

# Влияние процессов сплавообразования в системе Co—Cu на магнитные и магниторезистивные свойства мультислойных пленок Co/Cu со сверхтонкими слоями Co, полученных методом магнетронного ионно-плазменного распыления

© Д.Л. Халыпин<sup>1,2</sup>, П.Д. Ким<sup>2</sup>, J. Kim<sup>3</sup>, И.А. Турпанов<sup>2</sup>, А.Я. Бетенькова<sup>2</sup>,  
Г.В. Бондаренко<sup>2</sup>, Т.Н. Исаева<sup>2</sup>, I. Kim<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Department of Metallurgical and Material Science, Hanyang University,  
Ansan, Korea

<sup>4</sup> EMD Lab., Central R&D Institute, Samsung Electro-Mechanics Co., LTD,  
Suwon, Korea

E-mail: dimlh@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2009 г.)

Исследованы мультислойные пленки Co/Cu с эффективной толщиной слоя Co  $\sim 3.5 \text{ \AA}$ , приготовленные методом магнетронного распыления. Установлено, что полученные образцы имеют метастабильную многофазную структуру. На основе анализа данных, полученных структурными и в большей степени магнитными методами, показано, что основными фазами являются фаза перенасыщенного твердого раствора (сплава) Co—Cu с концентраций Co около 30 at.%, суперпарамагнитная фаза и парамагнитная, обусловленная присутствием малых (состоящих из нескольких атомов) кластеров Co, внедренных в матрицу Cu. Обнаружен выраженный максимум на температурных зависимостях низкогополевого магнитосопротивления, связанный с температурой магнитного фазового перехода пересыщенного сплава Co—Cu.

## 1. Введение

Мультислойные пленки Co/Cu и гранулированные сплавы данной системы интенсивно исследуются с момента открытия в этих материалах эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) [1–3]. Изначально считалось, что ГМС-структуры, основанные на системе Co/Cu, должны обладать резкими интерфейсами, а также высокой стабильностью ввиду очень малой взаимной растворимости кобальта и меди, что отражено на равновесной фазовой диаграмме [4]. Однако проведенные в последние годы многочисленные экспериментальные исследования выявили широкий спектр структурных несовершенств, таких как перемешивание на интерфейсе, взаимодиффузия и т.д., которые в основном определяются используемым методом приготовления образцов и в значительной степени влияют на физические свойства материала, в частности на величину эффекта ГМС [5]. Даже в случае мультислоев, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, перемешивание на интерфейсе имеет место ввиду различия поверхностной энергии кобальта и меди [6–8]. Для лучшего понимания магнитных и магнитотранспортных свойств подобных структур часто приходится привлекать модели, использующие механизмы, атипичные для идеальной мультислойной структуры, такие как эффекты влияния суперпарамагнитной фазы [9], наличие прямой обменной связи через мостики, соединяющие области магнитного материала [10], магнитное дипольное взаимодействие между

шероховатостями двух соседних интерфейсов [11–13]. Однако возможность формирования в указанных структурах сплавов Co—Cu практически не нашла отражения в моделях, используемых для описания получаемых материалов. Главным образом это связано с крайне низкой концентрацией кобальта в сплавах Co—Cu, получаемых в большинстве подобных экспериментов, описанных к настоящему времени, и, следовательно, крайне низкой температурой магнитного упорядочения данной магнитной фазы. В работе [14] авторы показали, что однородные сплавы Co—Cu парамагнитны при концентрациях Co ниже 25 at.% и испытывают переход в спинстекольное состояние при температурах ниже 20 К, сплавы с концентрацией Co менее 10 at.% парамагнитны во всем диапазоне температур. Таким образом, при температурах вблизи комнатной, т.е. в температурном интервале, имеющем наибольшую практическую ценность для магнитных наноструктур, влиянием данной фазы на магнитные и магнитотранспортные свойства образца можно пренебречь. Однако всегда ли можно считать это допущение справедливым? В настоящей работе мы постараемся показать, что в некоторых случаях не только простая модель мультислойной структуры с совершенными магнитными слоями является неполной для объяснения особенностей мультислоев Co/Cu, наблюдаемых в эксперименте, но и расширение данной модели, включающее в рассмотрение наличие суперпарамагнитной фазы [9], недостаточно для понимания явлений, имеющих место в подобных структурах. При

определенных технологических условиях получения образцов становится необходимым принимать во внимание присутствие пересыщенного сплава Co—Cu в составе исследуемых пленок.

В последние годы значительное внимание исследователей привлекают мультислойные пленки со сверхтонкими магнитными слоями ввиду потенциальной возможности построения на их основе высокочувствительных датчиков слабых магнитных полей. Ряд авторов указал на возможность увеличения низкополевой чувствительности эффекта ГМС при использовании так называемых „квизигранулированных мультислойных пленок“, в которых ферромагнитные слои состоят из слабовзаимодействующих ферромагнитных гранул подобно тому, как это имеет место в гранулированных материалах [15,16]. Кроме того, в случае приготовления мультислоев со сверхтонкими магнитными слоями понижается вероятность образования „мостиков“ между магнитными слоями ввиду малого количества магнитного материала в них, что также должно вести к увеличению низкополевой чувствительности и максимальной величины эффекта ГМС. Авторы [17] сообщили об улучшении низкополевой чувствительности ГМС в мультислойных образцах Cu(111)/Ag<sub>67</sub>Co<sub>33</sub>, в которых слои Ag<sub>67</sub>Co<sub>33</sub> представляли собой гранулированный сплав. При определенной толщине медного слоя намагниченность магнитных частиц на соседних интерфейсах по разную сторону слоя Cu ориентировалась антипараллельно, тогда как магнитные моменты частиц внутри гранулированного слоя ориентировались случайным образом. Величина и полевая чувствительность эффекта увеличивались с уменьшением толщины слоя AgCo ввиду уменьшения доли „внутренних“ гранул Co в магнитном слое. Сходная картина наблюдалась и для квазигранулированных мультислойных пленок Fe/Ag [18]. Еще одна попытка увеличить низкополевую чувствительность эффекта ГМС в мультислоях Co/Ag с несплошными магнитными слоями была предпринята недавно в работе [19].

Для системы Co/Cu также было показано, что гистерезис магнитосопротивления уменьшается и чувствительность эффекта растет с уменьшением толщины кобальтового слоя. В работе [20] авторы получили высокие значения низкополевой чувствительности ГМС при малой величине гистерезиса в мультислойных структурах с очень тонкими слоями кобальта ( $d_{Co1} = 3 \text{ \AA}$ ), чередующимися с более толстыми слоями толщиной  $d_{Co2} = 15 \text{ \AA}$ . В [21] сообщалось о наилучших магнеторезистивных характеристиках в случае  $d_{Co} = 3\text{--}5 \text{ \AA}$  [21]. При  $d_{Co} = 3 \text{ \AA}$  магнитные слои были фрагментированы и система проявляла суперпарамагнитные свойства. При  $d_{Co} = 4\text{--}5 \text{ \AA}$  ферромагнитный порядок уже присутствовал в пределах слоев, несмотря на все еще фрагментированный характер последних. Данные мультислои были получены при напылении со скоростями 0.4 и 0.6  $\text{\AA/s}$  соответственно для Co и Cu. При более высоких скоростях осаждения порядка 8  $\text{\AA/s}$  были приготовлены квазигранулированные мультислойные пленки с суперпарамагнитным поведе-

нием в случае  $d_{Co} = 4 \text{ \AA}$  [22]. На основе данных ЯМР-исследований авторы [23] сообщали о декомпозиции кобальтовых слоев в кластеры при толщине кобальтового слоя  $d_{Co} = 6 \text{ \AA}$ .

