PACS NUMBERS: 68.37.LP, 68.55.NQ, 73.50.LW, 73.61.AT, 73.63.BD, 81.15.EF ISSN 1729-4428

В.Б. Лобода[1], Ю.О. Шкурдода[1], В.М. Коломієць[1], Є.Г. Копанець[2], Л.В. Дехтярук[2], А.І. Салтикова[1]

Структура, дифузійні процеси та магніторезистивні властивості тришарових плівок Co/Ag/Co

[1] Сумський державний педагогічний університет ім. А.С. Макаренка, вул. Роменська, 87, м. Суми, Україна, 40002
[2] Харківський державний технічний університет будівництва та архітектури, вул. Сумська, 40, м. Харків, Україна, 61002

Досліджено кристалічну структуру, фазовий склад, дифузійні процеси та магніторезистивні властивості тришарових плівкових систем на основі Co та Ag. Показано, що свіжосконденсовані плівки складаються із ГЩП-Co та ГЦК-Ag, у термостабілізованих при температурі 700 К з'являється фаза ГЦК-Co. Встановлено, що в процесі відпалювання спостерігається перехід гігантського магнітоопору в анізотропний магнітоопір незалежно від товщини шарів.

Ключові слова: кристалічна структура, дифузія, магнітоопір, гігантський магнітоопір, спін-залежне розсіювання.

Стаття поступила до редакції 20.04.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Найбільш відомим ефектом, що спостерігається в металевих, магнітних багатошарових структурах, є ефект гігантського магнітоопору (ГМО), який обумовлений спіновою залежністю розсіяння електронів провідності від типу магнітного впорядкування суміжних шарів у плівці [1, 2]. Дослідження причин існування згаданого явища стало поштовхом до створення ряду нових матеріалів з широкими потенціальними можливостями практичного застосування: спінові вентилі, структури з магнітним тунельним переходом, спінові нанотранзистори та ін. В останні роки такі матеріали знаходять все більш широке застосування в обчислюваній техніці, електроніці, автомобільній промисловості, де вони використовуються в ролі зчитуючих головок жорстких дисків, сенсорів магнітного поля, модулів пам'яті MRAM і логічних вентилів, датчиків антиблокуючої гальмівної системи [3, 4].

У практичному аспекті зусилля дослідників сьогодні напрямлені на розробку нових систем із заданими технічними характеристиками, забезпечення стабільності цих властивостей та вдосконалення технологій їх отримання. Вирішення даних питань ускладнюється наявністю багатьох фундаментальних аспектів, пов'язаних зі специфікою спінової залежності розсіювання електронів провідності від типу магнітного впорядкування, а також розмірними ефектами.

Виходячи з вище сказаного, метою даної роботи є встановлення загальних закономірностей впливу термообробки і розмірних ефектів на магніторезистивні властивості тришарових плівкових систем Co/Ag/Co та виявлення впливу на ГМО структурно-фазового стану плівкових зразків.

I. Методика і техніка експерименту

Багатошарові плівкові системи з товщинами шарів (1 - 50) нм отримували у вакуумній камері установки ВУП-5М при тиску газів залишкової атмосфери 10^{-4} Па [5]. Почергова конденсація плівок здійснювалася в результаті випаровування металів чистотою не менше 99,98 % із незалежних джерел (Ag – з вольфрамової стрічки, Co). Конденсація плівок проводилася при кімнатній температурі підкладки зі швидкістю ω = (0,5 - 1) нм/с залежно від режимів випаровування. Для дослідження електро- та магніторезистивних властивостей за підкладки брали поліровані скляні пластини з попередньо нанесеними контактними площадками; для структурно-фазових досліджень як підкладки використовували монокристали NaCl (KBr) та вуглецеві плівки.

Конструкція виготовленого підкладкотримача дозволяла отримувати за один технологічний цикл два плівкові зразки з різною товщиною немагнітного прошарку та з близькими товщинами феромагнітних

шарів. Геометричні розміри плівок для вимірювання їх електричного опору задавалися вікнами, виготовленими з високою точністю у механічних масках з ніхромової фольги.

