

# [Co / Ti], [Co / Cu(Ni)]多层膜的结构与磁性\*

吴萍 姜恩永 王存达 白海力 刘裕光 王合英  
(天津大学, 天津 300072)

**摘要** 用双对向靶溅射方法制备了具有非晶磁性的[Co / Ti]<sub>30</sub>, [Co / Cu(Ni)]<sub>30</sub> 两组多层膜, 分别用 X 射线衍射、透射电镜和振动样品磁强计做了结构和磁性测量. 在以非晶 Co 和 Cu-Ni 合金构成的[Co / Cu(Ni)]多层膜中, 发现饱和磁化强度  $M_s$  随非磁性层厚度  $d_s$  的增加发生振荡变化; 在以非晶 Co 和 Ti 构成的[Co / Ti]多层膜中,  $M_s$  则随  $d_s$  的增加而减小. 当  $d_s > 3$  nm 时, 两组多层膜的饱和磁化强度均趋向稳定, 可用磁性多层膜层间耦合效应予以解释.

**关键词** [Co / Ti]多层膜, [Co / Cu(Ni)]多层膜, 饱和磁化强度, 层间耦合, 态密度

自 Parkin 等人<sup>[1]</sup>发现了磁性多层膜系统中层间交换耦合和磁阻随非磁性层厚度的振荡现象后, 人们已在以 Cr, Cu, Si, Mo 和 Al 等材料作为非磁性间隔层的多层膜系统中发现了这种振荡现象<sup>[2-6]</sup>. 至今提出的几种模型, 如 RKKY 理论和极化电子模型理论能较好地解释某些层间耦合振荡现象, 但所有理论均不完善. 一些偏重于铁磁或反铁磁耦合的现象未能得到完美的解释. 为了进一步找出层间耦合的规律及产生的机理, 还需在实验和理论上做更深一步的工作.

由非晶磁性层和非磁性层构成的多层膜, 其物相和磁性都表现出与其它结构的多层膜显著不同的特点. 如在 Fe-Si 非晶合金和金属 Cr 构成的[Fe-Si / Cr]多层膜中, 发现饱和磁化强度随 Cr 层厚度发生振荡变化<sup>[7]</sup>. 用不同非磁性材料作为间隔层的多层膜, 由于间隔层材料的态密度结构不同, 造成其层间耦合偏重于铁磁性或反铁磁性耦合, 如以 Pd 作为间隔层的磁性多层膜, 其层间耦合以铁磁性为主<sup>[8]</sup>. 对于以 3d 过渡金属作为间隔层材料, 文献[9]表明 d 能带的填充状态与耦合强弱有关. 本文设计了两组磁性多层膜[Co / Cu(Ni)], [Co / Ti], 其中 Co 磁性层为非晶结构, 以区别于 Co 层的单晶或多晶结构; 以 Cu(Ni)和 Ti 两种材料作为间隔层进行比较(其中 Cu, Ti 的 3d 壳层填充状态分别为  $3d^{10}$ ,  $3d^2$ ), 研究多层膜磁性随间隔层厚度的变化.

## 1 实验方法

[Co / Cu(Ni)], [Co / Ti]多层膜样品用 FTS-II 型双对向靶溅射仪制备. 本底真空度为

\* 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: 1996-07-26, 收到修改稿日期: 1996-10-18