В то же время следует отметить, что проблема сплавообразования в процессе получения ГМС-структур, основанных на системе Co—Cu, так же как и связанная с ней проблема контролируемого качества данных структур, особенно толщины и структуры интерфейса, до настоящего времени остается не до конца решенной. Данный факт, с одной стороны, вызывает непрекращающийся поток работ, направленных на наиболее полное исследование процессов, идущих при синтезе ГМС-структур, а с другой — стимулирует исследователей к дальнейшему развитию технологии приготовления гранулированных пленок, мультислоев и т.д. Например, в [24] сообщалось об эффективном методе манипулирования величиной ГМС-эффекта в мультислойных пленках Co/Cu путем изменения качества интерфейсов Co/Cu при последовательном воздействии отжига и бомбардировки поверхности пленки ионами высоких энергий.

В настоящей работе мы обсуждаем свойства мультислойных пленок Co/Cu со сверхтонкими слоями Co, полученных магнетронным DC-распылением, а также вопрос о формировании твердого раствора Co/Cu в процессе приготовления данных образцов. Мы обращаем внимание на важность учета указанной магнитной фазы для понимания особенностей магнитных и магнито-транспортных свойств исследуемого материала.

## 2. Приготовление образцов и методика эксперимента

Мультислойные пленки Co/Cu были получены магнетронным распылением на постоянном токе на стеклянные подложки в атмосфере Ag при комнатной температуре. Два магнетронных источника с кобальтовой и медной мишенями были установлены в вакуумной камере таким образом, что от основного объема камеры с подложкодержателем и друг от друга они отделялись металлическими экранами. Напыление Co и Cu происходило через окна в экране в моменты времени, когда подложки, установленные на вращающемся подложкодержателе, последовательно проходили напротив соответствующих магнетронных источников. Таким образом, осаждение материала на подложку происходило только в непосредственной близости от источников. Количество атомов Co и Cu, осаждаемых за один напылительный цикл, задавалось изменением величины соответствующего окна при помощи заслонки. Остаточное давление в камере составляло  $10^{-6}$  Torr, рабочее давление Ag в процессе напыления было  $2 \cdot 10^{-4}$  Torr. Скорость осаждения составляла  $\sim 3.5 \text{ \AA/s}$  для обоих источников. Была приготовлена серия образцов с номинальной структурой  $[\text{Co}(d_{Co})/\text{Cu}(d_{Cu})]_n$ , где эффективная толщина слоя Co

равнялась  $d_{Co} \sim 3.5 \text{ \AA}$ , а толщина слоя Cu  $d_{Cu}$  варьировалась в пределах от 10 до 30  $\text{\AA}$  с шагом около 2  $\text{\AA}$ . Число слоев  $n$  данной мультислойной структуры для всех образцов было одинаковым  $n = 100$ .

Структура полученных образцов исследовалась при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2010. Химический состав пленок контролировался методом рентгеновского флуоресцентного анализа, а для пленок, исследованных при помощи ПЭМ, также и методом энергодисперсионного спектрального анализа. Магнитные характеристики изучались при помощи СКВИД-магнетометра MPMS Quantum Design. Для регистрации магниторезистивных характеристик были использованы стандартный четырехзондовый метод и метод измерения магнитосопротивления в слабых переменных магнитных полях, предложенный нами ранее [25]. Температурные и полевые зависимости сопротивления  $R(T)$  и  $R(H)_{T=\text{const}}$  получены при помощи установки для исследования физических свойств PPMS Quantum Design.

Точное значение толщин Co- и Cu-слоев рассчитывалось на основе данных о химическом составе пленок, полученных методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Было установлено, что действительные толщины слоев имеют небольшие отклонения  $\sim 0.2\text{--}0.3 \text{ \AA}$  от задаваемых при напылении значений. Таким образом, для слоя Co эффективная толщина находилась в диапазоне 3.2–3.7  $\text{\AA}$ . Как показано далее, для исследованных образцов именно величина  $d_{Co}$  (а не  $d_{Cu}$ ) является параметром, в наибольшей степени определяющим их физические свойства, и даже незначительные вариации  $d_{Cu}$  ведут к заметному изменению всех магнитных характеристик ввиду изменения соотношения между магнитными фазами в образце.

### 3. Экспериментальные результаты

3.1. Исследование структуры. Анализ спектров рентгеновской дифракции показал ГЦК-кристаллическую структуру исследованных образцов. Параметр решетки, рассчитанный на основе данных рентгеновских исследований, соответствовал параметру решетки массивной ГЦК-меди. Не было обнаружено признаков какой-либо текстуры. Также не обнаружено дополнительных рефлексов или смещений существующих, которые могли бы указывать на присутствие или влияние атомов кобальта на кристаллическую структуру какого-нибудь из исследованных образцов. Данный факт не является неожиданным, если принять во внимание соотношение между общим количеством кобальта и меди в пленке. Более подробное исследование структуры образцов было проведено методами ПЭМ.

Электронно-микроскопические исследования показали сходную структуру всех исследованных образцов. Все пленки были нанокристаллическими с широким распределением размеров зерен от очень малых ( $\sim 15\text{--}20 \text{ \AA}$ )

до наибольших ( $\sim 150 \text{ \AA}$ ). Средний размер зерна составлял  $\sim 80 \text{ \AA}$ . Картины электронной дифракции также были типичными для подобных материалов и представляли собой набор колец, положения максимумов интенсивности которых соответствовали ГЦК-структуре с параметром ячейки, равным параметру ячейки массивной меди. Какое-либо влияние атомов Co на кристаллическую структуру также не было обнаружено. Однако ширина дифракционных колец превышала разницу между постоянными решетки кобальта  $a_{Co}$  и меди  $a_{Cu}$ :  $\eta = \frac{a_{Cu} - a_{Co}}{a_{Co}} = 2\%$ . Большую ширину колец можно легко понять, принимая во внимание размерный эффект, вызванный присутствием большого количества кристаллитов с размером  $\sim 15\text{--}20 \text{ \AA}$ . Таким образом, несмотря на то что данные ПЭМ-исследований напрямую указывают только на присутствие ГЦК-кристаллографической фазы с параметром решетки, равным параметру решетки массивной меди, нельзя также исключать и возможность существования других фаз, например гранул чистого Co либо сплава Co–Cu, которые могут быть скрыты на фоне дифракционных колец главной фазы. Принимая во внимание метод приготовления образцов, можно предположить, что кобальт, напыляемый слоями с эффективной толщиной менее двух монослоев, формирует гранулы наименьшего размера из наблюдаемых на полученных изображениях микроструктуры.

3.2. Магнитные измерения. На рис. 1 показаны характерные низкотемпературные петли пленок Co/Cu (намагниченность  $M$  рассчитана на объем Co в образце). Очевиден ферромагнитный характер зависимостей  $M(H)$ , однако также видно, что в полях  $H = 10 \text{ kOe}$  намагниченность не достигает насыщения.