Товщина плівок вимірювалася за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 з лазерним джерелом світла та комп'ютерною системою реєстрації інтерференційної картини, що дозволяло підвищити точність вимірювань, особливо в області товщин d < 50 нм.

Після конденсації плівки витримувалися при температурі підкладки протягом 30 хв. Термостабілізація фізичних властивостей зразків та дослідження залежностей їх електричного опору від температури здійснювалися за схемою «нагрівання↔охолодження» з постійною швидкістю (2-3) К/хв у інтервалі температур (300 - 700) К. Контроль температури здійснювався за допомогою хромель – алюмелевої термопари з похибкою ± 5 К. Похибка при знаходженні питомого опору (ρ) визначалася в основному похибкою вимірювання товщини плівки: 10 - 15% при d < 50 нм і 5 - 10% при d > 50 нм. Оскільки при дослідженні магнітоопору вимірюється безпосередньо величина електроопору зразка, а не його питомий опір, то похибка цих вимірювань становить 0,02 %.

Вимірювання повздовжнього та поперечного магнітоопору та термомагнітна обробка плівок проводились у спеціальній установці в умовах надвисокого безмасляного вакууму (10^{-6} - 10^{-7}) Па у постійному магнітному полі напруженістю до H = 150 кА/м.

Структурно-фазові дослідження зразків проводилися за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу ЕМ-125 та електронографа.

II. Експериментальні результати

Структура та фазовий склад зразків.

Проведені електронно-мікроскопічні та дифракційні дослідження вказують на те, що невідпалені плівки полікристалічні і мають дрібнодисперсну структуру (розмір зерна не перевищує 10 нм (рис. 1,а). На електронограмах невідпалених плівок Co/Ag/Co спостерігаються широкі кільця, що належать ГЩП-фазі Co і більш чіткі, які належать ГЦК-фазі Ag (рис. 1,б). Параметри решіток для ГЩП-Co (a = 0,251-0,252 нм, c = 0,410 - 0,412 нм) та ГЦК-Ag (a = 0,408 - 0,409 нм) добре узгоджуються з відповідними параметрами для масивного кобальту та срібла a_0 = 0,4087 нм (у межах точності вимірювання Δa = ± 0,001 нм) [6]. Слід відмітити, що аналогічний фазовий склад спостерігали автори [7] для гранульованих плівок Co-Ag, отриманих методом одночасного термічного випаровування компонент у вакуумі на підкладки з кремнію, ситалу та слюди. Автори допускають, що ГЦК-Co у досліджуваних плівках відсутній, а середній розмір кристалітів ГЩП-Co складає 4 - 7 нм.

Після відпалювання при температурі 700 К ширина ліній істотно зменшується (рис. 1,г), а також з'являються лінії (200), (311) ГЦК-Co та (201) ГЩП-Co. Про присутність фази ГЦК-Co у відпалених плівках Co/Ag/Co із dCo = 30 нм можна судити за появою ліній (200) з d_{200} = 0,1770 нм та (311) із d_{311} = 0,106 нм. У той же час на знімках мікроструктури (рис. 1,в) спостерігаються дефекти пакування, які й можуть бути центрами зародження кристалітів ГЦК-фази. Поява цих дифракційних максимумів для зразків, що пройшли відпалювання,

