

Ni₇₀Co₃₀/Cu 磁性金属多层膜界面元素分布的 X 射线异常散射研究*

安玉凯^{1;1)} 代波¹ 麦振洪¹ 蔡建旺¹ 吴忠华²

1 (中国科学院物理研究所凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

2 (中国科学院高能物理研究所同步辐射室 北京 100049)

摘要 应用 X 射线异常散射技术研究了 [Ni₇₀Co₃₀(25Å)/Cu(20Å)]₂₀ 多层膜的界面结构, 结果表明, 退火前后 Cu/Ni₇₀Co₃₀ 和 Ni₇₀Co₃₀/Cu 界面的温度行为不同. 对于制备态样品, 界面结构是非对称的, 在 Cu/Ni₇₀Co₃₀ 界面, 存在一个 8Å 厚的 CuNi₃ 过渡层和一个 4Å 厚的 NiCo 层. 然而, Ni₇₀Co₃₀/Cu 界面却不存在任何扩散. 285°C 2h 退火后, Ni₇₀Co₃₀/Cu 界面开始发生扩散, 产生了一个 12Å 厚的 CuNi₂Co 过渡层. X 射线能量分别在 Co, Ni, Cu K 吸收边附近的 X 射线漫散射实验, 揭示了在 Ni₇₀Co₃₀/Cu 多层膜的界面处, Cu 与 Ni 和 Co 具有不同的横向关联长度, 显示了不均匀的横向分布.

关键词 Ni₇₀Co₃₀/Cu 多层膜 X 射线异常散射 反射异常精细结构 结构分析

1 引言

自 1988 年在 Fe/Cr 多层膜中发现巨磁电阻效应 (GMR) 以来^[1], 巨磁电阻金属多层膜在磁记录和信息存储方面的巨大应用^[2, 3], 受到了越来越广泛的关注. 目前大多数人都认为 GMR 效应与铁磁/非磁性层界面处电子的自旋相关散射有关^[4], 界面的微结构如原子扩散、几何粗糙等都对磁性金属多层膜的磁学性质有强烈影响^[5]. 因此, 对磁性金属多层膜界面结构的研究是非常必要的, 也是理解其磁学性质的重要方面.

对于 GMR 器件工艺来说, 285°C 几个小时的退火是一个必要的程序, 因此, 温度稳定性是制备巨磁电阻金属多层膜要面对的一个重要问题. 尽管, NiCo/Cu 多层膜表现了高的 GMR 值以及低的饱和场^[6], 但是, 它和 NiFe/Cu 多层膜^[7]一样存在较差的温度稳定性. 一种观点认为, 温度不稳定性主要来自于界面处 Ni 和 Cu 原子的扩散. 因为通过二元相图^[8], Ni 和 Cu 之间具有较高的金属可混合性. 然而, 直接的实验证明仍然是很困难的事情. 这主要是因为大多数 GMR 材料, 尤其是自旋阀材料, 是由原子序数邻近的 3d 过渡族金属组成, 它们有着相似的原子散射因子, 从而导致很低

的多层膜界面结构对比, 用常规的 X 射线技术很难精确的确定界面元素分布.

本文的主要目的是利用 X 射线异常散射技术^[9-11]确定 Ni, Co 和 Cu 元素在 [Ni₇₀Co₃₀/Cu]₂₀ 多层膜界面处的分布情况. X 射线异常散射技术具有强的元素分辨性, 它能探查多层膜界面处局域的化学特性以及空间分布, 因此能够获得精确的界面结构信息.

2 实验

样品的名义结构是 [Ni₇₀Co₃₀(25Å)/Cu(20Å)]₂₀ 多层膜. 样品是应用磁控溅射方法生长, 衬底为水冷的 Si(001) 基片, 溅射系统的本底真空优于 5×10^{-5} Pa, 膜生长是在 0.5 Pa 的 Ar 气压下进行的. 样品被分成两部分, 一部分作为制备态样品, 另一部分在优于 5×10^{-5} Pa 的真空环境下进行 285°C, 2h 的退火, 称为退火样品.

