升高,负磁阻逐渐减小,同时高场下开始出现正磁阻.

关键词:真空退火;多层膜;磁电阻性能

中图分类号:O484;TB383

文献标志码:A

磁性多层膜一般是指由铁磁性金属和非磁性金属组成的具有周期性调制结构的纳米多层膜.磁性多层膜材料主要表现为降低了空间维数,大大增加了其表面面积和界面面积,使得磁性多层膜材料的表面和界面对性能的影响非常显著.由于其在很薄的膜层中($<1 \mu\text{m}$)包含多个双层(少的几个,多的达几百个),每一层的厚度只有几个到几十个纳米,使得其表面和界面效应所占比重大大增加,如原子的配位数减少、对称性降低,出现过渡结构层以及局域化的表面等现象^[1].

由于多层膜结构的变化使得其相应的磁学性质必然发生变化.Obi^[2],Chaudhari^[3],Mühge^[4]等多个研究者曾在对 Co/Nb 和 Fe/Nb 多层膜的研究中发现了多层膜界面的磁性“死层”现象.Liu 和 Bader^[5]在研究 Ru/Fe 多层膜时发现生长在 Ru(0001)上的 Fe 膜中接近基体的前 2 个 Fe 单层是非铁磁性的.Tian 等^[6]也认为应将这种非磁性效应同 Fe 层的生长相联系.Jamet 等^[7]研究了嵌入 Nb 基体中的 Co 原子团簇,发现在 Co/Nb 很薄的界面中存在 Co_6Nb_7 相,并认为它会造成界面非磁性现象.很多研究均发现^[8-14],在薄膜状态以及特定的实验条件下,不互溶的系统中可以存在一定范围的表面和界面混合,并且影响相应的薄膜磁性.

同时,多层膜界面和表面由于其结构的特殊性对多层膜的磁性和磁传输等性能也会产生非常大的影响.Hylton^[15]等就曾阐述了制备产生可应用于磁传感器的巨磁阻效应的介于多层膜和颗粒膜之间结构的方法.多层膜的磁性层存在磁有序、层间耦合、电子输运、量子限域等诸多现象,对多层膜的特性也将产生很大影响^[16].在层厚为纳米级时,不仅相邻的膜层之间的有比较强的相互作用,而且被非磁性层隔开的两个磁性层之间也会存在耦合效应.

1 实验方法与样品制备

1.1 使用设备

本文中使用的进口的 DANTUN 超高真空镀膜系统来制备薄膜样品;采用日本理学(Rigaku)的 D/max-rB 转靶衍射仪,X 光管电压 40 kV,用 CuK_α 标识 X 射线,波长为 0.154 18 nm,管电流 120 mA;采用型号为 JEOL-200CX 的透射电镜,用于多层膜样品微观形貌的观察(明场相, Bright-Field)、相结构分析(选区电子衍射, Selected Area Diffraction)以及成分测量(X 射线能量散射谱, Energy Dispersive Spectrum).实验中加速电压为 200 keV;使用日本电子(JOEL)的 JEM-2010F 和 JEM-2011 高分辨电子显微镜(HRTEM)对多层

收稿日期:2014-04-10;修回日期:2014-09-19.

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51105002).

作者简介:郝安林(1961-),男,河南省林州市人,安阳工学院副教授,研究方向为材料科学,E-mail:haoanlin@126.com.

膜的截面结构进行分析;采用 MI PicoScan AFM(Molecular Imaging Co., Arizona, USA)观测多层膜的表面粗糙度;磁学性能的测定采用振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer, 简称 VSM)进行测量,型号为美国 Lakeshore 公司的 7303 型。

本文中的磁电阻指的是样品随外加磁场变化导致的电阻的变化。通过在 VSM7307 上安装磁电阻测量选件即可测量多层膜的磁阻曲线。磁电阻测量选件采用标准的 4 探针法测量电阻。

