

Pr 掺杂对 $(\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x)/\text{Cu}$ 多层膜 GMR 及电磁性能的影响

孙逸哲, 成钢, 马垒, 李林, 潘旷, 顾正飞

(桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004)

摘要: 采用直流磁控溅射法制备 $\text{Pr}_x(\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x)_{100-x}/\text{Cu}$ 多层膜, X 射线衍射实验结果表明, 稀土元素 Pr 有促进 FeCo、Cu 的相分离的作用, 热处理提高了薄膜的结晶度; 巨磁电阻 (GMR) 效应测量结果表明, 在同样的退火温度下, 随着 Pr 掺杂含量的增加, 薄膜的 GMR 值呈急速下降趋势; 随着退火温度的升高, 样品的巨磁电阻效应 GMR 呈现出先增后减小的趋势。随着退火温度的升高, 样品的矫顽力随之升高, 并可可在 550 °C 时达到 4.0437×10^4 A/m。

关键词: $(\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x)/\text{Cu}$ 多层膜; 稀土 Pr 掺杂; 巨磁电阻效应; 电磁性能

中图分类号: O484.3; O482.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2897-05

近年来, 巨磁电阻效应由于其在计算机硬盘读取磁头、磁传感器以及磁存储方面均有广泛的应用价值, 针对巨磁阻效应的理论和实验研究成为当前凝聚态物理和材料科学的研究前沿和热点之一。自从 1988 年 Baibich^[1] 研究小组首先在 Fe/Cr 多层膜中发现了巨磁电阻效应在国际上引起了很大的反响后, 20 世纪 90 年代, 以 Parkin^[2] 为代表的科学家陆续在 Fe/Cu、Fe/Al、Fe/Au、Co/Cu^[3]、Co/Ag^[4] 和 Co/Au^[5] 等纳米结构的多层膜中也观察到了 GMR 效应。影响多层膜 GMR 效应的因素有很多, 如铁磁成分、退火方式、沉积方式和条件以及薄膜的厚度。Kazuhiko Tonooka 等^[6] 用射频磁控溅射法研究了 RE (Ce, Nd, Sm, Tb, Dy 和 Er) 掺杂对 CoAg 薄膜 GMR 的影响, 得出大部分掺杂稀土可降低 GMR 的值, 只有 Sm、Ce 元素在 $x=0.8$ 、退火温度为 300 °C 时 GMR 超过未掺杂 CoAg 的薄膜, GMR 达到 1.6%。已经研究 Pr 掺杂对 $\text{Pr}_x(\text{Co}_{40}\text{Ag}_{60})_{100-x}$ 颗粒膜的结构与巨磁电阻效应的影响^[7], 结果表明 Pr 可以促进薄膜中 AgCo 发生相分离, 当退火温度不超过 250 °C 时, 随着 Pr 含量的增加, 薄膜的 GMR 值先升高后降低, 并在 $x=1.0$ 处达到最大值 -14.34%。为了进一步探究 Pr 掺杂对多层膜的影响, 本实验通过改变 Pr 的含量和退火温度, 研究退火温度和 Pr 含量对 $\text{Pr}_x(\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x)_{100-x}/\text{Cu}$ 薄膜的结构和 GMR 效应以及性能的影响。