X 射线异常散射实验是在北京同步辐射装置 (BSRF) 的衍射站 (4B9A) 束线上完成的. 实验中一个单色器用来调节入射光的能量, 能量范围从 4keV 到 10keV, 能量分辨率 $\Delta E/E$ 大约为 4×10^{-4} . 样品前放

* 国家自然科学基金(103254196)资助

1) E-mail: ayk_bj@126.com

置一个0.2mm的狭缝,狭缝后为气体电离计数器,记录入射光的强度. NaI闪烁计数器用来探测样品反射或散射的X射线强度, NaI探测器前有一个0.4mm的狭缝. 为了修正探测器的系统误差,在不放样品的情况下测量了两个探测器随着能量变化的记数比.

3 结果与讨论

图1为制备态和退火样品的X射线反射率曲线. 为了增加Ni₇₀Co₃₀和Cu之间散射因子的差别,获得高的布拉格峰强度, X射线能量被调节到8.970keV, 靠近Cu的K吸收边. 可以看到退火后布拉格峰仍然存在, 峰位并没有明显的移动, 表明多层膜仍然具有良好的周期结构, 界面层的密度也没有发生很大的改变. 实验曲线的理论拟合表明, 制备态和退火样品的界面粗糙度分别为9Å和14Å, 这也是与退火后布拉格峰强度降低是一致的. 但是, 可以看出仅通过反射率曲线, 很难获得详细的界面元素分布. X射线反射异常精细结构(RAFS)技术组合了X射线异常散射技术和X射线反射率技术, 提供了精确确定界面处元素分布的方法^[9, 10].

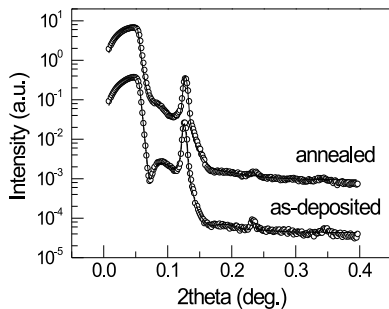


图1 制备态和退火样品的X射线反射率曲线
X射线能量为8.970keV, 靠近Cu的K吸收边. 圆圈代表实验曲线, 实线代表最佳理论模拟曲线.

众所周知, 多层膜的结构因子表达为

$$F = \sum_i r_i \cdot \exp(-i K_z \cdot Z_i),$$

其中 r_i 是X射线在第 i 个界面处的反射系数, K_z 是波矢, Z_i 是表示周期内第 i 个界面垂直膜面方向的位置. 根据X射线衍射动力学散射理论, r_i 可以表达为 $r_i \propto \Delta[\rho \cdot f]$ ^[12], 这里 Δ 代表相邻层之间 $\rho \cdot f$ 的差别, ρ 和 f 分别是某一层的原子密度和原子散射因子. 同时, 原子的散射因子可表示为 $f = f_0 + f' + if''$, 其中, f_0 , f' 和 f'' 分别是汤姆孙散射因子以及异常散射因子的实部和虚部. f' 和 f'' 值的大小和相位随着入射X射线能量的变化而变化, 尤其靠近元素吸收边时变化最为

显著. 因此, r_i 随着入射X射线能量的变化有显著的改变, 同时, 对界面层元素的成分也很敏感. 通过测量并理论拟样品品的RAFS曲线, 界面处Co, Ni, Cu元素的分布能被确定.

图2给出了制备态和退火后样品的第一布拉格峰强度随X射线能量变化的RAFS曲线, 以及用不同结构模型得到的理论曲线. 理论模拟是基于Parratt公式^[13], 在计算过程中考虑了入射光的色散、发散度、仪器的宽化效应以及多层膜周期起伏造成的宽化效应.

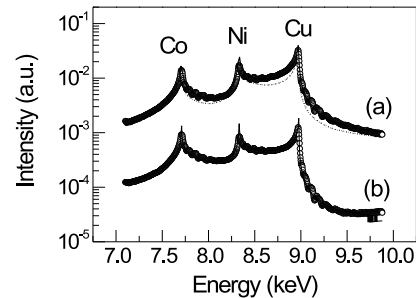


图2 样品第一布拉格峰强度随X射线能量变化的RAFS曲线

(a)制备态和(b)退火后, 圆圈代表实验曲线, 实线代表最佳理论模拟曲线, 点线代表理想[Ni₇₀Co₃₀/Cu]₂₀多层膜的计算谱线.