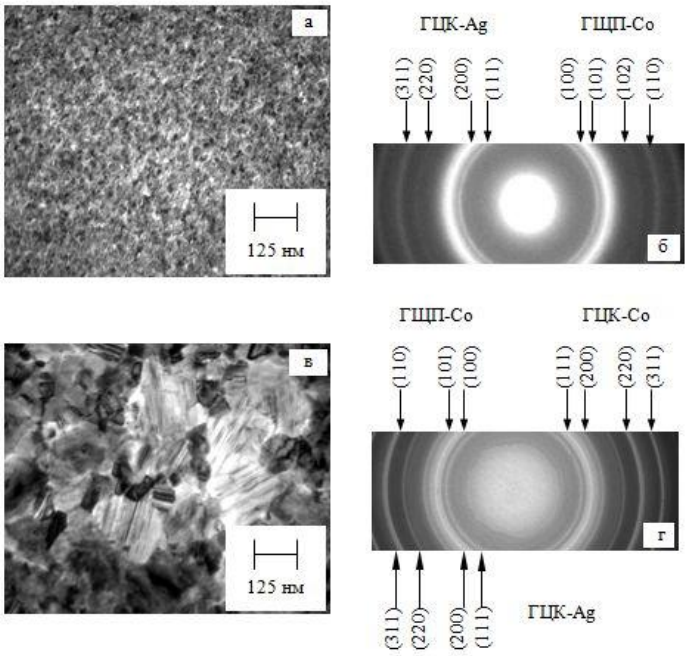


Рис. 1. Мікроструктура та електронограми невідпаленої (а, б) та відпаленої (в, г) при $T_{відп}$ = 700 К тришарової плівкової системи Co/Ag/Co ($2d_{Co}$ =60 нм, d_{Ag} = 20 нм).

може бути пов'язана з поліморфним ГЩП - ГЦК переходом, оскільки в масивних зразках він відбувається при T = 690 К, а в малих частинках і тонких плівках у результаті прояву фазового розмірного ефекту може відбутися при більш низькій температурі [8]. Після відпалювання параметри решіток для ГЩП-Co, ГЦК-Co і ГЦК-Ag для відпалених плівок також добре узгоджуються з відповідними параметрами для масивного кобальту та срібла, що свідчить про відсутність розчинності компонентів.

У результаті відпалювання плівки представляли собою суміш кристалітів ГЩП-Co, ГЦК-Co і ГЦК-Ag, як і у випадку гранульованих плівок [9]. Середній розмір зерна Ag у плівках (рис. 1,в) збільшується до 100 - 200 нм в залежності від товщини. На знімках мікроструктури відпалених плівок світлий колір відповідає Ag, сірий – гексагональному кобальту, а темно-сірий – кубічному.

У роботі [10] відзначається, що у плівковій системі значно більших товщин Co(20 нм)/Ag(60 нм) при відпалюванні утворюється твердий розчин на основі ГЦК решітки і спостерігається гранульований стан. У нашому випадку, очевидно, через малі товщини прошарку срібла, така картина не спостерігається.

Дифузійні процеси в тришарових плівках Co/Ag/Co.

Для кращого розуміння впливу відпалюваня на фазовий склад та магніторезистивні властивості тришарових плівок Co/Ag/Co були проведені дослідження дифузійних процесів у цих зразках.

Результати пошарового аналізу компонентів тришарових систем показали, що невідпалені зразки мають незначну область взаємної дифузії (рис.2,а) Відповідно до діаграми стану дані плівкові системи характеризуються обмеженою розчинністю компонентів. Тому дана область може бути обумовлена конденсаційно-стимулюваною дифузією та дифузією по межах зерен.

Термообробка зразків при 700 К призводить до незначного подальшого проникненя атомів Co та Ag в сусідні шари (рис.2 б), однак в цілому система залишається тришаровою. Це можна пояснити незначною подальшою дифузією по межах зерен та відведенням атомів дифузанту з меж зерен в об'єм кристалітів. Слід відмітити, що однією з особливостей даних систем є здатність до утворення високодисперсних магнітних утворень (гранул) Co у немагнітній матриці Ag [10]. Внаслідок цього, і в наших відпалених зразках можлива у немагнітному прошарку реалізація гранульованого стану Co. Проте при достатньо товстих немагнітних прошарках (dAg > 10 нм) і після термообробки зберігається індивідуальність шарів. Незначний вплив відпалювання на дифузійні процеси автори [38] пояснюють тим, що межі зерен стають дифузійно насиченими на стадії конденсації верхнього шару.

