

退火[Co / Cu]多层膜的固相反应与磁性*

吴萍 姜恩永 王存达 白海力 王合英 刘裕光

(天津大学, 天津 300072)

摘要 用双对向靶溅射方法制备了两种成分的[Co(1.2nm) / Cu(t_{Cu})]($t_{Cu} = 1.0$ nm, 3.4 nm) 纳米多层膜. 分别用 TEM 和 TG 方法研究了[Co / Cu]多层膜结构和磁性随温度的变化. 结果表明: $t_{Cu} = 1.0$ nm 的多层膜样品出现了两个磁性转变点, 这是因为样品中存在的两种磁性物质. TEM 分析结果证明这两种铁磁相为 hcp Co 和 fcc Co-Cu 固溶体.

关键词 Co / Cu 多层膜, 退火, 固相反应, 磁性

纳米固体材料因其独特的结构, 具有与常规材料不同的性能, 如在纳米固体镍钛材料中, 由于纯镍纳米小颗粒的存在, 使得材料的居里温度升高或降低^[1]. 近年来, 有关纳米多层膜的研究十分活跃. 其中由互不固溶的金属构成的纳米多层膜, 因其具有非常低的互扩散、易形成完整界面的优点, 引起了人们的极大关注. 但溅射制备的纳米多层膜, 尤其是当各层厚度较薄时, 处于非平衡状态. 受热时, 由于固态扩散极易形成过饱和固溶体、晶态亚稳相, 甚至非晶结构相. 对于铁磁性材料, 亚稳结构相的形成往往伴随着其磁性的变化, 研究表明^[2]: FeCu 二十面体的形成可导致 Fe-Cu 合金膜的垂直磁化率升高、Kerr 磁转角增大, 同时合金的电阻率也会随新相的形成而发生明显的变化.

Co-Cu 二元合金具有正的混合热 (+10 kJ/mol), 即使高温下也难以互溶^[3]. [Co / Cu]多层膜当 Co 层厚度较薄时具有较高室温巨磁阻 (GMR) 值, 有望在当代迅速发展的磁记录磁头材料中得以应用^[4], 使其具有广阔的应用前景. 由于在应用过程中不可避免地有热过程, 因此, 研究具有较薄的 Co 单层厚度的[Co / Cu]多层膜在热退火过程中结构和磁性的变化, 具有较大的理论意义和实用价值.

1 实验方法

[Co / Cu]多层膜样品用 FTS-II 型双对向靶溅射仪制备. 本底真空度为 2×10^{-4} Pa, 溅射气体为高纯氩气, 溅射气压为 0.5 Pa. 相对放置的 Co 靶、Cu 靶, 直径均为 100 mm, 纯度为 99.99%. 为精确控制各膜层厚度, 用小角 X 射线衍射标定 Co, Cu 的沉积速率. 通过改变交替沉积的时间, 获得所需厚度的多层膜. 基体为具有新鲜解理面的 NaCl 单晶. Co 单层厚度为 1.2 nm, 与出现巨磁阻效应的 Co 层厚度一致. 通过改变 Cu 层厚度, 获得不同成分的 [Co / Cu]多层膜. 用于热磁测量的样品的总层数为 30 层, 即 [Co(1.2nm) / Cu(t_{Cu})]₃₀.

* 国家自然科学基金资助项目59672024和北京中关村地区联合测试中心基金资助项目96J01FJ-108

收到初稿日期: 1996-07-29, 收到修改稿日期: 1996-12-09

本文通讯联系人: 吴萍, 天津(300072)天津大学应用物理系

$t_{\text{Cu}} = 1.0 \text{ nm}, 3.4 \text{ nm}$. TEM 样品厚度控制在 44 nm , 即 $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(1.0\text{nm})]_{20}$, $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(3.4\text{nm})]_9$, 以便进行电镜 (TEM) 原位退火观察.