本文通讯联系人: 吴萍, 天津(300072)天津大学应用物理系

$3 \times 10^{-4}$  Pa, 溅射气体为高纯氩气, 溅射气压为 0.4 Pa. 相对放置的 Co 靶、Cu 靶、Ti 靶, 直径均为 100 mm, 纯度为 99.99%. 在 Cu 靶上放置 Ni 片制备 Cu-Ni 合金层. 为精确控制各膜层厚度, 用小角 X 射线衍射 (LAXRD) 标定了 Co, Ti, Cu(Ni) 的沉积速率, 通过改变交替沉积的时间获得不同间隔层厚度的多层膜, 即 glass / Ti(5 nm) / [Co(2 nm) / Ti( $t_1$ )]<sub>30</sub>,  $t_1$  从 0.32 nm 到 3.5 nm; glass / Cu(Ni)(5 nm) / [Co(2 nm) / Cu(Ni)( $t_2$ )]<sub>30</sub>,  $t_2$  从 0.5 nm 到 3.7 nm. 用振动样品磁强计 (VSM) 测量多层膜在室温下的磁性; 用小角、大角 X 射线衍射和透射电镜检测多层膜的成分调制结构和相结构.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 多层膜的结构特性

图 1 示出部分多层膜的 LAXRD 图. 图中至少出现了一级小角衍射峰, 表明用该方法制备的 [Co / Cu(Ni)], [Co / Ti] 多层膜具有良好的成分调制结构, 调制周期的测量值与设计值的误差在 3% 之内. 所有样品的大角 X 射线衍射 (HAXRD) 都没有观察到 Co 晶态峰, 表明 Co 层为非晶结构. 当 Ti 层和 Cu(Ni) 层厚度小于 2.5 nm 时, 多层膜 HAXRD 图呈漫散的非晶峰, 表明整个样品是非晶结构. 对 [Co(2 nm) / Ti(1.3 nm)]<sub>11</sub> 样品进行透射电镜 TEM 观测的结果 (见图 2) 也证实样品是非晶态, 与 HAXRD 结果一致.

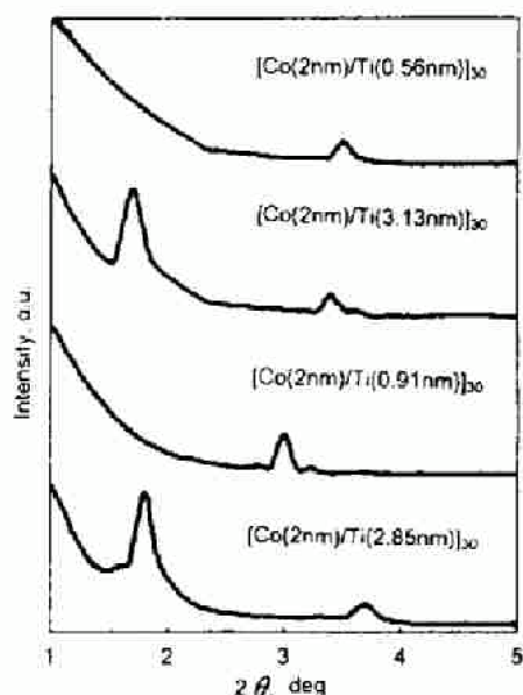


图 1 [Co / Ti], [Co / Cu(Ni)] 多层膜小角 X 射线衍射图

Fig.1 Low angle X-ray diffraction patterns for [Co / Ti] and [Co / Cu(Ni)] multilayers

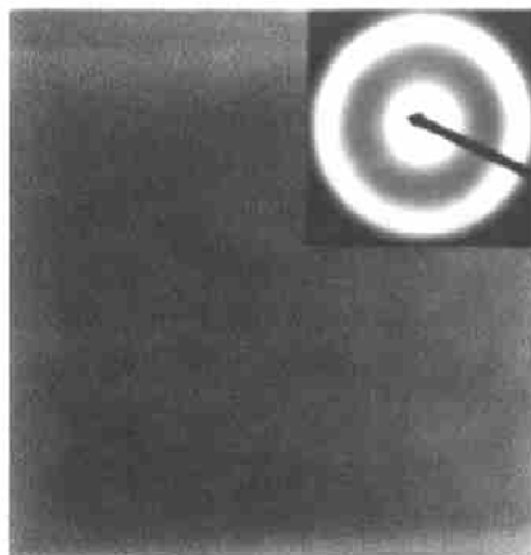


图 2 [Co / Ti] 多层膜室温下透射电镜明场像和电子选区衍射照片

Fig.2 TEM micrograph and diffraction pattern for one of the [Co / Ti] multilayers at room temperature