图3给出了制备态样品最佳理论拟合的单周期内Co, Ni, Cu元素的分布情况. 在理论模拟过程, 过渡层是用一系列台阶代替直线过渡, 台阶的宽度为2Å. 从图3可以看到, 在Cu/Ni₇₀Co₃₀界面存在一个8Å厚的CuNi₃的过渡层, 然而, Co并没在这个区域内存在. 跟着这个过渡层, 存在一个4Å厚的NiCo突变层. 相反, 在Ni₇₀Co₃₀/Cu界面, 并没有任何过渡层出现. 这些结果表明, 当Ni₇₀Co₃₀沉积到Cu层的时候, Ni原子与Cu原子发生了化学反应, 生成了CuNi₃的过渡层. 对于Ni₇₀Co₃₀层来说, 由于一部分Ni原子与Cu原子发生了反应, 降低了层中部分区域Ni原子和Co原子的比例, 从而导致Ni原子和Co原子比例为1:1的NiCo突变层出现.

图4为退火样品最佳理论拟合的单周期内Co, Ni, Cu元素的分布情况. 从图4可看到, 在Cu/Ni₇₀Co₃₀界面, 具有与制备态样品相似的元素分布, 但过渡层由8Å厚的CuNi₃变成14Å厚的CuNi, 跟着的4Å厚的NiCo突变层也变成6Å厚的Ni₂Co₃. 最大的变化发生在Ni₇₀Co₃₀/Cu界面, 出现了一个12Å厚的CuNi₂Co过渡层. 这些结果表明, 退火后更多的Cu原子进入Ni₇₀Co₃₀层中, 导致了过渡层中Cu原子和Ni原子的

比例由 1:3 增加到 1:1. 在随后 Ni_xCo_y 突变层中, Co 的成分也由 50% 增加到 60%, 可能是更多的 Ni 原子和 Cu 原子发生了化学反应引起的.

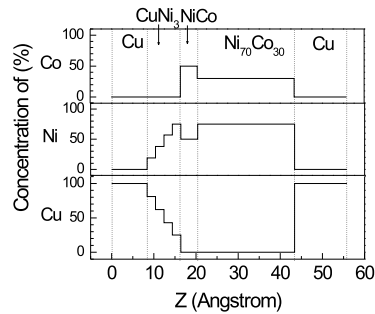


图 3 制备态样品中单周期内 Co, Ni 和 Cu 元素分布的最佳理论模拟结果

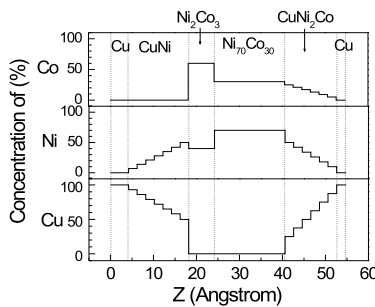


图 4 退火样品中单周期内 Co, Ni 和 Cu 元素分布的最佳理论模拟结果

从图 3 和图 4 可以看到, $Cu/Ni_{70}Co_{30}$ 和 $Ni_{70}Co_{30}/Cu$ 界面存在不同的温度行为. 对于制备态样品, 扩散仅仅发生在 $Cu/Ni_{70}Co_{30}$ 界面, 而 $Ni_{70}Co_{30}/Cu$ 界面却没有发生. $285^{\circ}C$ 退火后, $Ni_{70}Co_{30}/Cu$ 界面发生扩散. 这种非对称的扩散现象也经常存在于 $NiFe/Cu$ ^[10], $NiMn/Co$ ^[14] 多层膜中, 许多人把它当作一种表面能现象^[15]. 因为 Cu ($2300mJ/m^2$) 的表面能明显低于 Ni ($3050mJ/m^2$), Co ($2700mJ/m^2$)^[16] 的表面能. 结果, Cu 倾向于扩散到 $Ni_{70}Co_{30}$ 层的表面, 以降低其相对于 Ni 和 Co 的表面能. 这就导致, $Ni_{70}Co_{30}$ 层沉积到 Cu 层与 Cu 层沉积到 $Ni_{70}Co_{30}$ 层时候, 会发生的扩散程度不同. 但是, 当 $285^{\circ}C$ 高温退火, 热运动效应可能会超过表面能效应, 从而 Ni 和 Co 原子也会很容易的扩散到 Cu 层中.