TEM 原位退火在 200CX 透射电子显微镜中加热台上进行. 热磁 (TG) 测量在 TG-1 型热磁天平上原位进行. 高纯氮气保护, 外加磁场强度为 400 kA/m . 两种测量的升温速率均为 $15 \text{ }^\circ\text{C/min}$, 温度范围为室温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$. TEM 观察中, 在所选温度下停留 15—20 min, 以便获得清晰的形貌相.

2 实验结果与讨论

2.1 [Co/Cu]多层膜的固相反应

图 1 是多层膜样品的小角 X 射线衍射图. 图中出现了一级小角衍射峰, 表明样品具有周期性调制结构. 由峰位值计算出 $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(1.0\text{nm})]$ 和 $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(3.4\text{nm})]$ 多层膜样品的调制周期分别为 2.25 nm 和 4.53 nm , 与设计值基本一致.

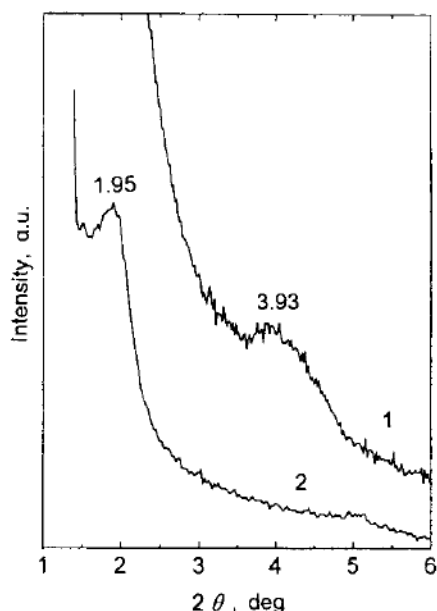


图 1 [Co/Cu]多层膜样品小角X射线衍射图

Fig.1 Low-angle diffraction spectra for [Co/Cu] multilayer films

curve 1 for $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(1.0\text{nm})]$

curve 2 for $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(3.4\text{nm})]$

图 2 示出两种多层膜样品及在相同条件下制备的纯 Cu 及纯 Co 薄膜样品 (厚度为 42 nm) 的电子衍射图. 结果表明: 多层膜处于非平衡状态, 其相组成依 Cu 层厚度的变化而变化. $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(1.0\text{nm})]_{20}$ 多层膜由 hcp Co 和一个点阵常数为 $0.358 \pm 0.005 \text{ nm}$ 的面心立方结构相组成. $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(3.4\text{nm})]_9$ 多层膜中存在少量 fcc Cu, hcp Co 和一个 fcc 相, 其点阵常数为 $0.360 \pm 0.005 \text{ nm}$. 另外, 纯 Cu 及两种多层膜的衍射图中都有 $\text{CuO}_2(111)$ 的衍射环存在, 表明最外的 Cu 层被氧化. 从点阵常数可见, 面心立方结构相的点阵常数介于 fcc Cu 的点阵常数 (0.362nm) 和 fcc Co 的点阵常数 (0.352 nm) 之间, 因此, 该面心立方结构相是 Co-Cu 固溶体, 而相同条件下制备的纯 Cu 薄膜样品具有 fcc 结构, 其点阵常数为 $0.362 \pm 0.005 \text{ nm}$, 与体材料 Cu 的晶格常数一致. 纯 Co 薄膜样品具有常温下稳定的 hcp 结构, 点阵常数为 $a = 0.247 \pm 0.005 \text{ nm}$; $c/a = 1.63$, 与体材料 Co 的晶格常数一致. 在 [Co/Cu] 多层膜中, 多层膜的