## 2.2 多层膜的磁性

图 3 是室温下两组样品的矩形比  $R$  ( $R = M_r / M_s$ ,  $M_r$  为剩余磁化强度,  $M_s$  为饱和磁化强度) 与间隔层厚度  $d_s$  的关系图. 对于 [Co / Ti] 多层膜, 当 Ti 层厚度小于 3 nm 时,  $R$  在 0.7 附近保持不变. 对于 [Co / Cu(Ni)] 多层膜,  $R$  随  $d_s$  出现振荡现象, 振荡周期为 1.82 nm,  $R$  的振荡可能是由于多层膜层间耦合在铁磁与反铁磁之间的振荡引起的. 其振荡周期比 [Co / Cu] 多层膜样品大一倍. 这一结论与文献 [9] 结果一致. 利用电子探针分析 Cu(Ni) 的成分为  $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$ . 根据 Cu-Ni 相图, Cu-Ni 合金在任何成分下均为 fcc 固溶体, Ni 成分高达 45 % (原子分数) 时, 仍为非磁性. Cu 中添加 Ni, 不改变原来的晶体结构及带结构, 只是改变其电子密度. Cu 中掺 Ni, 使电子密度从 1 (纯 Cu) 到 0.81 (含 19% Ni). 电子密度的降低可改变费米面的形状, 导致费米面径向波矢  $q$  的减小. 根据 Bruno 和 Chappert<sup>[10]</sup> 提出的关于磁性多层膜层间耦合的起源, 层间交换耦合强度  $J$  与间隔层厚度  $t$  的关系为

$$J(t) = \frac{J_0 \cos(qt + \varphi)}{t^2}$$

其中  $q$  为费米径向波矢大小,  $\varphi$  为相位移, 则振荡周期  $\lambda = 2\pi / q$ . 因此,  $q$  的减小可增大耦合振荡周期.

图 4 示出室温下两组样品 Co 的体饱和磁化强度  $M_s$  (即样品的饱和磁化强度除以 Co 层的总体积) 与间隔层厚度  $d_s$  的关系. 对于 [Co / Ti] 多层膜, 当  $d_{\text{Ti}} < 3$  nm 时,  $M_s$  随  $d_{\text{Ti}}$  的增

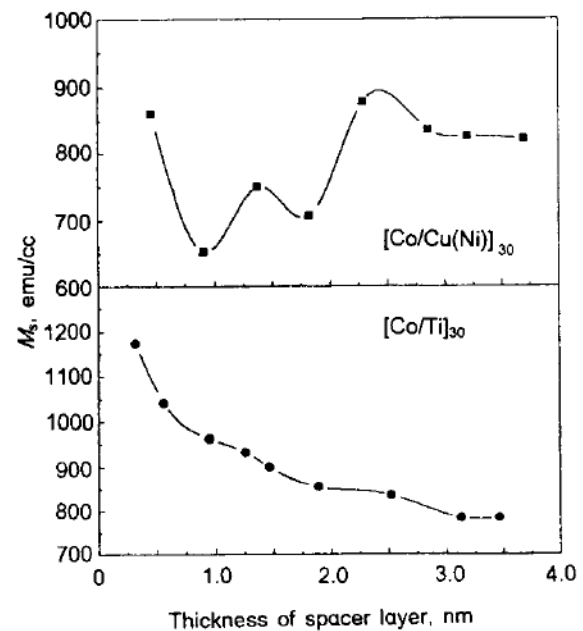
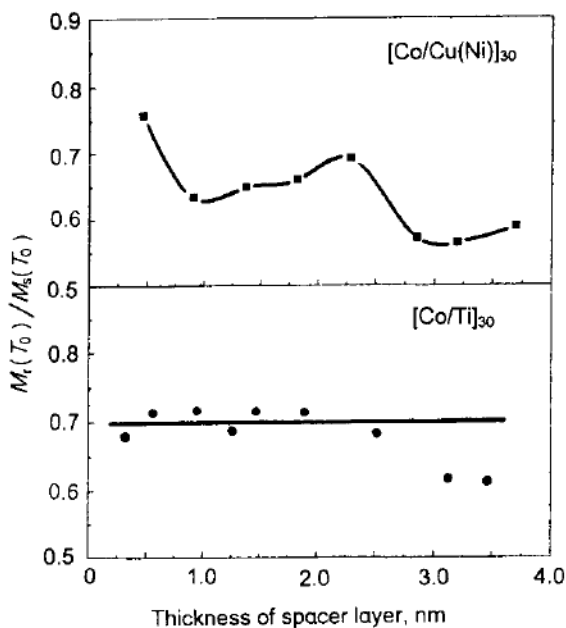