RAFS 技术实际是在不同 X 射线能量下测量样品的 X 射线反射率, 由于其扫描过程, 反射矢量始终沿着垂直于膜面方向, 因此, 不能得到界面的横向信息. X 射线漫散技术(固定反射布拉格峰峰位 2θ 不变, 对 θ 进行扫描)则能提供界面关联长度、分形指数等用来描述多层膜界面形貌以及面内几何波动的横向信息. 图 5 和图 6 给出了制备态和退火后样品的 X 射线漫散

射曲线, X 射线能量分别固定在 $7.700keV$, $8.325keV$ 和 $8.970keV$, 相应靠近 Co , Ni 和 Cu 的 K 吸收边, 主要是为了增强该种元素与其邻近的其它元素的 X 射线散射因子的差别, 从而得到该元素在面内的横向信息. 从图 5 的插图可以看到, 除了在低于临界角区域外有一定差异外, X 射线能量分别位于 Ni 和 Co K 吸收边附近时的漫散射曲线几乎是一样的. 而当 X 射线能量在 Cu K 吸收边附近时, 其漫散射曲线明显与在 Ni 和 Co K 吸收边附近时的漫散射曲线不同. 这表明在 $Ni_{70}Co_{30}/Cu$ 多层膜中, Cu 与 Ni 和 Co 具有不同的横向分布, 也就是说, 在 $Ni_{70}Co_{30}/Cu$ 多层膜的界面处, Cu 与 Ni 和 Co 的分布是不同的. 这很有可能是当 $Ni_{70}Co_{30}$ 层沉积在 Cu 层上时候, Cu 因为低的表面能而沿着 $NiCo$ 多晶的晶界扩散形成的. 退火样品的情形和制备态的类似(如图 6 所示).

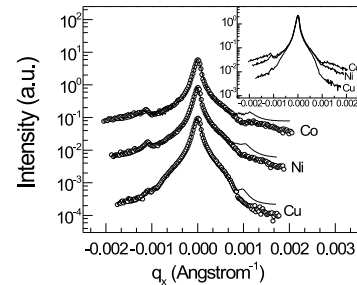


图 5 制备态样品的漫散射曲线

X 射线能量分别靠近 Co , Ni 和 Cu 的 K 吸收边. 圆圈代表实验曲线, 实线代表拟合曲线. 插图是为了显示 3 条曲线的不同, 而进行的平移.

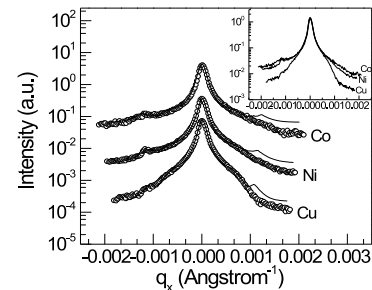


图 6 退火后样品的漫散射曲线

X 射线能量分别靠近 Co , Ni 和 Cu 的 K 吸收边. 圆圈代表实验曲线, 实线代表拟合曲线. 插图是为了显示 3 条曲线的不同, 而进行的平移.

图 5 和图 6 中的实线是根据 DWBA^[12] 理论对 X 射线漫散射曲线进行的理论拟合, 拟合中采用了分形界面模型. 对于制备态样品, 当 X 射线能量分别位于 Ni 和 Co K 吸收边附近时, 界面的横向关联长度为 $\xi_{//} = 1000 \pm 100 \text{\AA}$, 分形指数为 $h \approx 0.9 \pm 0.1$; 而当 X 射线能量位于 Cu 的 K 吸收边附近时, 界面横向关联长度为 $\xi_{//} = 2400 \pm 100 \text{\AA}$, 分形指数仍为 $h \approx 0.9 \pm 0.1$.

这些表明Ni₇₀Co₃₀/Cu多层膜的界面比较平滑,也反映了Cu与Ni和Co具有不同横向分布.对于退火样品,界面的横向关联长度和分形指数相对于制备态样品都没有发生变化,仅仅X射线能量靠近Cu吸收边附近时的界面横向关联长度 $\xi_{//}$ 由2400±100Å降低到1800±100Å以外.这表明退火后界面状态变差了,很可能来自于更多的Cu原子的扩散.