Для визначення ефективного коефіцієнта дифузії у плівках використане співвідношення Р. Уіппа. Розраховані коефіцієнти дифузії у плівках на основі

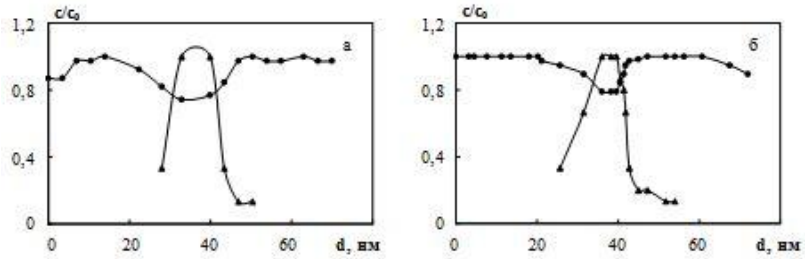


Рис. 2. Дифузійні профілі для плівок Co(30 нм)/Ag(10 нм)/Co(30 нм) у невідпаленому стані (а) та відпалених при температурі 700 К (б)

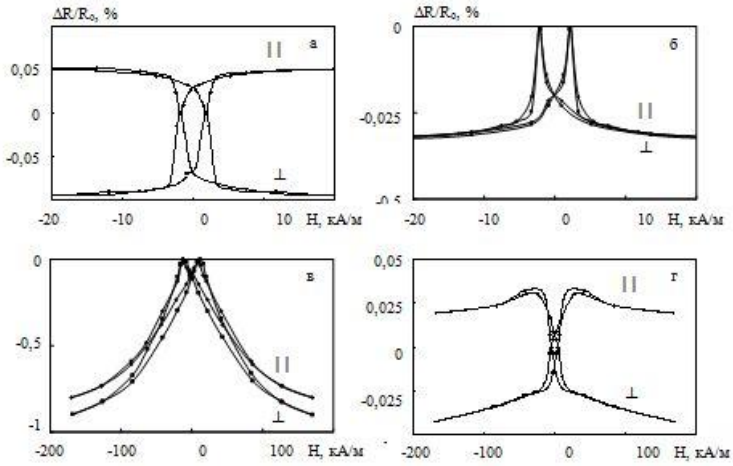


Рис. 3. Залежність повздовжнього (||) та поперечного (⊥)МО від напруженості магнітного поля для невідпалених тришарових плівок Co/Ag/Co/П (а: d_{Co} = 40 нм, d_{Ag} = 5 нм; б: d_{Co} = 35 нм, d_{Ag} = 8 нм; в: d_{Co} = 30 нм, d_{Ag} = 12 нм; г: d_{Co} = 30 нм, d_{Ag} = 20 нм). Температура вимірювання 300 К

Co і Cu мають значення 10^{-18}-10^{-20} м^2/с, що набагато більше за значення коефіцієнта об'ємної дифузії у масивних зразках цієї системи (10^{-41} м^2/с). Це, швидше за все, пов'язане з тим, що у плівкових структурах дифузія протікає в основному по межах зерен, а вони в порівнянні з масивними зразками і більш дефектні і мають значно менші розміри, що в цілому приводить до значно більшої площі їх поверхні.

Магніторезистивні властивості тришарових плівок.