高自由能导致原子扩散增强和 Co-Cu 固溶体的形成. $[\text{Co}(1.2 \text{ nm})/\text{Cu}(1.0 \text{ nm})]$ 样品中, 由于 Co 层厚度大于 Cu 层厚度, 使得样品中仍存在一定数量的 hcp Co. 另外, 在多层膜样品中存在一些特殊取向的织构, 且织构的强弱与组元金属的厚度有关. 当 Cu 层厚度为 3.4nm 时, Cu 晶粒均匀形核并沿某些特殊取向长大, 所以当在 Cu 层上继续生长 Co 时, Co 将以特殊的位向关系在 Cu 层上长大, 从而导致 [Co/Cu] 薄膜中织构的出现. 但当 Cu 层厚度过

薄或过厚时, 均会导致[Co/Cu]薄膜中织构的减弱, 这是因为较薄 Cu 层中的织构发展得不完善, 较厚 Cu 层中择优取向的晶粒减少而自由取向的晶粒增加, 因此 $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(1.0\text{nm})]_{20}$ 多层膜样品中织构较弱, 而纯 Cu 薄膜样品中则不出现织构现象.

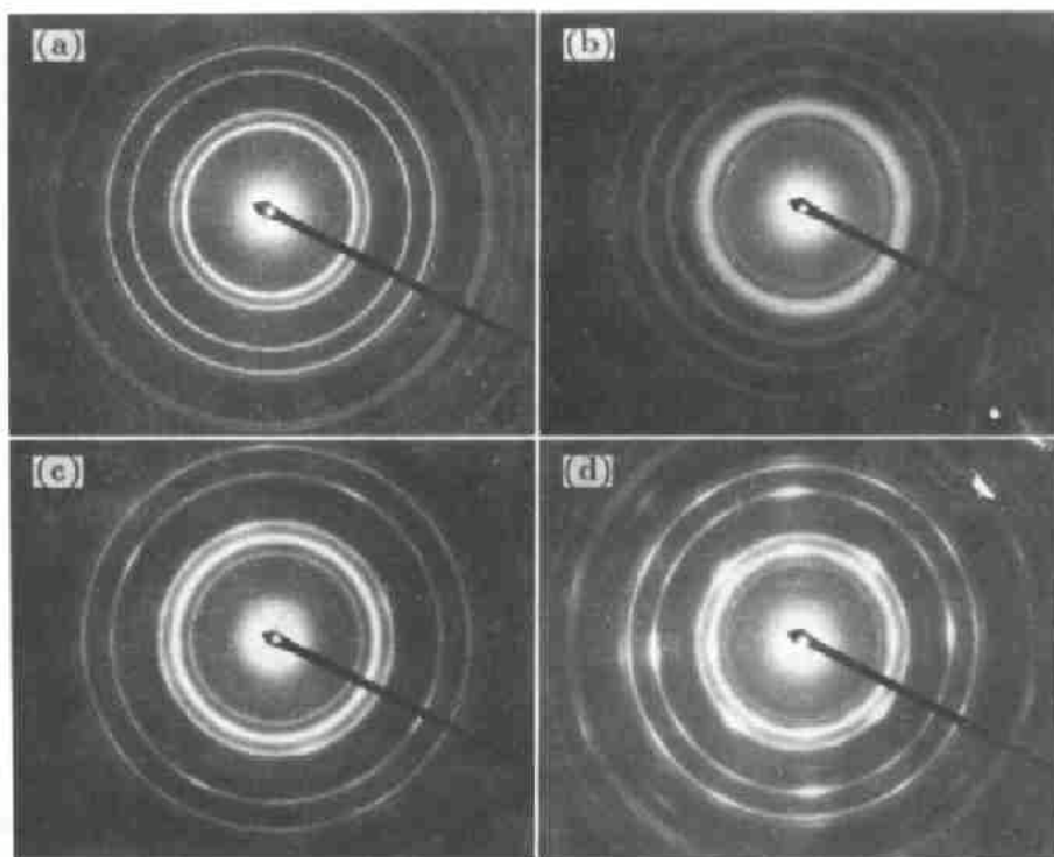


图 2 纯 Cu、纯 Co 薄膜和[Co/Cu]多层膜样品室温下的透射电镜结果

Fig.2 SAED patterns of pure Cu, pure Co films and [Co/Cu] multilayer films

(a) pure Cu film (b) pure Co film (c) [Co(1.2nm)/Cu(1.0nm)] sample
(d) [Co(1.2nm)/Cu(3.4nm)] sample