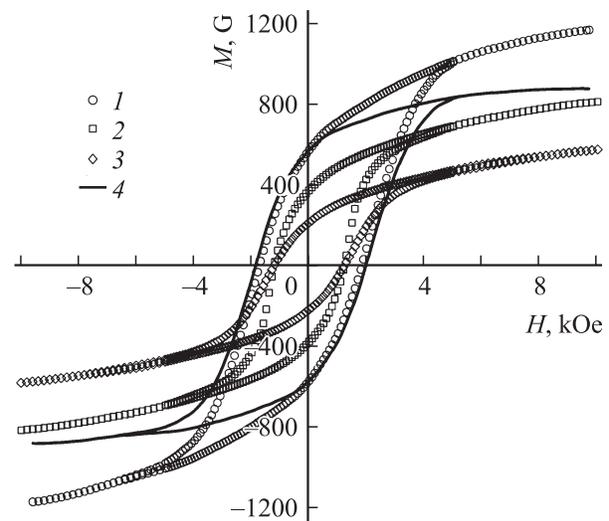
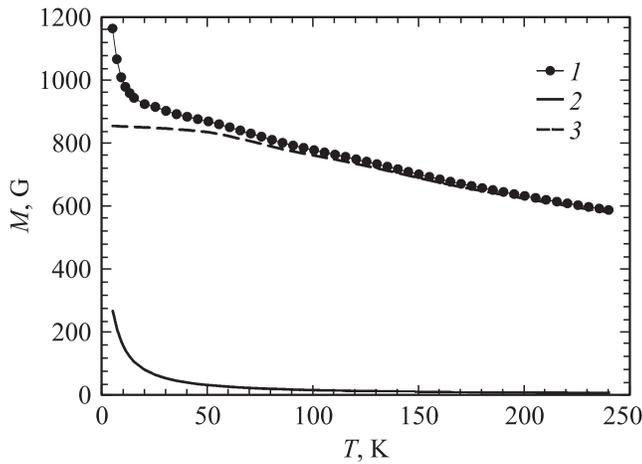


Рис. 1. Характерные петли гистерезиса исследованных пленок Co/Cu при  $T = 5 \text{ K}$ . Состав пленок Co/Cu,  $\text{\AA}$ : 1 —  $[3.7_{Co}/18.7_{Cu}]$ , 2 —  $[3.3_{Cu}/10.7_{Cu}]$ , 3 —  $[3.2_{Co}/16.3_{Cu}]$ , 4 — петля для образца  $[3.7_{Co}/18.7_{Cu}]$ , полученная после вычета из исходной петли вклада от парамагнитной фазы (см. текст).



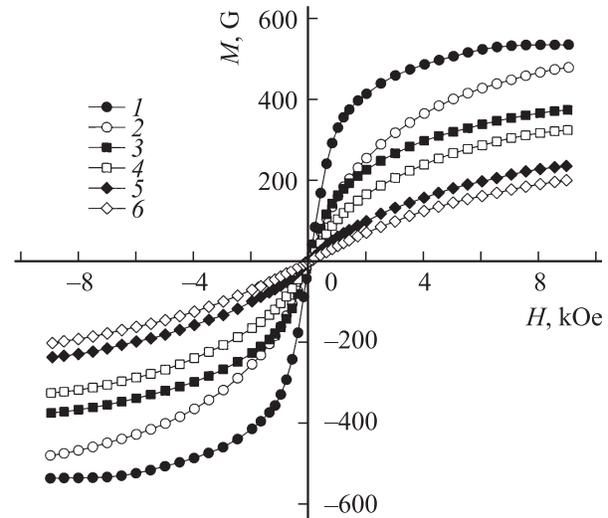
**Рис. 2.** Экспериментальная зависимость  $M(T)$  образца  $[3.7\text{Co}/18.7\text{Cu}]$ , измеренная во внешнем магнитном поле  $H = 10\text{ kOe}$  (1) и возможные вклады в намагниченность от низкотемпературной парамагнитной фазы (2) и от всех других магнитных фаз (3).

Форма петель гистерезиса хорошо соответствует модели Стонера–Вольфарта для ансамбля однодомных частиц со случайным распределением осей легчайшего намагничивания. Отсутствие насыщения может быть вызвано присутствием в составе исследуемых образцов парамагнитной фазы, т.е. одиночными атомами Co либо малыми кобальтовыми кластерами, внедренными в матрицу меди, чья зависимость  $M(H)$  описывается законом Ланжевена. На рис. 2 показана температурная зависимость намагниченности на примере образца  $[3.7\text{Co}/18.7\text{Cu}]$ , полученная в поле  $H = 10\text{ kOe}$ . Данная зависимость является типичной для всех исследованных образцов. На рисунке хорошо виден участок резкого уменьшения намагниченности в низкотемпературной области вблизи гелиевых температур, который также является доказательством присутствия парамагнитной фазы в образце.

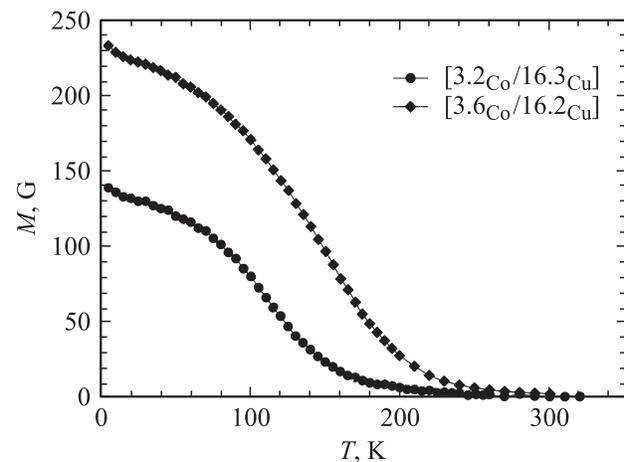
На рис. 3 показаны характерные зависимости  $M(H)$ , полученные при комнатной температуре. Для всех образцов данные зависимости имеют суперпарамагнитный тип с отсутствием гистерезиса и значительной намагниченностью в поле  $H = 10\text{ kOe}$ . Различия между полевыми зависимостями  $M_{\parallel}(H)$  и  $M_{\perp}(H)$ , полученными при измерениях соответственно в плоскости пленки и в направлении нормали, связаны с анизотропией формы магнитных гранул. Типичный суперпарамагнетик с гранулами сферической формы и случайным распределением осей легчайшего намагничивания полностью изотропен. Однако в случае послойного напыления выраженная анизотропия формы не является неожиданной. Гранулы оказываются сплюснутыми в направлении нормали, и вызванное этим изменение размагничивающего фактора ведет к различию между кривыми  $M_{\parallel}(H)$  и  $M_{\perp}(H)$  (рис. 3).

Как известно, суперпарамагнитным поведением обладает система невзаимодействующих малых ферромаг-

нитных частиц, если внутренняя энергия ферромагнитного взаимодействия много меньше тепловой энергии:  $KV \ll k_B T$ , где  $K$  — константа анизотропии, а  $V$  — объем частицы. Вследствие этого спонтанная намагниченность образца в любой момент времени равна нулю, остаточная намагниченность также отсутствует. При охлаждении образца до температур ниже критической температуры, которая называется температурой блокировки  $T_B$ , тепловая энергия становится пренебрежимо малой и система может быть описана моделью однодомных невзаимодействующих частиц; на петле



**Рис. 3.** Типичные зависимости  $M(H)$ , полученные для образца Co/Cu различного состава при комнатной температуре. Кривые  $M_{\parallel}(H)$  и  $M_{\perp}(H)$  обозначены соответственно  $p$  и  $n$ . Состав пленок Co/Cu, Å: 1 —  $[3.7\text{Co}/18.7\text{Cu}]$ ,  $p$ ; 2 —  $[3.7\text{Co}/18.7\text{Cu}]$ ,  $n$ ; 3 —  $[3.3\text{Cu}/10.7\text{Cu}]$ ,  $p$ ; 4 —  $[3.3\text{Cu}/10.7\text{Cu}]$ ,  $n$ ; 5 —  $[3.2\text{Co}/16.3\text{Cu}]$ ,  $p$ ; 6 —  $[3.2\text{Co}/16.3\text{Cu}]$ ,  $n$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости намагниченности, полученные в ходе FC- и ZFC-экспериментов во внешнем поле  $H = 70\text{ Oe}$  для двух образцов. Экспериментальные точки для обоих режимов совпадают, и приведенные кривые являются одновременно FC- и ZFC-зависимостями.