1.2 样品制备

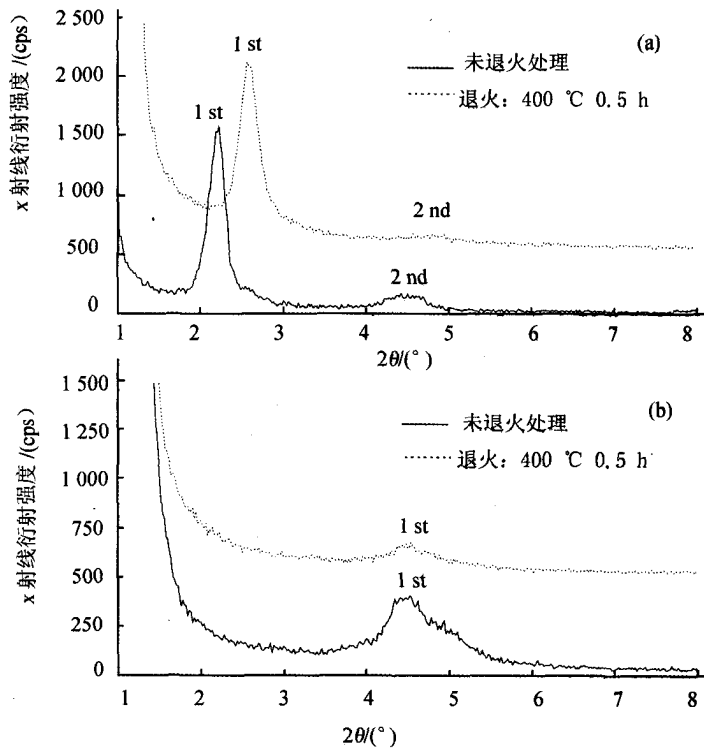
实验中采用电子束蒸发的方法制备多层膜样品,采用进口的 DANTUN 超高真空镀膜系统来制备薄膜样品。镀膜前本底真空为 1×10^{-7} Pa,工作真空为 $4 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6}$ Pa。采用电子束交替蒸镀纯 Co(99.99%)和纯 Ru(99.99%)2 种组员金属。镀膜时基片温度不超过 30°C ,镀膜速率一般控制在 0.01 nm/s 。用于透射电镜分析的多层膜样品采用新鲜解理的 NaCl 单晶基片,用于磁性测量以及 XRD 等其他微结构分析的样品使用 0.1 mm 厚的清洁玻璃和单晶 Si 片基片。

为研究退火后界面变化及其对磁性和磁电阻性能的影响,对 Co/Ru 样品 $(\text{Co } 2.3 \text{ nm/Ru } 1.5 \text{ nm})_{17}$ 和 $(\text{Co } 0.5 \text{ nm/Ru } 1.5 \text{ nm})_{35}$ 多层膜进行真空退火处理。退火时背底真空 3×10^{-4} Pa,退火温度分别为 300°C 和 400°C ,退火时间均为 30 min 。

2 对界面结构的影响

2.1 小角 XRD 分析

图 1(a)和(b)分别为和多层膜样品 $(\text{Co } 2.3 \text{ nm/Ru } 1.5 \text{ nm})_{17}$ 和 (b) $(\text{Co } 0.5 \text{ nm/Ru } 1.5 \text{ nm})_{35}$ 在 400°C 退火后与退火之前小角 XRD 的对比。从图 1(a)可以发现,退火后,第 1 级与第 2 级衍射峰都向右上方发生了明显的偏移,第 2 级衍射峰的强度有所降低。从图 1(b)也可观察到衍射峰类发生了明显的偏移。由此表明退火后,多层膜的周期结构性有所降低。由于 Co/Ru 为互溶体系,退火会使 Co/Ru 界面处的混合程度增加,界面粗糙度的增加致使多层膜的周期性变差。