图 3 示出两种样品在 200 ℃ 退火并保温 20 min 的典型形貌及电子衍射图. 对图中的衍射环进行标定, 结果表明, $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(1.0\text{nm})]_{20}$ 样品经 200 ℃ 退火后仍由 hcp Co 和 Co-Cu 固溶体组成. $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(3.4\text{nm})]_9$ 样品经 200 ℃ 退火后只有点阵常数为 0.358 nm 的 Co-Cu 固溶体, 说明在退火过程中, 样品发生了完全的固溶反应, 固溶体中溶入更多的 Co, 最终达到溶入与析出的相对平衡, 使其点阵常数比原始态样品略小. 上述实测结果与计算结果非常一致.

继续升温并分别在 400、600 ℃ 保温 20 min, 发现 Co-Cu 相在退火过程中稳定存在, 并随退火温度的升高而长大. 图 4 示出两种样品在 600 ℃ 加热 20 min 后的电子衍射图及相应的形貌相. 随着退火温度的升高, $[\text{Co}(1.2\text{nm})/\text{Cu}(3.4\text{nm})]_9$ 样品中的织构增强, 600 ℃ 时, 样品的衍射花样非常类似一个单晶衍射谱, 即完全由衍射斑点组成, 如图 4c 所示. 通过常规计算, 不难发现它是面心立方结构相的[001]晶带轴的单晶衍射花样, 其点阵常数为 0.358 nm,