гистерезиса возникают остаточная намагниченность и коэрцитивность  $H_c \sim H_a/2$ , где  $H_a$  — поле анизотропии. Суперпарамагнитная температура блокировки  $T_B$ , которая является мерой энергии магнитной анизотропии, часто определяется путем сравнения температурных зависимостей намагниченности, измеренных в малом магнитном поле после предшествующего охлаждения образца в нулевом поле (zero-field cooling — ZFC) и в том же поле, в котором проводится измерение (field cooling — FC).

Типичные ZFC- и FC-зависимости показаны на рис. 4. Удивительно, но никаких видимых различий между этими двумя кривыми не наблюдается. Следовательно, простая модель, предполагающая, что исследованные образцы являются суперпарамагнетиками, является неадекватной действительности либо неполной.

## 4. Обсуждение результатов

4.1. Результаты магнитных измерений. Анализ температурных и полевых зависимостей намагниченности приводит к следующим рассуждениям.

1) Полагая присутствие парамагнитной фазы, можно оценить долю атомов Co, ее образующих, и скорректировать низкотемпературные петли  $M(H)$  путем вычета вклада от данной фазы. Резкий спад намагниченности на начальном участке температурных зависимостей  $M(T)$  (рис. 2) должен подчиняться закону Ланжевена

$$M = n\mu_m L(s), \quad (1)$$

где  $\mu_m$  — магнитный момент парамагнитной частицы,  $n$  — концентрация магнитных моментов,  $s = \frac{\mu_m H}{k_B T}$ ,  $L(s)$  — функция Ланжевена,

$$L(s) = \text{cth } s - \frac{1}{s}.$$

Аппроксимируя начальный участок экспериментальной кривой  $M(T)$  функцией (1), можно найти вклад парамагнитной фазы в полную намагниченность образца (пример на рис. 2). Средний магнитный момент частиц  $\mu_m$  может быть определен из подгоночных параметров; для всех образцов оцененная таким образом величина  $\mu_m$  находилась в интервале 9–15  $\mu_B$ , причем параметром, оказывающим наибольшее влияние на значение  $\mu_m$ , являлась эффективная толщина кобальтового слоя  $d_{Co}$ . В массивном кобальте магнитный момент составляет  $\mu_{Co} = 1.85 \mu_B$  на атом [26] ( $\mu_{Co} = 1.68 \mu_B$  для ГЦК-Co с параметром решетки, равным параметру решетки массивной меди); однако для малых кластеров Co, внедренных в матрицу Cu, магнитный момент понижается вплоть до  $1 \mu_B$  в случае одиночного атома [27,28]. Таким образом, оценки среднего числа атомов, составляющих кластер, дают значения от  $N_1 = 9/1.3 \approx 7$  до  $N_2 = 15/1.5 \approx 10$  атомов, принимая  $\mu_{Co} = 1.3–1.5 \mu_B$  для кластеров такого размера. Теперь, зная вклад парамагнитной фазы в кривую  $M(T)$ , можем

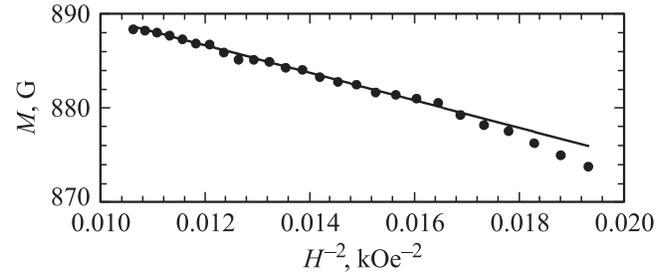


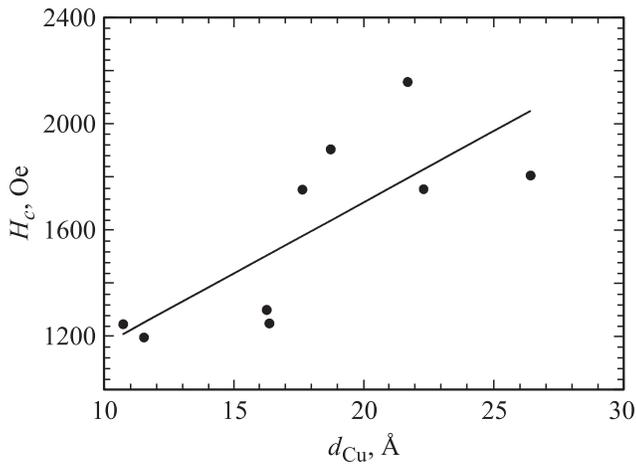
Рис. 5. Пример зависимости намагниченности  $M(H^{-2})$ . Образец [3.7Co/18.7Cu].  $T = 5$  К.

оценить долю атомов Co, составляющих данную фазу. Эта оценка дает для всех образцов значения, лежащие в пределах 30–45% от всего количества кобальта. Однако указанный подход может оказаться не совсем точным, поскольку предполагает разложение зависимостей  $M(T)$  только на две составляющие — парамагнитную, описываемую законом Ланжевена, и ферромагнитную, насыщенную (или близкую к насыщению) в области низких температур. В том случае, если реальная структура образцов отличается от описанной модели, ошибки, связанные с использованием подобного разложения, будут возрастать; тем не менее, принимая во внимание проведенный анализ всех результатов магнитных измерений (см. далее), мы полагаем использование данной модели корректным в нашем случае. Результаты, полученные с ее помощью, позволяют нам сделать количественную оценку фазового состава исследованных образцов.

2) После вычета вклада от парамагнитной фазы кривые  $M(H)$ , измеренные при гелиевых температурах, приобретают типично ферромагнитный характер (рис. 1). Можно показать, что для всех образцов намагниченность  $M$  приближается к насыщению, следуя функциональной зависимости  $M \sim H^{-2}$  (рис. 5). Подобный характер приближения к насыщению характерен для ансамбля однодоменных слабовзаимодействующих магнитных частиц. В этом случае высокополевая часть кривой может быть описана законом Акулова [29,30]

$$\frac{|M(H) - M_s|}{M_s} = \left( \frac{D^{1/2} H_a}{H} \right)^2, \quad (2)$$

где  $M_s$  — намагниченность насыщения,  $H_a$  — поле локальной анизотропии,  $D$  — числовой симметричный коэффициент, который в случае одноосной анизотропии имеет значение  $D = 1/15$ . Аппроксимируя экспериментальные кривые  $M(H)$  с помощью функции (2), мы получили значения для поля локальной анизотропии, лежащие в пределах  $H_a \sim 4–5$  кОе для всех образцов, и величину намагниченности насыщения, изменяющуюся от 440 до 900 G (здесь намагниченность рассчитана на весь объем кобальта в образце). При пересчете на объем Co, составляющего ферромагнитную фазу (путем вычета соответствующей доли, относящейся к парамагнитной фазе), были получены значения для  $M_s$



**Рис. 6.** Зависимость коэрцитивной силы ферромагнитной фазы от эффективной толщины слоя меди  $d_{Cu}$ .  $T = 5$  К. Сплошная линия — линейный тренд.