Розглянемо особливості магніторезистивного ефекту в свіжосконденсованих тришарових плівках Co/Ag/Co. Як показали дослідження, для плівок зі срібним прошарком при dAg < 6 нм спостерігається анізотропія магнітоопору (АМО) (($\Delta R/R_0$)max = 0,02 - 0,1 %) (рис. 3,а). Для одержання ізотропності польових залежностей магнітоопору необхідно, щоб товщина срібного прошарку була більшою за 6 нм. Проте слід зазначити, що при dAg = 6 - 10 нм хоч і спостерігається ізотропний магнітоопір, його величина не перевищує 0,3% (рис. 3,б). При подальшому збільшенні dAg до 12 нм величина ГМО збільшується до 1,2 % при кімнатній температурі (рис. 3,в). При цьому піки на польових залежностях магнітоопору зміщуються до області більш сильних полів і відсутнє насичення в полях до 150 кА/м. Таким чином, можна говорити про реалізацію ефекту ГМО в даних тришарових системах. У роботі [11] показано, що ефект ГМО у тришарових структурах обумовлений асиметрією спін-залежного розсіювання електронів на межах зерен. Невелику амплітуду ефекту ГМО можна пояснити декількома причинами. По-перше, наявністю «містків» через немагнітний прошарок невеликої ефективної товщини, що призводить до виникнення феромагнітного зв'язку між шарами, і як наслідок, до порушення антипаралельної конфігурації. При достатньо великій товщині прошарку (dAg = 10-20 нм) незначна величина ефекту ГМО обумовлена шунтуванням струму немагнітним прошарком.

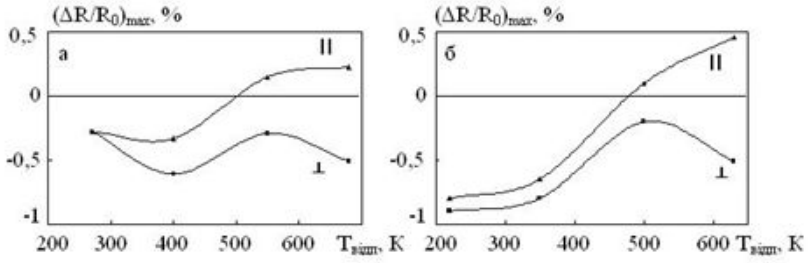
При товщині прошарку срібла 15 - 20 нм спостерігається зменшення ефекту ГМО, а при dAg > 20 нм знову спостерігається АМО з дуже малою величиною (менше 0,0 5%, рис. 3,г).

При охолодженні зразків до 150 К вид петель гістерезису магніторезистивного ефекту практично не змінюється (незалежно від товщини шарів). Спостерігається тільки збільшення ефекту і зміщення піків на залежності ($\Delta R/R_0$)(H) в область більш сильних полів.

Розглянемо результати дослідження впливу температури відпалювання на величину повздовжнього і поперечного МО для плівок Co/Ag/Co. На рис. 4 наведені залежності ($\Delta R/R0$)max = f(Твідп) для повздовжнього (||) і поперечного (⊥) МО тришарових плівок з різними товщинами магнітних і немагнітних шарів. Для плівок з $2d_{Co}$ = 50 нм і d_{Ag}= 10 нм (рис. 4,а) відпалювання при 400 К призводить до збільшення поперечного МО в 2 рази, а повздовжній МО збільшується незначно. Збільшення величини ГМО у плівках з відносно товстими немагнітними прошарками, можливо, як і у випадку [12], пов'язане з розшаруванням кобальту і міді на межі поділу шарів, що призводить до збільшенням ступеня дзеркальності зовнішніх меж шарів, оскільки електрони, дзеркально відбившись від межі, залишаються ефективними (відповідальною за ефект є концепція «неефективності» Піппарда) внаслідок того, що носії заряду не втрачають своєї «пам'яті» про спін. Як відзначають автори [13], у даній ситуації не виключено, що крім зазначених вище причин на поведінку величини ГМО плівок також впливає механізм розсіювання електронів у магнітних шарах, пов'язаний із шорсткостями міжзеренних границь.

При подальшому збільшенні температури відпалювання спостерігається істотне зменшення величини ГМО і перехід до АМО. Зменшення ($\Delta R/R_0$)max після відпалювання при 550 К обумовлено істотним збільшенням розмірів кристалітів срібла, що зумовлює утворення структурно несуцільного прошарку, в результаті чого з'являється прямий обмінний зв'язок між шарами кобальту. Поява цього зв'язку і приводить до появи АМО. Як і у випадку плівок з мідним прошарком, для плівок Co/Ag/Co мінімальне значення МО спостерігається при переході від ГМО до АМО.