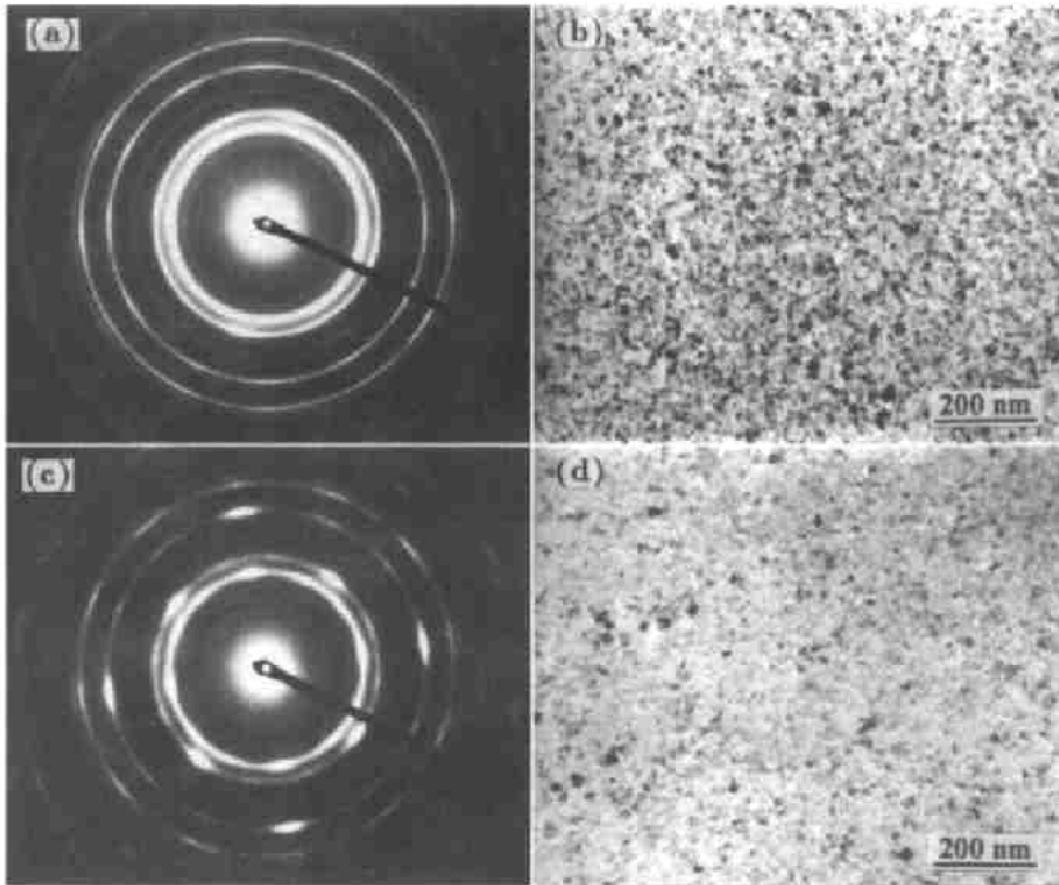


图 3 [Co/Cu]样品 200 °C退火下的透射电镜结果

Fig.3 SAED patterns and TEM micrographs of [Co/Cu] multilayer films annealed at 200 °C
(a), (b) for [Co(1.2nm)/Cu(1.0nm)] sample (c), (d) for [Co(1.2nm)/Cu(3.4nm)] sample

与多晶衍射环计算的结果相一致. 同时还获得了该 fcc 相的[011]和[111]晶带轴的单晶衍射花样, 如图 5 所示, 均证实是点阵常数为 0.358 nm 的面心立方结构相. 在 [Co(1.2nm)/Cu(1.0nm)]₂₀ 样品中, 随着温度的升高, 样品中 Co-Cu 相的织构增强, 且这些织构特征与在 [Co(1.2nm)/Cu(3.4nm)]₉ 样品中观察到的织构一致. 然而 600 °C 时, 该薄膜样品的衍射花样仍由较强的衍射环与织构斑点共存, 这是因为诱使薄膜中织构达到最强的退火温度值与原始态薄膜中织构的强弱有关. 原始织构越强, 所需退火温度就越低. 另外, [Co(1.2nm)/Cu(1.0nm)]₂₀ 样品中 hcp Co 相和 Co-Cu 相共存, 无织构取向的 hcp Co 相颗粒均匀分散于 Co-Cu 相之间, 阻碍了 Co-Cu 相沿某些特殊方向的长大. 从图 4b, d 的形貌图可见, 600 °C 时两个样品中晶粒大小相仿, 而相应的衍射图却一个是环状衍射, 一个是点状衍射.

2.2 [Co/Cu]多层膜的热磁特性

上面详细讨论了两种样品在退火过程中的结构变化, 即 [Co/Cu] 多层膜通过固态扩散在较低温度下形成具有面心立方结构的 Co-Cu 固溶相. 多层膜的相组成依 Cu 层厚度的不同, 发生明显变化. 由于不同的相组成, 使得 [Co/Cu] 多层膜的磁性有很大的不同.