в пределах 800–1300 Г. При сравнении величины  $M_s$  ферромагнитной фазы разных образцов была получена выраженная зависимость  $M_s$  от эффективной толщины слоя кобальта  $d_{Co}$ : наименьшее значение было получено для образца  $[3.2_{Co}/16.3_{Cu}]$  с наименьшей толщиной слоя Co; наибольшее значение  $M_s$  соответствовало образцу  $[3.7_{Co}/18.7_{Cu}]$  с наибольшим значением  $d_{Co}$  среди всех исследованных образцов. Для остальных образцов величина  $M_s$  изменялась между этими двумя значениями в зависимости от  $d_{Co}$ . Коэрцитивная сила увеличивалась с ростом  $d_{Cu}$  от  $H_c = 1250$  Ое для образца  $[3.3_{Co}/10.7_{Cu}]$  до  $H_c = 2100$  Ое для образца  $[3.5_{Co}/21.7_{Cu}]$  (рис. 6). Разброс экспериментальных значений в стороны от линии тренда на рис. 6 связан с главным образом с вариацией  $d_{Co}$  и  $H_a$  для разных образцов.

3) Несмотря на очевидно суперпарамагнитный характер кривых  $M(H)$ , полученных при комнатной температуре, они не могут быть аппроксимированы функцией Ланжевена, что с наибольшей вероятностью связано с существованием распределения частиц по размеру. В этом случае для подгонки экспериментальных зависимостей  $M(H)$  требуется ряд функций Ланжевена. Распределение размеров магнитных частиц различно для различных образцов, как видно из форм кривых  $M(H)$  (рис. 3). Определение точного характера данного распределения является достаточно сложной задачей [31]. Однако, как было показано ранее (см., например, [32]), в случае широкого разброса размеров частиц модель бимодального распределения часто хорошо подходит для описания поведения суперпарамагнитной системы. Рис. 7 показывает пример использования этой модели для двух образцов с наиболее различающимися зависимостями  $M(H)$  (рис. 3).

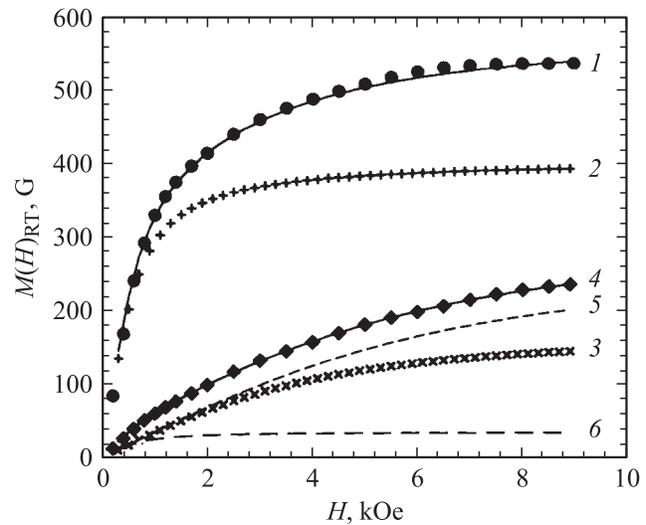
Поскольку каждая суперпарамагнитная частица состоит из большого числа атомов, можно предположить, что намагниченность насыщения такой частицы должна совпадать с намагниченностью насыщения мас-

сивного кобальта. Тогда для образцов  $[3.7_{Co}/18.7_{Cu}]$  и  $[3.2_{Co}/16.3_{Cu}]$  (рис. 7) характеристические размеры частиц, определенные из модели бимодального распределения, будут  $D_1 \approx 32 \text{ \AA}$  ( $\sim 1.5 \cdot 10^3$  атомов) и  $D_2 \approx 59 \text{ \AA}$  ( $\sim 9 \cdot 10^3$  атомов), и соотношение между числом атомов, принадлежащих данным фазам, будет  $N_1/N_2 \approx 0.44$  для первого образца и  $D_1 \approx 28 \text{ \AA}$  ( $\sim 900$  атомов),  $D_2 \approx 58 \text{ \AA}$  ( $\sim 8.5 \cdot 10^3$  атомов),  $N_1/N_2 \approx 8$  для второго. На основании полученных результатов можно оценить температуру блокировки как 1/25 от энергетического барьера, связанного с энергией магнитной анизотропии [32]

$$T_B = \frac{\Delta E}{25k_B} = \frac{K_U V}{25k_B}, \quad (3)$$

где  $K_U$  — константа анизотропии,  $V$  — объем частицы. Принимая во внимание значение поля одноосной анизотропии  $H_a \sim 5$  кОе, полученное из анализа приближения к насыщению низкотемпературных кривых  $M(H)$ ,  $K_U$  можно определить как  $K_U = \frac{H_a M_s}{2}$ . Используя данный подход, мы получили значения для температур блокировки  $T_{B1}$  и  $T_{B2}$ , относящихся соответственно к системе „малых“ и „больших“ частиц, равные  $T_{B1} \approx 17$  К и  $T_{B2} \approx 100$  К для образца  $[3.7_{Co}/18.7_{Cu}]$  и  $T_{B1} \approx 10$  К и  $T_{B2} \approx 95$  К для образца  $[3.2_{Co}/16.3_{Cu}]$ .

Для получения точной физической картины, максимально близкой к реальной структуре исследованных образцов, необходимо также принять во внимание ани-



**Рис. 7.** Пример подгонки экспериментальных кривых  $M(H)_{RT}$  суперпозицией двух функций Ланжевена, соответствующих двум основным размерам частиц. Кривая 1: кружки — экспериментальные точки для образца  $[3.7_{Co}/18.7_{Cu}]$ , сплошная линия — суперпозиция двух функций Ланжевена, представленных в отдельности кривыми 2 и 3 для крупных и мелких частиц соответственно. Кривая 4: ромбы — экспериментальные точки для образца  $[3.2_{Co}/16.3_{Cu}]$ , сплошная линия — суперпозиция двух функций Ланжевена, представленных в отдельности кривыми 5 и 6 для мелких и крупных частиц соответственно. Подробно анализ описан в тексте.

зотропию формы суперпарамагнитных частиц, а также возможное изменение  $K_U$  с температурой. Однако проведенный нами анализ, описанный в настоящем разделе, имеет основной целью оценку параметров суперпарамагнитной фазы и необходим для понимания фазового состава исследованных образцов. Детальный анализ кривых намагничивания и точный расчет параметров магнитных фаз выходят за рамки настоящей работы и будут опубликованы отдельно.

4) Характер зависимостей  $M(T)$ , измеренных в магнитном поле  $H = 70$  Ое (рис. 4), можно понять, принимая во внимание возможность образования фазы сплава Co—Cu. Действительно, температура Кюри сплавов  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  при  $24 \leq x \leq 34$  ниже комнатной [14]. Низкотемпературные кривые  $M(H)$ , описанные в [14], соответствовали высокой магнитной восприимчивости сплава в малых полях: при  $H = 70$  Ое намагниченность составляла по крайней мере  $M_s/2$ . Очевидно, что кривые  $M(T)$ , измеренные в поле  $H = 70$  Ое, отражают температурную зависимость намагниченности данной фазы. Таким образом, даже при температуре выше температуры блокировки наибольших суперпарамагнитных гранул, но ниже температуры упорядочения  $T_c$  фазы сплава Co—Cu система не является „чистым“ суперпарамагнетиком, но представляет собой по крайней мере „смесь“ суперпарамагнитных и ферромагнитных областей. Повышение температуры выше  $T_c$  ведет к разрушению обменной связи для фазы сплава Co—Cu, и система переходит в суперпарамагнитное состояние, если  $T_B < T_c$ . Температура Кюри сплава может быть оценена из характерной наклонной части зависимостей  $M^2(T)$ . Температуры Кюри, оцененные таким образом, лежат в диапазоне от  $\sim 120$  до  $\sim 250$  К для различных образцов. Во всех исследованных случаях неравенство  $T_B < T_c$  действительно выполнялось. Была установлена корреляция между  $T_c$  и эффективными толщинами магнитного и немагнитного слоев: как рост  $d_{\text{Co}}$ , так и уменьшение  $d_{\text{Cu}}$  вели к увеличению  $T_c$ , и наоборот. Типичный „хвост“ на кривых  $M(T)_{H=70\text{Ое}}$  выше  $T_c$  связан с откликом суперпарамагнитных частиц, как это и ожидается из закона Ланжевена. Очень большие значения полей локальной анизотропии  $\sim 4\text{--}5$  кОе для ГЦК-кобальта, рассчитанные на основе анализа закона приближения к насыщению, вероятнее всего, связаны с малостью магнитных частиц, поскольку такие факторы, как поверхностная анизотропия и напряжения решетки, могут приводить к значительному увеличению магнитной анизотропии в случае малых гранул.