图 3 [Co / Ti], [Co / Cu(Ni)] 多层膜矩形比  $M_r / M_s$  与间隔层厚度  $d_s$  关系图

Fig.3 Ratio of the remanent magnetization  $M_r$  to the saturation magnetization  $M_s$  as a function of the spacer layer thickness in [Co / Ti] and [Co / Cu(Ni)] multilayers

图 4 [Co / Ti], [Co / Cu(Ni)] 多层膜体饱和磁化强度  $M_s$  与间隔层厚度  $d_s$  关系图

Fig.4 Bulk saturation magnetization of cobalt  $M_s$  as a function of the spacer layer thickness in [Co / Ti] and [Co / Cu(Ni)] multilayers

加而降低. 这是因为  $d_{\text{Co}}$  恒定为 2 nm,  $d_{\text{Ti}}$  的增加使得 Co 层的相对厚度减小, 由于界面的维度效应 (二维特性) 使得  $M_s$  随着  $d_{\text{Ti}}$  的增加而降低; 当  $d_{\text{Ti}}$  减小时, 相邻 Co 层间出现铁磁性耦合并增强, 随着耦合强度的增加, 多层膜表现出三维特性,  $M_s$  随着  $d_{\text{Ti}}$  的减小而增加, 并逐步趋向于块体 Co 的  $M_s$  值. 对于 [Co/Cu(Ni)] 多层膜, 当  $d_{\text{Cu(Ni)}} < 3$  nm 时,  $M_s$  随  $d_{\text{Cu(Ni)}}$  的增加发生振荡变化, 振荡周期为 1 nm. 而在晶态 [Co/Cu(111)] 多层膜中, 样品的饱和磁化强度随 Cu 层厚度的增加而减小, 没有  $M_s$  随  $d_{\text{Cu}}$  的振荡现象<sup>[11]</sup>. 这表明, 由非晶磁性层和非磁性层构成的多层膜具有与其它结构的多层膜显著不同的磁性. 文献 [7] 对非晶 [Fe-Si/Cr] 多层膜的 Mössbauer 谱分析表明:  $M_s$  的振荡变化是由于多层膜内场, 特别是顺磁分量的振荡变化引起的, 即层间耦合可改变磁性层 d 电子的能带结构, 引起 d 能带中自旋向上和自旋向下的两个能带中的电子发生重新分布, 从而导致多层膜磁性的变化. 由于层间耦合与间隔层厚度之间存在周期性变化关系, 当  $d_{\text{Cu(Ni)}}$  改变时,  $M_s$  出现振荡变化.