图 6 为两种样品的约化饱和磁化强度 $M_s(T)/M_s(T_0)$ (T_0 为室温) 与温度的关系图 (称为

热磁曲线). 可见[Co(1.2nm)/Cu(1.0nm)]样品出现了两个磁性转变点, 低温端为 290 ℃, 高温端为 400 ℃; [Co(1.2nm)/Cu(3.4nm)]样品只有单一的磁性转变点(约 400 ℃), 说明样品中只有一种铁磁相, 或者第二种铁磁相的量很少, 这与 TEM 的结果相一致. 两个转变点均比块体 Co 的转变点(1121 ℃)低得多. 已有实验证明^[5]: 铁磁性颗粒细化可使其居里温度降低, 当粒度小到 50 nm 时, 纯 Ni 多晶体的居里温度降低近 40 ℃, 且随着粒度的减小将低得更多. 另外, 根据文献[3], Co 的居里温度会因 Cu 的加入而降低. 实验证明: 含 9.5% Cu(原子分数)的 Co 的居里温度为 1050 ℃, 比纯 Co 居里温度降低 71 ℃. 联系上面的分析, 对两种样品的热磁现象初步解释为: 在较低温度下形成的 Co-Cu 固溶相具有一定的磁性转变点. 比较两种样品的热磁曲线不难发现, 低温端的磁性转变是由细小的 hcp Co 相引起的, 其磁转变温度为 290 ℃. Co-Cu 相的磁转变温度为 400 ℃. 可见, 样品中稳定存在的两种铁磁相使其具有双重居里温度. 有关亚稳固溶相的形成及其对薄膜磁性的影响有待进一步的研究.

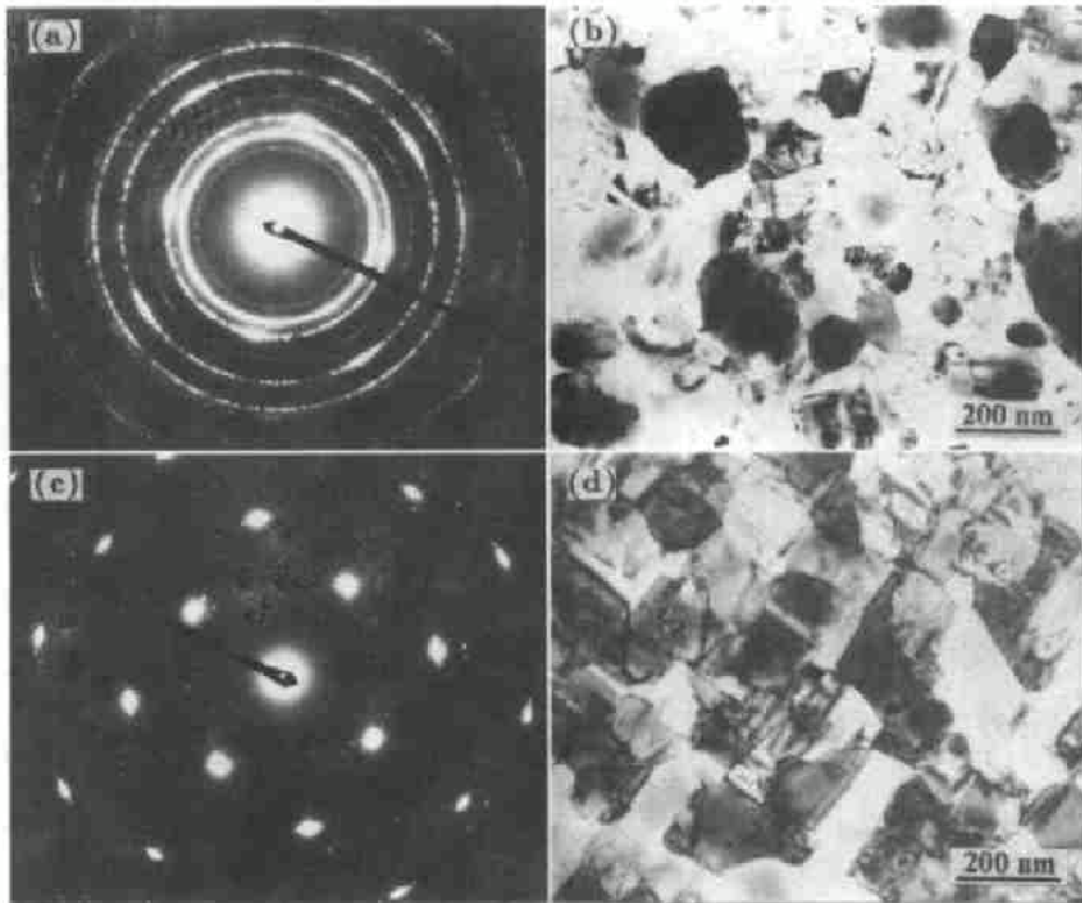


图 4 [Co/Cu]样品 600 ℃退火下的透射电镜结果

Fig.4 SAED patterns and TEM micrographs of [Co/Cu] multilayer films annealed at 600 ℃