4.2. Магнитосопротивление. Зависимости  $R(H)$ , полученные при температурах выше  $T_c$  фазы сплава Co—Cu, типичны для гранулированного сплава с суперпарамагнитным поведением: в полях  $H = 50$  кОе (максимальная величина, использованная в эксперименте) насыщение не достигалось. Уменьшение температуры в область ниже температуры упорядочения указанной магнитной фазы приводило к возникновению гистерезиса на кривых  $R(H)$ , который становился все бо-

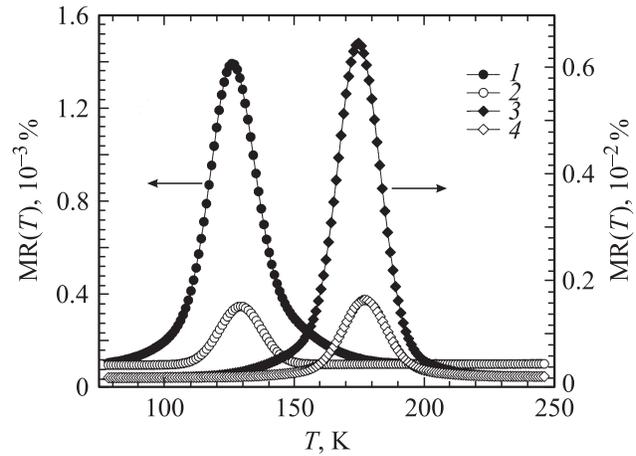
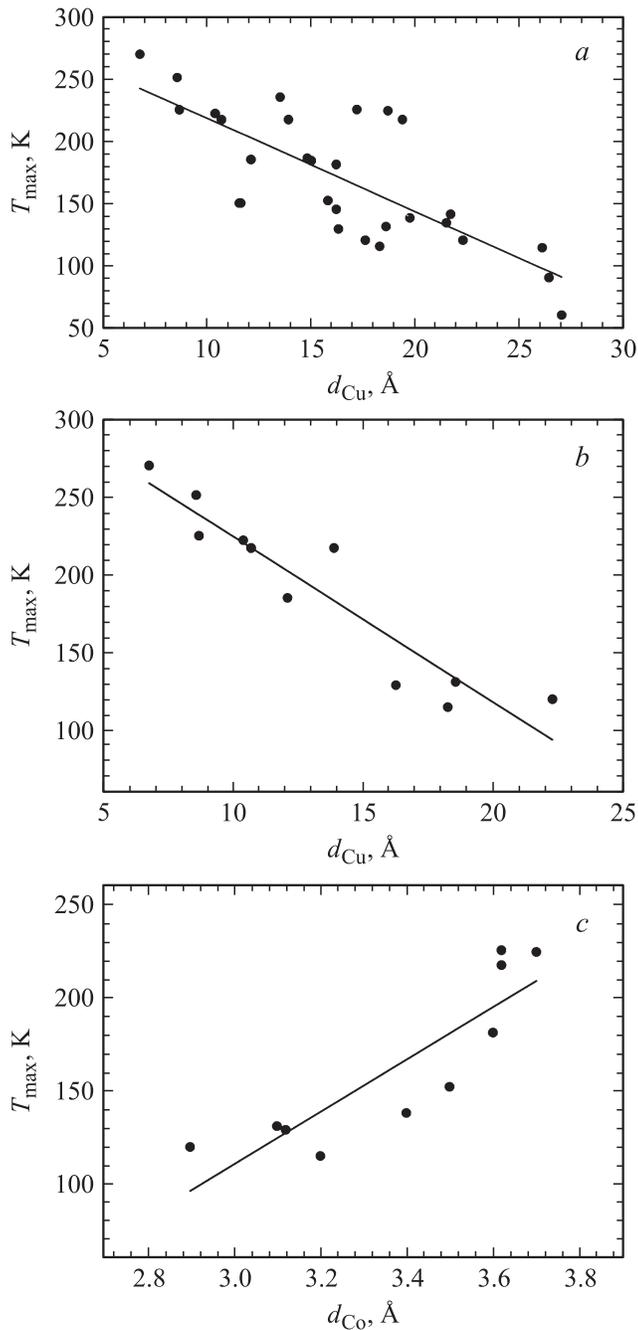


Рис. 8. Температурные зависимости магнитосопротивления  $MR(T)$  образцов  $[3.2\text{Co}/16.3\text{Cu}]$  (1, 2) и  $[3.6\text{Co}/16.2\text{Cu}]$  (3, 4), измеренные в слабых переменных полях.  $H$ , Ое: 1, 3 — 4, 2, 4 — 2.

лее выраженным при дальнейшем понижении температуры, достигая максимальной величины при наименьшей температуре  $T = 2$  К, использовавшейся при проведении данных измерений. При температуре  $T = 5$  К кривые  $R(H)$  хорошо коррелировали с зависимостями  $M(H)$  соответствующих образцов: нисходящие и восходящие ветви кривых пересекались в полях, равных коэрцитивной силе, полученной из кривых  $M(H)_{T=5\text{К}}$ . При температуре  $T = 2$  К магнитосопротивление все еще не достигало насыщения в поле  $H = 50$  кОе. Типичные значения величины эффекта магнитосопротивления составляли  $MR_{H=50\text{кОе}} \sim 10\text{--}20\%$  при 5 К и  $5\text{--}10\%$  при 250 К.

Наиболее интересные результаты были получены при проведении измерений низкополевых зависимостей  $MR(T)$  в переменном магнитном поле: мы обнаружили выраженный максимум магнитосопротивления при температурах, практически совпадающих с температурами упорядочения фазы сплава Co—Cu, оцененными из анализа зависимостей  $M(T)_{H=70\text{Ое}}$ . На рис. 8 показаны кривые  $MR(T)$  для образцов, зависимости  $M(T)_{H=70\text{Ое}}$  которых приведены на рис. 4. Разница между температурой максимума магнитосопротивления  $T_{\text{max}}$  и  $T_c$ , оцененной из кривых  $M(T)_{H=70\text{Ое}}$ , для всех образцов не превышала 7 К. С нашей точки зрения, данный результат является хорошим подтверждением сделанного ранее предположения о присутствии в составе исследованных образцов фазы сплава Co—Cu; в этом случае максимум магнитосопротивления соответствует температуре магнитного фазового перехода фазы данного сплава и обусловлен расхождением магнитной восприимчивости в указанной точке. Небольшую разницу значений  $T_c$ , полученных из анализа кривых  $M(T)_{H=70\text{Ое}}$  и  $MR(T)$ , можно объяснить приближенным характером определения  $T_c$  в первом случае, принимая во внимание возможно не достигшую насыщения намагниченность сплава Co—Cu в поле 70 Ое, а также возможное влияние других магнитных фаз на характер кривых  $M(T)_{H=70\text{Ое}}$ .