### 2.3 理论分析

非常有趣的现象是 Co 层 d 电子自旋密度是由间隔层材料的特性和厚度决定的.  $M_s$  随  $d_s$  的变化是由层间耦合效应引起的, [Co/Ti] 多层膜以铁磁性耦合为主, 而 [Co/Cu(Ni)] 多层膜出现铁磁、反铁磁耦合的振荡. 根据 RKKY 耦合与超交换耦合竞争机制理论<sup>[8]</sup>, 可对此现象予以解释. 在磁性多层膜中, 由非磁性层间隔开的两个磁性层之间的耦合可分为 RKKY 耦合和超交换耦合, RKKY 耦合起源于间隔层材料费米面自旋激发的中间态, 即在费米面产生电子-空穴对, 从而发生对 RKKY 耦合有贡献的自旋反转; 超交换耦合来源于高于费米能级的电荷激发, 是除了 RKKY 耦合以外的另一种贡献. 由此决定两种耦合与间隔层材料在费米能级附近的态密度 (DOS) 有关. 根据理论计算公式<sup>[8]</sup>, RKKY 耦合强度  $j_{\text{RKKY}} > 0$ , 耦合具有铁磁性; 超交换耦合强度  $j_s < 0$ , 耦合具有反铁磁性. 多层膜总的耦合强度

$j_t = j_{\text{RKKY}} + j_s$ ,  $j_t$  的正负取决于两种耦合的竞争结果. 这一竞争机制理论已成功地解释了以 Cr, Pd 为间隔层的磁性多层膜的层间耦合现象. 另外,  $j_{\text{RKKY}}, j_s$  与间隔层厚度  $d_s$  之间存在一定的函数关系: 对于具有理想界面的多层膜,  $j_{\text{RKKY}}$  随  $d_s$  发生振荡变化;  $j_s$  与  $d_s$  之间为单调变化, 这是因为超交换耦合源于远离费米面的能态. 查 Cu 与 Ti 在费米能级附近的能带分布图<sup>[12]</sup> (如图 5 所示), 可见两者有很大的不同. Ti 在低于费米能级附近有态密度峰, 高于费米能级的态密度很小, 由此决定 [Co/Ti] 多层膜中超交换耦合贡献小, 耦合出现铁磁性偏重现象. 由于界面粗糙度等因素的影响, 没有观测到其中微小的振荡变化; 而 Cu 在高于费米能级附近, 存在强的态密度峰, 因此, [Co/Cu(Ni)] 多层膜中具有反铁磁性的超交换耦合贡献较大, 与 RKKY 耦合的竞争, 导致出现反铁磁耦合偏重, 并

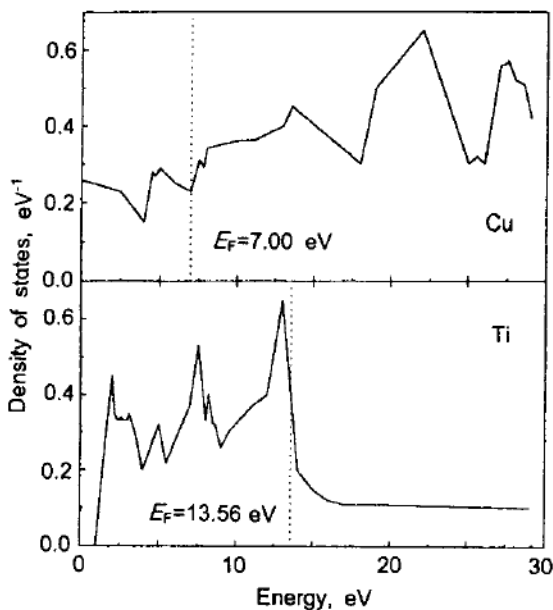


图 5 Ti, Cu 态密度结构图

Fig.5 Density of states for Ti and Cu

随间隔层厚度的变化发生铁磁与反铁磁耦合的振荡. 反铁磁性超交换耦合的加入, 增强了耦合强度随间隔层厚度的振荡变化. 以上根据理论模型, 对实验中所观察到的现象做了粗略的定性解释. 理论模型是否与实验结果相符合, 还需进行细致的理论计算, 同时考虑界面粗糙度等影响因素.