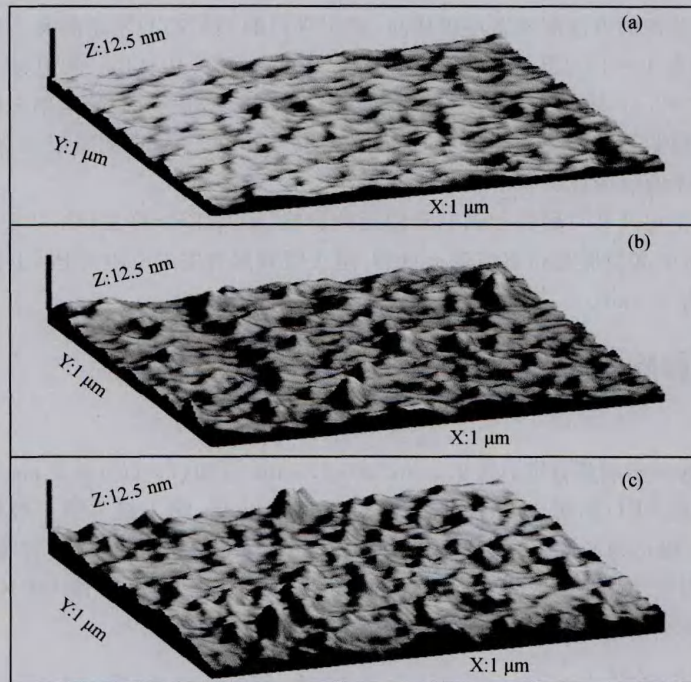


(a) $(\text{Co } 2.3 \text{ nm/Ru } 1.5 \text{ nm})_{17}$, (b) $(\text{Co } 0.5 \text{ nm/Ru } 1.5 \text{ nm})_{35}$

图1 Co/Ru多层膜真空退火后的小角XRD变化

2.2 原子力显微镜(AFM)分析

通过原子力显微镜(AFM)可以更为直观地观察到退火前后薄膜粗糙度的变化. 图 2(a), (b)和(c)分别显示的是 $(\text{Co}0.5 \text{ nm}/\text{Ru}1.5 \text{ nm})_{35}$ 在退火前, 300°C 退火后以及 400°C 退火后的 AFM 三维图, 观察范围为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. 从中发现退火使样品表面粗糙程度增加, 退火前及不同温度退火后样品的方根粗糙度(root mean square, RMS)分别为 0.61 nm , 0.89 nm 和 1.13 nm .



(a) 退火前; (b) 300°C 退火后 (c) 400°C 退火后

图2 多层膜的AFM三维图

因此, 退火增加了多层膜界面与表面的粗糙程度. 随着退火温度的升高, Co/Ru 界面处的互扩散和混合程度逐渐增大, 多层膜的周期性有所降低, 原先样品中存在的 Co 层不连续的程度也会随之增强.

3 对磁阻性能影响分析

随着界面结构发生的变化, 磁阻性能也发生了明显改变. 图 3 是样品 $(\text{Co}2.5 \text{ nm}/\text{Ru}1.5 \text{ nm})_{17}$ 在 300°C 与 400°C 不同条件下退火后所对应的磁阻曲线和磁滞回线. 从图 3(a), (b) 相比较可以看出, 磁阻值从退火前的 0.25% 降至 300°C 退火后的 0.13% , 400°C 退火后磁阻值降至 0.09% . 此外, 从图 3(c) 和 (d) 所示的退火后的磁滞回线可以看出, 多层膜中的反铁磁耦合减弱, 而表现为铁磁耦合. 通过以前的报道可以知道, 当多层膜的层间耦合以铁磁耦合为主时, 其对应的磁阻阻值往往较小. 因此, 可以认为, 退火处理使多层膜的反铁磁耦合作用减弱, 电子体自旋相关散射作用减弱, 进而导致负磁阻的阻值降低.

当磁场沿着正负方向施加到 $16 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 均出现了一个小的反磁阻效应. 在退火的过程中, 伴随着多层膜中反铁磁耦合作用的逐渐降低, 体自旋相关散射逐渐减弱; 另一方面, 由于多层膜界面及表面粗糙程度增大, 界面自旋相关散射也相应减弱. 因此, 在退火之后, 两种自旋相关散射作用均有所减弱, 但依然同时存在于多层膜中. 在较高磁场下, 一旦界面处的不对称性所带来的影响超过了层间耦合作用的影响, 反磁阻效应便会出现.

图 4 为 $(\text{Co}0.5 \text{ nm}/\text{Ru}1.5 \text{ nm})_{35}$ 多层膜真空退火后磁阻曲线与磁滞回线, 从中发现样品的磁阻在退火