(a), (b) for [Co(1.2nm)/Cu(1.0nm)] sample (c), (d) for [Co(1.2nm)/Cu(3.4nm)] sample

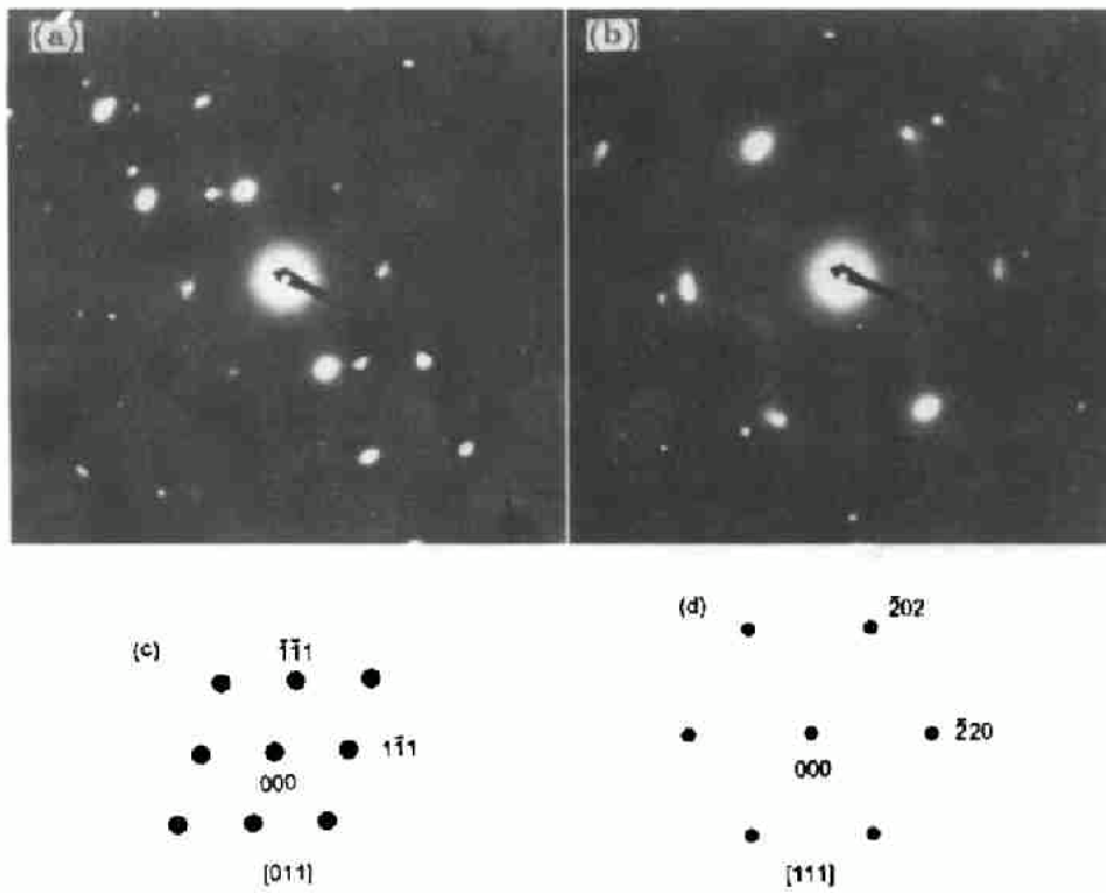


图 5 [Co(1.2nm)/Cu(3.4nm)]样品的衍射花样 (600 ℃退火)