Дещо інша поведінка залежності ($\Delta R/R_0$)max = f(Твідп) спостерігається для повздовжнього (||) і поперечного (⊥) МО тришарових плівок $2d_{Co}$ = 70 нм і d_{Ag} = 15 нм (рис. 4,б). Відпалювання при 400 К не спричиняє збільшення



а) б)

Рис. 4. Залежність повздовжнього (||) та поперечного (⊥) магнітоопору $(\Delta R/R_0)_{max}$ від температури відпалювання $T_{відп}$ для тришарових плівок Co/Ag/Co (а: $2d_{Co}$ = 50 нм, d_{Ag} = 10 нм; б: $2d_{Co}$ = 70 нм, d_{Ag} = 15 нм).

величини МО, а навпаки приводить до незначного її зменшення. Очевидно, в цих невідпалених плівках шари Co зв'язані як магнітостатичною взаємодією, що виникає через шорсткості на границі розділу, так і відносно сильною антиферомагнітною взаємодією [14]. Антиферомагнітна взаємодія призводить до виникнення в цій системі ефекту ГМО (1,2 % при кімнатній температурі). На нашу думку, навіть низькотемпературне відпалювання зумовлює ослаблення антиферомагнітної взаємодії між шарами Co.

При подальшому підвищенні температури відпалювання величина ГМО різко падає і спостерігається перехід до АМО. Далі поведінка залежності $(\Delta R/R_0)max = f(Твідп)$ подібно залежностям для плівок з d_{Ag} = 10 нм.

Слід зазначити характерну особливість поведінки ГМО при відпалюванні для системи Co/Ag/Co з dAg = 5 - 20 нм. На відміну від плівок з мідним прошарком [15] у всіх плівках зі срібним прошарком спостерігається перехід ГМО в АМО при відпалюванні до 700 К, хоча в цілому індивідуальність шарів зберігається (рис. 2,б). Така розбіжність, ймовірно, пов'язана з тим, що розмір кристалітів Ag у відпалених при 700 К плівках Co/Ag/Co може досягати 200 нм у площині плівки (рис. 1,в), що виключає ефект спін-залежного розсіювання. Максимальне значення ГМО для цієї системи було отримано для свіжосконденсованих або відпалених при 400 К плівок залежно від товщини прошарку срібла.

Висновки

Таким чином показано, що всі свіжосконденсовані тришарові плівки Co/Ag/Co є полікристалічними з малим розміром зерна (~ 10 нм) і складаються з ГЩП-Co та ГЦК-Ag, параметри решіток добре узгоджуються з відповідними параметрами для масивних металів, прошарок Ag із ефективною товщиною $d_{Ag} > 10$ нм є структурно суцільним. Відпалювання при T = 700 К приводить до збільшення розміру зерна у 5 - 20 разів залежно від товщини та виду шарів і появи ГЦК-Co, зміна параметрів решітки електронографічно не фіксується. У всіх досліджуваних невідпалених плівках із ефективною товщиною прошарку Ag (6 - 20) нм реалізується ефект ГМО (1,2 % при кімнатній температурі). Зниження температури вимірювання від кімнатної до 150 К приводить до збільшення амплітуди ефекту ГМО у 1,4 - 1,6 разів. При термомагнітному відпалюванні спостерігається перехід від ГМО до АМО незалежно від товщини прошарку.

[1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Greuzet, A. Fiederich, J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // Phys. Rev. Lett., **61**(21), pp.2472-2476 (1988).

[2] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange // Phys. Rev. B., **39**(7), pp. 4828-4830 (1989).

[3] Ч.П. Пул, Ф.Дж. Оуэнс, Нанотехнологии. М.: Техносфера, (2006).

[4] Проценко С.І., Чешко І.В., Однодворець Л.В., Пазуха І.М., Структура, дифузійні процеси і магніторезистивні та електрофізичні властивості плівкових матеріалів. Суми: СумДУ, (2008).