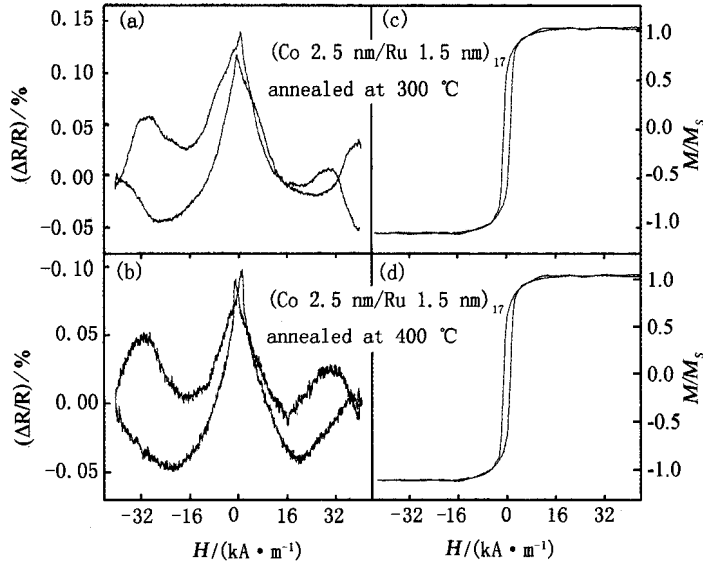


图3 (Co2.5 nm/Ru1.5 nm)¹⁷多层膜真空退火后磁阻曲线与磁滞回线 M_s 为饱和磁化强度

之后表现出一种与其他样品不太一致的变化趋势. 在 300 °C 退火半个小时后, 正磁阻效应明显降低; 在 400 °C 退火半个小时后, 正磁阻阻值进一步减小, 同时磁阻随磁场的变化显得较为平缓. 结合前文的分析, 我们可以将样品 (Co0.5 nm/Ru1.5 nm)₃₅ 的正磁阻效应减弱的原因归结为 Co/Ru 界面处粗糙程度的增大. 由于此时磁性层厚度非常薄, 我们可以认为 Co 层中的 Co 大部分互溶到 Ru 层中而使 Co 层表现为不连续的状态. 因此, 界面处结构和成分的不对称性所起到的作用被削弱, 由此产生的正磁阻随之减小.

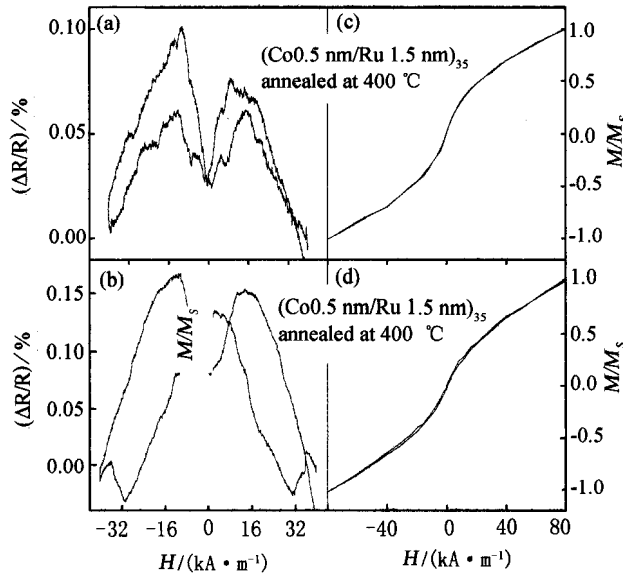


图4 (Co0.5 nm/Ru1.5 nm)₃₅多层膜真空退火后磁阻曲线与磁滞回线 M_s 为饱和磁化强度

同时, 从图 4 中还可看到, 退火之前样品所表现出的微弱的负磁阻效应在退火后发生了显著增强. 在前面的分析中我们把 (Co0.5 nm/Ru1.5 nm)₃₅ 多层膜样品出现的负磁阻归结为样品中存在的部分超顺磁性区域. 图 4(c) 和 (d) 显示的是样品 (Co0.5 nm/Ru1.5 nm)₃₅ 在 300 °C 与 400 °C 退火后的磁化曲线. 从中可以看到, 退火后样品呈现出明显的超顺磁性, 即剩磁和矫顽力均减至零, 磁化强度随着磁场的增加而增大, 直至磁场加至 80 kA·m⁻¹ 时, 磁化强度依然没有饱和的趋势. 由此可以推断, 在退火过程中, 随着 Co 层不连续程度的逐渐增大, 样品中的超顺磁性逐渐增强, 因而, 由超顺磁性对多层膜磁阻的贡献有所加大. 在这种情况

下,多层膜界面处聚集着大量的超顺磁自旋态电子^[17].退火处理使由这部分超顺磁自旋态电子所产生的自旋相关散射作用增大,这可能是导致退火后负磁阻的增加的原因.