Fig.5 SAED patterns of [Co(1.2nm)/Cu(3.4nm)] sample

(a) diffraction pattern in [011] direction (b) diffraction pattern in [111] direction

(c) indexing of the pattern in [011] direction (d) indexing of the pattern in [111] direction

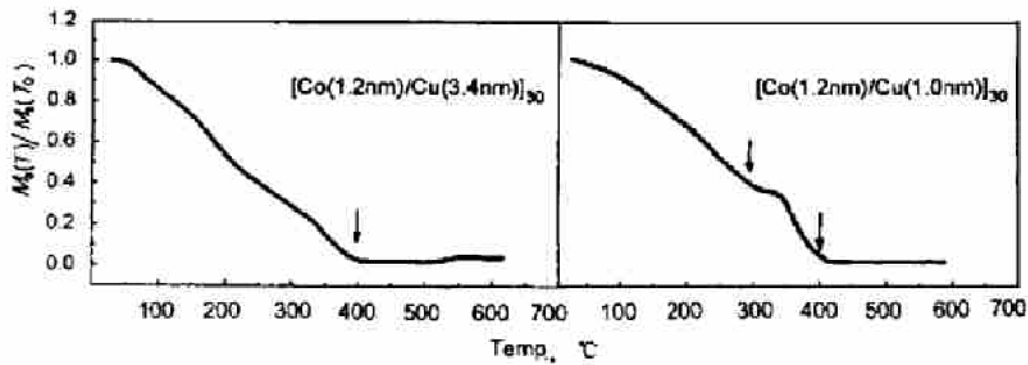


图 6 约化饱和磁化强度 $M_s(T)/M_s(T_0)$ 与温度关系图 (T_0 为室温)

Fig.6 $M_s(T)/M_s(T_0)$ vs T for [Co/Cu] multilayer films

3 结 论

(1) 在[Co / Cu]多层膜中存在一些特殊取向的织构, 且织构的强弱与 Cu 层厚度有关.

(2) [Co / Cu]多层膜在较低退火温度下形成具有面心立方结构的亚稳固溶相, 其相组成依组元金属的含量的变化而变化. [Co(1.2nm) / Cu(1.0nm)]样品由 hcp Co 和 Co-Cu 固溶相组成, 从而导致热磁曲线中的两个磁性转变点; [Co(1.2nm) / Cu(3.4nm)]样品只由 Co-Cu 固溶相组成, 该样品中的织构随退火温度的升高而增强.

参 考 文 献

- 1 朱 勇, 谭 铭, 储昭琴, 张立德. 科学通报, 1995; 40: 213
- 2 Huang L J, Liu B X. *Appl Phys Lett*, 1990; 57: 1401
- 3 Nishizawa T, Ishida K. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984; 5: 161
- 4 Mosca D H, Petroff F, Fert A. *J Magn Magn Mater*, 1991; 94: L1
- 5 Gleiter H. *Prog Mater Sci*, 1989; 33: 223

SOLID-PHASE REACTION AND MAGNETISM IN ANNEALED [Co / Cu] MULTILAYERS

WU Ping, JIANG Enyong, WANG Cunda, BAI Haili, WANG Heying, LIU Yuguang
(Tianjin University, Tianjin 300072)

ABSTRACT [Co(1.2nm) / Cu(t_{Cu})](t_{Cu} = 1.0 nm, 3.4 nm) nano-multilayers were prepared by dual-facing target sputtering method. The multilayers were then annealed *in situ* by TEM and TG methods to investigate the changes of the microstructure and magnetism. Two ferromagnetic phases, hcp Co and Co-Cu solid solution with lattice parameter of around 0.358 nm, existed in t_{Cu} = 1.0 nm multilayer and were related to two magnetic transformations.

KEY WORDS [Co / Cu] multilayer, annealing, solid-phase reaction, magnetism

Correspondent: WU Ping, Department of Applied Physics, Tianjin University, Tianjin 300072