4 结论

应用X射线反射率、漫散射和反射异常精细结构

技术研究了[Ni₇₀Co₃₀(25Å)/Cu(20Å)]₂₀多层膜的界面结构.结果显示,Co,Ni和Cu元素在界面处的分布是不对称的.对于制备态样品,在Cu/Ni₇₀Co₃₀界面,存在一个8Å厚的CuNi₃过渡层和一个4Å厚的NiCo突变层,然而Ni₇₀Co₃₀/Cu界面没有出现任何过渡层.285°C退火以后,Cu/Ni₇₀Co₃₀界面出现14Å厚的CuNi过渡层和6Å厚的Ni₂Co₃突变层.Ni₇₀Co₃₀/Cu界面则出现了12Å厚的CuNi₂Co过渡层.X射线漫散射测量显示了Cu的横向关联长度不同于Ni和Co的横向关联长度,表明了Ni₇₀Co₃₀/Cu多层膜的界面处,Cu与Ni和Co的分布是不均匀的.

参考文献(References)

- 1 Baibich M N, Broto J M, Fert A et al. Phys. Rev. Lett., 1988, **61**: 2472
- 2 Falicov L M, Pierce D T, Bader S D et al. J. Mater. Res., 1992, **5**: 1299
- 3 Falicov L M. Physics Today, 1992, **10**: 46
- 4 Fullerton E E, Kelly D M, Guimpel J et al. Phys. Rev. Lett., 1990, **68**: 859
- 5 Bruno P, Itoh H, Inoue J et al. J. Magn. Magn. Mater., 1996, **198**: 46
- 6 Kano H, Iwasaki Y, Hayashi K et al. J. Magn. Magn. Mater., 1993, **126**: 445
- 7 Parkin S S P, Reiss G, Mattern N et al. Mater. Sci. Forum, 1998, **287**: 513
- 8 Massalski T B, Subramanian P R, Okamoto H et al. Binary Alloy Phase Diagrams, 1990, ASM International: 2nd ed
- 9 LUO G M, MAI Z H, Hase T P A et al. J. Magn. Magn. Mater., 2001, **226**: 1728
- 10 LUO G M, MAI Z H, Hase T P A et al. Phys. Rev., 2001, **B64**: 245404
- 11 Nolting F, Scholl A, Stohr J et al. Nature, 2000, **405**: 767
- 12 Sinha S K, Sirota E B, Garoff S et al. Phys. Rev., 1988, **B38**: 2297
- 13 Parratt L G. Phy. Rev., 1954, **95**: 359
- 14 LUO G M, JIANG H W, CAI J W et al. J. Appl. Phys., 2002, **92**: 5386
- 15 Vitos L, Ruban A V, Skriver H L et al. Surf Sci, 1998, **411**: 186
- 16 YANG D X, Shashishekar B, Chopra H D et al. J. Appl. Phys., 2001, **89**: 7121

Elemental Distribution at the Interfaces of Ni₇₀Co₃₀/Cu Magnetic Multilayers by X-Ray Anomalous Scattering*

AN Yu-Kai^{1,1)} DAI Bo¹ MAI Zhen-Hong¹ CAI Jian-Wang¹ WU Zhong-Hua²

1 (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

2 (Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF), Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The structures of [Ni₇₀Co₃₀(25Å)/Cu(20Å)]₂₀ multilayers were investigated by X-ray anomalous scattering technique. Different structural behaviors at the Cu/Ni₇₀Co₃₀ and Ni₇₀Co₃₀/Cu interfaces were obtained respectively. For the as-deposited sample, the interfaces are asymmetrical. An 8Å thick CuNi₃ and a 4Å thick NiCo layers are observed at the Cu/Ni₇₀Co₃₀ interface, however the Ni₇₀Co₃₀/Cu interface is sharp. For the annealed sample, the sharp Ni₇₀Co₃₀/Cu interface is replaced by a CuNi₂Co sublayer of about 12Å thick. The X-ray diffuse scattering experiments, performed with the incident X-ray energy close to the Co, Ni and Cu K edges respectively, show the distribution of Co, Ni and Cu at the interfaces is not uniform.

Key words Ni₇₀Co₃₀/Cu-multilayers, X-ray anomalous scattering, reflection anomalous fine structure, structural analysis

*Supported by National Natural Science Foundation of China (10274096)

1) E-mail: ayk_bj@126.com