4 结 论

不同温度下的退火处理促使多层膜的界面和表面的粗糙度增加.对于Co层厚度较大的样品($t_{\text{Co}} \geq 0.8$ nm),退火后体自旋相关散射和界面自旋相关散射间的竞争关系依旧存在.随着退火温度的升高,负磁阻逐渐减小,同时高场下开始出现正磁阻.对于样品(Co0.5 nm/Ru1.5 nm)₃₅,退火处理使薄膜呈现出超顺磁性,此时超顺磁自旋态电子引发的自旋相关散射促使其出现负磁阻,并随退火温度升高而逐渐增大.

参 考 文 献

- [1] Freeman A J, Wu R. Magnetism in man made materials[J]. J Magn Magn Mater, 1992, 104/105/106/107: 1-6.
- [2] Obi Y, Ikebe M, Kubo T. Oscillation phenomenon of transition temperatures in Nb/Co and V/Co superconductor/ferromagnet multilayers[J]. Physica C, 1999, 317/318: 149-153.
- [3] Chaudhari S M, Chaudhari S, Roy S B. D C magnetization studies in Nb/Fe superconduction [J]. Vacuum, 2001, 60(4): 407-410.
- [4] Mühge T, Westerholt K, Zabel H. Magnetism and superconductivity of Fe/Nb/Fe trilayers[J]. Phys Rev B, 1997, 55(14): 8945-8954.
- [5] Liu C, Bader S D. Magnetic properties of ultrathin fcc Fe(111)/Ru(0001) films[J]. Phys Rev B, 1990, 41(1): 553-556.
- [6] Tian D, Li H, Jona F. Study of the growth of Fe on Ru(0001) by low-energy electron diffraction[J]. Solid State Commun, 1991, 80(10): 783-787.
- [7] Jamet M, Dupuis V, Mélinon P. Structure and magnetism of well defined cobalt nanoparticles embedded in a niobium matrix[J]. Phys Rev B, 2000, 62(1): 493-499.
- [8] Kim S K, Kim J S, Han J Y. Surface alloying of a Co film on the Cu(001) surface[J]. Surf Sci, 2000, 453: 47-58.
- [9] Degroote B, Dekoster J, Langouche G. Step decoration and surface alloying; growth of cobalt on Ag(100) as a function temperature[J]. Surf Sci, 2000, 452: 172-178.
- [10] Nielsen L P, Besenbacher F, Stensgaard I. Initial growth of Au on Ni(110); Surface alloying of immiscible metals[J]. Phys Rev Lett, 1993, 71(5): 754-757.
- [11] 郑金平, 冯 洁. CoFe/Cu 多层膜巨磁阻效应的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(02): 123-126.
- [12] 李文涛, 谢致薇, 杨元政, 等. 薄膜巨磁电阻效应及其研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(8): 29-32.
- [13] 戴 川, 陈 冷. 巨磁电阻多层膜结构的研究进展[J]. 功能材料, 2013, 44(12): 1673-1678.
- [14] 耿魁伟. 铁——密排六方金属多层膜的微观结构与磁性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2006.
- [15] Hyltton T, Coffey K, Parker M. Giant magnetoresistance at low fields in discontinuous NiFe-Ag multilayer thin films[J]. Science, 1993, 261(5124): 1021-1024.
- [16] Yuan C L, Zhu Y, Ong P P. Enhancement room-temperovskite magnetoresistance in Sr₂FeMoO₆ by reducing its grain size and adjusting its tunnel-barrier thickness[J]. Apple Phys Lett, 2003, 82(6): 934-936.
- [17] Yan M L, Sellmyer D L, Lai W Y. The dependence of giant magnetoresistance in a Fe-Mo Multilayer on the thickness of the Fe layers [J]. J Phys: Condens Matter, 1997, 9(10): 145-149.

Effect of Magnetic Reluctance of Co/Ru after Annealing

HAO Anlin

(The Editorial Board of Journal Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: We prepare the Co/Ru multilayers by electron-beam evaporation. The microstructure as well as the magnetic behaviors of the films are studied. The variation of interfaces and affection of magnetic property and magnetic reluctance (MR) of Co/Ru after annealing were studied in this paper. This post-deposition annealing has increased the surface roughness of these samples. The LAXRD of the post-annealed samples (not shown) reveal that the quality of the periodical structure is decreased. The negative MR of the multilayer decreased gradually and the positive MR was observed in the high magnetic field with the increased temperature.

Keywords: annealing; multilayered film; magnetic reluctance