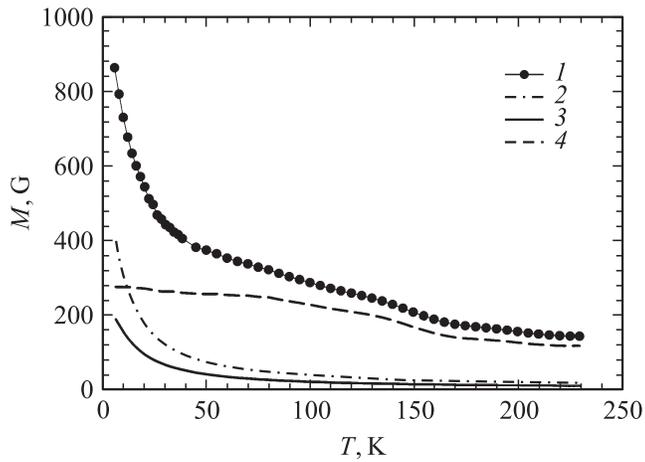
**Рис. 9.** Зависимости температуры максимума магнитосопротивления в слабом переменном поле от  $d_{\text{Cu}}$  и  $d_{\text{Co}}$ . *a* — общая зависимость  $T_{\max}$  от  $d_{\text{Cu}}$  для всех исследованных образцов, *b* — та же зависимость только для образцов с близким значением эффективной толщины слоя Co ( $d_{\text{Co}} = 3.2\text{--}3.3$  Å), *c* — зависимость  $T_{\max}$  от  $d_{\text{Co}}$  для образцов с  $d_{\text{Cu}} = 16\text{--}19$  Å. Сплошные линии — линейный тренд по экспериментальным точкам.

Для всех образцов значения  $T_{\max}$  находились в диапазоне от 130 до 250 К, причем наблюдалась зависимость от обоих параметров:  $d_{\text{Co}}$  и  $d_{\text{Cu}}$  (рис. 9). Увеличение  $d_{\text{Co}}$ , так же как и уменьшение  $d_{\text{Cu}}$ , вело к росту данной температуры, и наоборот — уменьшение  $d_{\text{Co}}$  и увеличе-

ние  $d_{\text{Cu}}$  приводило к понижению  $T_{\max}$ . Диапазон температуры упорядочения сплава Co—Cu 130–250 К позволяет оценить концентрацию Co в сплаве как  $\sim 30$  at.%. Согласно магнитной фазовой диаграмме, представленной в [14], температура упорядочения  $T_c \approx 130$  К соответствует концентрации Co  $x \approx 28$  at.%, а  $T_c \approx 250$  К —  $x \approx 32$  at.%. Температурные зависимости электрического сопротивления  $R$  имели типично металлический характер, линейно возрастают с температурой, однако на кривых  $R(T)$  присутствовала особенность, заключающаяся в изменении температурного коэффициента сопротивления в точке  $T_{\max}$ . Данный коэффициент понижался на 5–20% в зависимости от образца. Подобная особенность также является ожидаемой в случае магнитного фазового перехода, совершающегося при этой температуре.

Измеренные значения  $T_{\max}$  и соответственно температуры упорядочения сплава Co—Cu оказались очень стабильными, не меняясь с течением времени, что подразумевает постоянство состава и физических свойств упомянутого сплава. Кривые  $MR(T)$ , измеренные спустя год после получения образцов, полностью совпали с подобными кривыми, измеренными на свежеприготовленных образцах (хранение образцов в течение указанного времени происходило при нормальных комнатных условиях, в атмосфере, при температуре  $t \sim 20^\circ\text{C}$  и влажности  $\sim 50\%$ ). В то же время эксперименты с нагревом привели к совершенно противоположным результатам: отжиг при температуре  $t = 100^\circ\text{C}$  в течение 15 min привел к значительному снижению величины эффекта магнитосопротивления при  $T_{\max}$ ; отжиг при  $t = 100^\circ\text{C}$  в течение 1.5 h привел к полному исчезновению пика MR. Очевидно, что уже при  $t = 100^\circ\text{C}$  имеют место процессы разложения сплава, ведущие к полной сегрегации кобальта и меди.

**4.3. Уменьшение  $d_{\text{Co}}$ .** Для лучшего понимания влияния толщины магнитного слоя на структуру образцов и их физических свойств мы подготовили образец  $[2.9_{\text{Co}}/17.6_{\text{Cu}}]$  с меньшей толщиной  $d_{\text{Co}}$ , чем для всех ранее исследованных образцов. Для этого образца были проведены измерения тех же магнитных характеристик, что и для всей серии, которые подтвердили сходный состав данного образца. Все три упомянутые выше магнитные фазы были представлены, однако их параметры и соотношения между числом атомов Co, их образующих, были иными. Основная доля магнитных атомов была вовлечена в формирование мельчайших магнитных гранул, величина  $T_B$  которых находилась вблизи температуры жидкого гелия. Поэтому кривая  $M(T)_{H=10\text{ kOe}}$  данного образца не могла быть разложена на две составляющие, как это было сделано раньше для всех образцов с эффективной толщиной кобальтового слоя  $d_{\text{Co}} \sim 3.5$  Å (рис. 10). Несомненно, для этого образца распределение по размерам мельчайших гранул много шире, и простая модель, основанная на среднем (эффективном) размере гранул, здесь непригодна. Поэтому была применена модель бимодального распределения. На рис. 10 показано бимодальное приближение для образца  $[2.9_{\text{Co}}/17.6_{\text{Cu}}]$ .



**Рис. 10.** Экспериментальная зависимость  $M(T)$  для образца  $[2.9\text{Co}/17.6\text{Cu}]$ , измеренная во внешнем магнитном поле  $H = 10 \text{ kOe}$  (1), и возможные вклады в намагниченность от магнитной фазы, связанной с присутствием мельчайших магнитных частиц в соответствии с моделью бимодального распределения (2, 3), и от всех иных магнитных фаз (4).

Оцененный из данного разложения магнитный момент частиц составил  $\mu_{m1} \approx 29 \mu_B$  и  $\mu_{m2} \approx 38 \mu_B$ , число атомов Co на одну такую частицу составило соответственно  $N_1 \approx 18$  и  $N_2 \approx 24$ . С учетом протяженного промежутка температур (вплоть до  $\sim 50 \text{ K}$ ), в котором наблюдалось быстрое уменьшение намагниченности, данная оценка представляется довольно грубой, поскольку образец может содержать значительное число гранул с  $T_B$  в области  $5\text{--}50 \text{ K}$ , влияющих на характер низкотемпературной части зависимости  $M(T)_{H=10 \text{ kOe}}$  и не позволяющих выделить вклад от „чистой“ парамагнитной фазы. По этой же причине не удастся произвести вычет вклада парамагнитной фазы из зависимости  $M(H)$ , измеренной при температуре жидкого гелия, для получения петли гистерезиса от ферромагнитной фазы, как это сделано для образцов с  $d_{\text{Co}} \approx 3.5 \text{ \AA}$ . Образец  $[2.9\text{Co}/17.6\text{Cu}]$  также имеет зависимости  $M(H)$  суперпарамагнитного типа при комнатной температуре, однако размер гранул, оцененный из модели бимодального распределения, составил  $D_1 \approx 28 \text{ \AA}$  и  $D_2 \approx 49 \text{ \AA}$  (для сравнения соответствующие размеры для образца  $[3.2\text{Co}/16.3\text{Cu}]$  составляли  $D_1 \approx 28 \text{ \AA}$  и  $D_2 \approx 58 \text{ \AA}$ ), намагниченность в поле  $H = 10 \text{ kOe}$  составила  $M = 105 \text{ G}$  и зависимость  $MR(T)$  имела максимум при  $T_{\text{max}} = 120 \text{ K}$ .