[5] V. B. Loboda, Yu.A. Shkurdoda, V.A. Kravchenko. Structure and magnetoresistance of freshly condensed three-layer FeNi/Cu(Ag)/FeNi films // Functional materials, **14**(1), pp. 37-41 (2007).

[6] Г.В. Самсонов, Физико-химические свойства элементов. Киев: Наукова думка, (1965).

[7] Б.А Авраменко, С.Б. Малыхин А.Г Равлик, В.Н. Самофалов. Магниторезистивные, магнитные и структурные характеристики гранулированных пленок Co-Ag с гигантским магнитосопротивлением // Матер. 14 Междунар. Симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике», Харьков ННЦ ХФТИ, сс. 57-60 (2002).

[8] М. Маршалек, С.И. Проценко, А.Н. Чорноус. Структурно-фазовое состояние двухслойных пленок Co/Cu и Co/Cr // Тонкие пленки в оптике и электронике, Харьков: ННЦ ХФТИ, сс. 205-208 (2003).

[9] А.Г. Равлик, Б.А. Авраменко, Л.И. Лукашенко. Структура и магнитные свойства конденсированных пленок Co-Ag // Матер. 12 Междунар. Симпозиума «Тонкие пленки электронике», Харьков ННЦ ХФТИ, сс. 55-56 (2001).

[10] І.М. Пазуха, С.І. Проценко, І.Ю. Проценко та ін. Дифузійні процеси та інтерфейсне розсіювання електронів в багатошарових металевих плівках // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка, **9**(93), сс. 7-35 (2006).

[11] Yu.A. Shkurdoda, V. B. Loboda, L.V. Dekhtyaruk. The effect of giant magnetoresistance in Co/Cu/Co structure // Functional materials, **15**(1) pp. 38-45 (2008).

[12] Л.А. Чеботкевич, Ю.Д. Ю.Д. Воробьев, И.Н. Буркова, А.В. Корнилов. Структура и магнитные свойства отожженных пленок Co/Cu/Co // ФММ, **89**(3), сс. 56-61 (2000).

[13] Н.Н. Свиркова. Влияние рассеяния электронов на межзеренных границах магнитных слоев на магниторезистивное отношение поликристаллического сэндвича при поперечном переносе заряда // ЖТФ, **74**(3), сс. 14-19 (2004).

[14] В.О. Васьковский, А.А. Ювченко, В.Н Лепаловский и др. Элементы гранулированного состояния в многослойных пленках Co/Cu // ФММ, **93**(3), сс. 43-49 (2002).
[15] В.Б. Лобода, Ю.А. Шкурдода, С.Н. Пирогова. Структура и гальваномагнитные свойства трехслойых пленок Co/Cu/Co // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка, **8**(67), сс. 107-115, (2004).

V.B. Loboda[1], Yu.O. Shkurdoda[1], V.M. Kolomiets[1], E.G. Kopanets[2], L.V. Dekhtyaruk[2], A.I. Saltykova[1]

The Structure, Diffusional Processes And Magnetoresistive Properties of Three-Layer Films Co/Ag/Co

[1]*Sumy State Pedagogical University named after A.S. Makarenko, Romens'ka str., 87, Sumy, 40002, Ukraine*
[2]*Kharkiv State Technical University of Building and Architecture, Sums'ka str., 40, Kharkiv, 61002, Ukraine*

The crystal structure, phase composition and magnetoresistive properties of the Co/Ag/Co three-layer film systems have been analyzed. It has been shown that freshly condensed films consist of HCP-Co and FCC-Ag. It has also been proved that the phase FFC-Co appears in the films which have been thermo-stabilized at 700 K. It has been detected that the individuality of layers persists in the films with the nonmagnetic layer thickness dAg > 10 nm after heat-treatment. It has been shown that the transition of giant magnetoresistance into anisotropic one is observed for all values of the layer thickness in the process of annealing.

Key words: crystal structure, diffusion, magnetoresistance, giant magnetoresistance, spin-dependent scattering.