从图 4 可见, 当间隔层厚度大于 3 nm 时,  $M_s$  趋于稳定. 这是由于当间隔层足够厚时, 对于近程作用的铁磁性 Co 层, 层间耦合作用可忽略不计, 导致  $M_s$  趋于恒定值, 这也证实了  $M_s$  随间隔层的变化是由于层间耦合效应引起的. 对于具有相同 Co 层厚度的两组多层膜, [Co / Ti]多层膜的  $M_s$  稳定值比[Co / Cu(Ni)]多层膜的小, 这是因为磁性多层膜界面处存在磁性死层, 而[Co / Ti]多层膜的死层厚度大于[Co / Cu(Ni)]多层膜的死层厚度, 这与文献 [11,13] 的结果一致.

### 3 结 论

用 RKKY 耦合与超交换耦合竞争机制理论成功地解释了具有两种不同材料间隔层的磁性多层膜的层间耦合效应. 由于间隔层材料的态密度结构不同, 造成磁性多层膜的层间耦合偏重于铁磁性或反铁磁性.

### 参 考 文 献

- 1 Parkin S S P, More N, Roche K P. *Phys Rev Lett*, 1990; 64: 2304
- 2 Barthelemy A, Fert A, Baibich M N, Hadjoudj S, Petroff F. *J Appl Phys*, 1990; 67: 5908
- 3 Parkin S S P, Bhadra R, Roche K P. *Phys Rev Lett*, 1991; 66: 2152
- 4 Inomata K, Yusu K, Saito Y. *Mater Sci Eng*, 1995; B31: 41
- 5 Qiu Z Q, Pearson J, Berger A, Bader S D. *Phys Rev Lett*, 1992; 68: 1398
- 6 Fub A, Demokritov S, Grunberg P. *J Magn Magn Mater*, 1992; 103: L221
- 7 Liu Y H, Zhang Y M, Yan S S, Ma X D. *Phys Rev*, 1993; B48: 10266
- 8 Shi Z P and Klein B M. *Phys Rev*, 1995; B52: 12516
- 9 Bobo J F, Hennem L, Picuch M. *J Magn Magn Mater*, 1995; 140-144: 587
- 10 Bruno P, Chappert C. *Phys Rev Lett*, 1991; 67: 1602
- 11 XU Y B, Lu M, Bie Q S, Zhai Y, Jin Q Y, Zhu X B, Zhai H R. *J Magn Magn Mater*, 1995; 140-144: 581
- 12 Fabian D T. *Band structure spectroscopy of metals and alloys*. London: Academic Press, 1973: 63, 679
- 13 Leevwen R V, England C D, Dutcher J R, Falco C M. *J Appl Phys*, 1990; 67: 4910

## MICROSTRUCTURE AND MAGNETISM OF [Co / Ti] AND [Co / Cu(Ni)] MULTILAYERS

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

(Manuscript received 1996-07-26, in revised form 1996-10-18)

**ABSTRACT** Two series of the multilayers with the forms of [Co / Ti]<sub>30</sub> and [Co / Cu(Ni)]<sub>30</sub>, prepared by dual facing target sputtering at room temperature, consist of amorphous Co magnetic layer and exhibit soft magnetic properties. The structural and magnetic properties of [Co / Cu(Ni)] and [Co / Ti] multilayers were examined as a function of the spacer layer thickness ( $d_{\text{Ti}}$  and  $d_{\text{Cu(Ni)}}$ ) by XRD, TEM and VSM measurements. The saturation magnetization  $M_s$  of the [Co / Ti] multilayer was found to decrease with  $d_{\text{Ti}}$ , but for the [Co / Cu(Ni)] multilayers, the  $M_s$  was found to oscillate with  $d_{\text{Cu(Ni)}}$ . The  $M_s$  approached to a constant value when  $d_{\text{Ti}}$  and  $d_{\text{Cu(Ni)}}$  thickened enough. This is the result of different interlayer magnetic coupling effects.

**KEY WORDS** [Co / Ti] multilayer, [Co / Cu(Ni)] multilayer, saturation magnetization, interlayer magnetic coupling, density of state

---

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