## 5. Заключение

Основываясь главным образом на результатах магнитных и магниторезистивных измерений, мы показали, что мультислойные пленки Co/Cu со сверхтонкими магнитными слоями, полученные магнетронным распылением, обладают сложной многофазной структурой. Основными фазами являются парамагнитная фаза, связанная с мельчайшими (состоящими из нескольких атомов)

кластерами Co, суперпарамагнитная фаза, связанная с крупными кобальтовыми кластерами размерами в десятки ангстрем, и низкотемпературная ферромагнитная фаза сплава Co–Cu с концентрацией Co  $\sim 28\text{--}32 \text{ at.}\%$ . Основные параметры указанных фаз, такие как распределение по размерам частиц для парамагнитной и суперпарамагнитной фаз и концентрация Co для фазы сплава Co–Cu, так же как и соотношение между числом атомов Co, формирующих данные фазы, определяются количеством материала, осаждаемого за один распылительный цикл, которое в свою очередь связано с эффективными толщинами слоев  $d_{\text{Co}}$  и  $d_{\text{Cu}}$ .

Уменьшение  $d_{\text{Cu}}$  и в большей степени увеличение  $d_{\text{Co}}$  ведет к следующим изменениям в структуре и физических свойствах исследованных образцов. Во-первых, увеличивается число атомов Co, формирующих магнитные гранулы большего размера, и возрастает намагниченность насыщения при  $T = 5 \text{ K}$ . Во-вторых, уменьшается относительное число атомов Co, формирующих гранулы меньшего размера, и ослабевает парамагнитный эффект при  $T = 5 \text{ K}$ . И в-третьих, возрастают концентрация Co в сплаве Co–Cu и соответственно температура Кюри данной фазы. Увеличение  $d_{\text{Cu}}$  и уменьшение  $d_{\text{Co}}$  имеют обратный эффект.

Интересным результатом является обнаружение резко выраженного максимума на низкополевых температурных зависимостях магнитосопротивления при температуре магнитного фазового перехода фазы сплава Co–Cu. Формирование сплава с довольно высокой концентрацией Co, соответствующей неравновесной области фазовой диаграммы, также является необычным и связано с особенностями метода приготовления образцов, использовавшегося в этой работе.

В настоящем исследовании мы проиллюстрировали тот факт, что для ясного понимания физических свойств мультислойных пленок Co/Cu со сверхтонкими магнитными слоями, приготовленными методом магнетронного распыления, необходимо принимать во внимание присутствие фазы метастабильного сплава Co–Cu в составе данных пленок.

## Список литературы

- [1] S.S.P. Parkin, R. Bharda, K.P. Roche. Phys. Rev. Lett. **66**, 2152 (1991).
- [2] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas. Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992).
- [3] J.Q. Xiao, J.S. Jiang, C.L. Chien. Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992).
- [4] T. Nishizawa, K. Ishida. Bull. Alloy Phase Diagrams **5**, 161 (1984).
- [5] E.Y. Tsybal, D.G. Perrifor. Solid State Phys. **56**, 113 (2001).
- [6] U. Bovensiepen, P. Pouloupoulos, W. Platow, M. Farle, K. Baberschke. J. Magn. Mater. **192**, L 386 (1999).
- [7] J. de la Figuera, J.E. Prieto, G. Kostka, S. Müller, C. Ocal, R. Miranda, K. Heinz. Surf. Sci. **349**, L 139 (1996).

- [8] M.Ø. Pedersen, I.A. Bönicke, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, A. Ruban, J.K. Nørskov, F. Besenbacher. *Surf. Sci.* **387**, 86 (1997).
- [9] I. Bakonyi, L. Péter, Z. Rolik, K. Kiss-Szabó, Z. Kupay, J. Tóth, L.F. Kiss, J. Pádár. *Phys. Rev. B* **74**, 054427 (2004).
- [10] J.F. Bobo, H. Kikuchi, O. Redon, E. Snoeck, M. Piecuch, R.L. White. *Phys. Rev. B* **60**, 4131 (1999).
- [11] J.C.S. Kools, W. Kula, D. Mauri, T. Lin. *J. Appl. Phys.* **85**, 4466 (1999).
- [12] J.F. Bobo, L. Gabillet, M. Bibes. *J. Phys. Cond. Matter* **16**, 471 (2004).
- [13] H.D. Chopra, D.X. Yang, P.J. Chen, D.C. Parks, W.F. Egelhoff, Jr. *Phys. Rev. B* **61**, 9642 (2000).
- [14] J.R. Childress, C.L. Chien. *Phys. Rev. B* **43**, 8089 (1991).
- [15] T.L. Hylton, K.R. Coffey, M.A. Parker, J.K. Howard. *Science* **261**, 1021 (1993).
- [16] M. Angelakeris, P. Pouloupoulos, O. Valassiades, N.K. Flevaris, D. Niarchos, A. Nassiopoulou. *Sens. Act. A* **91**, 180 (2001).
- [17] Y. Luo, M. Moske, A. Kaeuffer, T. Lorenz, K. Samwer. *J. Appl. Phys.* **81**, 4589 (1997).
- [18] J. Balogh, M. Csontos, D. Kaptás, G. Mihály. *Solid State Commun.* **126**, 427 (2003).
- [19] V.K. Sankaranarayanan, Om Prakash, S.T. Lakshmikummar. *J. Surf. Sci. Technol.* **22**, 15 (2006).
- [20] D.J. Kubinski, H. Holloway. *J. Magn. Magn. Mater.* **165**, 104 (1997).
- [21] F. Spizzo, E. Angeli, D. Bisero, P. Vavassori, F. Ronconi. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3293 (2001).
- [22] R. Loloee, P.A. Schroeder, W.P. Pratt, Jr., J. Bass, A. Fert. *Physica B* **204**, 274 (1995).
- [23] E. Jerdyka, M. Wojcik, S. Nadolski, D.J. Kubinski, H. Holloway. *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 1183 (1998).
- [24] M. Cai, T. Veres, F. Schiettekatte, S. Roorda, R.W. Cochrane. *J. Appl. Phys.* **95**, 2006 (2004).
- [25] П.Д. Ким, Д.Л. Халыпин, Л.Е. Быкова. *ПТЭ* **4**, 547 (2007).
- [26] С.В. Вонсовский. *Магнетизм. Наука, М.* (1971). 941 с.
- [27] A.B. Klautau, S. Frota-Pessôa. *Surf. Sci.* **497**, 385 (2002).
- [28] R.N. Nogueira, H.M. Petrilli. *Phys. Rev. B* **63**, 12405 (2001).
- [29] Р.С. Исхаков, С.В. Комогорцев, А.Д. Балаев, Л.А. Чеканова. *Письма в ЖТФ* **28**, 17, 37 (2002).
- [30] H. Errahmani, N. Hassanaïn, A. Barrada, M. Abid, H. Lassri, G. Schmerber, A. Dinia. *J. Magn. Magn. Mater.* **241**, 335 (2002).
- [31] A. Kákay, M.W. Gutowski, L. Takacs, V. Franco, L.K. Varga. *J. Phys. A* **37**, 6027 (2004).
- [32] V. Franco, A. Conde. *J. Magn. Magn. Mater.* **277**, 181 (2004).