1 实验

采用直流磁控溅射法制备 $(\text{Pr}-\text{FeCo})/\text{Cu}$ 多层膜样品。稀土 Pr 掺杂 FeCo 层采用共溅射方法, 即在纯度均在 99.95% 以上的 FeCo 复合靶上面均匀放置稀土片, 通过改变稀土片的数量来控制 FeCo 层中稀土的含量。由于溅射时的稀土含量很少, 可以认为稀土的添加不会改变 FeCo 层中成分比例以及总厚度。稀土的含量通过能谱 (EDS) 分析方法来确定。在实验中所用稀土的纯度不低于 99.5%, 使用前, 先用线切割切成角度为 3° 的扇形, 厚度为 1.5 mm, 经仔细清洗后叠放在 FeCo 靶材上。为保证薄膜质量, 首先在玻璃基片上沉积 6 nm 厚的 Ta 缓冲层, 然后在缓冲层上交替沉积 FeCoPr 层和 Cu 层, 最后再沉积 0.5 nm 厚的金属 Ta, 以防止氧化。沉积薄膜前要先进行 5 min 的“预溅射”, 以去掉靶材表面的氧化层和杂质。在本实验中, 采用 FJL560B4 型超高真空磁控溅射仪制备了 $[\text{Pr}_x(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{100-x}0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ ($x=0, 0.7, 1.4, 2.1, 2.8, 3.5, 4.2$) 系列多层膜 (FeCo 层的厚度为 0.76 nm, Cu 层厚度为 1.2 nm, 周期为 25), 背底真空度优于 1.0×10^{-4} Pa, 溅射气压为 0.7 Pa, 工作气体为 Ar_2 。薄膜样品并在真空中 (6.0×10^{-5} Pa) 退火, 退火温度分别为 150、250、350、450、550 °C, 时间为 15 min。靶材的沉积速率由 Ambios XP-2 型表面形貌仪测量薄

收稿日期: 2014-11-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51261004); 广西自然科学基金 (0575093, 2012GXNSFGA060002, 2013GXNSFBA019242)

作者简介: 孙逸哲, 男, 1989 年生, 硕士, 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004, 电话: 0773-2291680, E-mail: sunyizhe1205@163.com

膜厚度分析确定；退火后多层膜结构测定由 D8-Advance 型衍射仪完成；成分由 JSM-560LV 型扫描电子显微镜所带能谱分析仪确定；磁性能通过样品综合物理性能测试系统 (PPMS-9) 进行测量。巨磁电阻效应采用传统的四探针方法在室温下进行测量，外加磁场为 0~1.2 T，外磁场平行于膜面。GMR 效应定义为 $GMR = \Delta R/R_H = (R_0 - R_H)/R_H$ ，其中 R_0 为外磁场为零时的电阻， R_H 为外加磁场下的电阻。

2 结果与讨论

图 1 为 $[\text{Pr}_x(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{100-x}0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ ($x=0, 0.7, 1.4, 2.1, 2.8, 3.5, 4.2$) 多层膜的 XRD 图谱。从图中可以看出，沉积态的多层膜存在 Cu (111)、(200) 与 (220) 峰，Cu (111) 峰较强，峰 Cu (200) 和 (220) 较弥散，且峰宽随着 Pr 含量的增加而逐渐变宽，峰的强度逐渐降低，当 $x=4.2$ 时，峰 Cu (200) 和 (220) 基本消失。Cu (111) 衍射峰逐渐变宽，强度降低可能是因为稀土 Pr 掺入促进了 Fe、Co 以及 Pr 原子向 Cu 层扩散并溶于 Cu 晶格中，导致 Cu 晶格常数变大，Cu(111) 峰向低角度移动。由于稀土元素 Pr 具有细化晶粒的作用，因此随着 Pr 含量的增加，Cu (111) 峰逐渐变宽。

图 2 为 $[\text{Pr}_{2.1}(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{97.9}0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ 多层膜在不同退火温度 T_a 下的 XRD 图谱。从图 2 可以看出，退火前后多层膜 XRD 衍射谱主峰位置变化不大。又因面心立方 CoFe 和 Cu 晶格常数相近，其主峰位置也相接近，因此推断衍射谱上最强峰来自多层膜中 CoFe 层和 Cu 层(111)面衍射的叠加；同时，也表明多层膜平均晶粒尺寸、层间界面在退火前后保持基本稳定。此外，FeCo 衍射谱主峰强度随退火温度的升高而明显增强，说明退火后薄膜结晶度提高，FeCo 颗

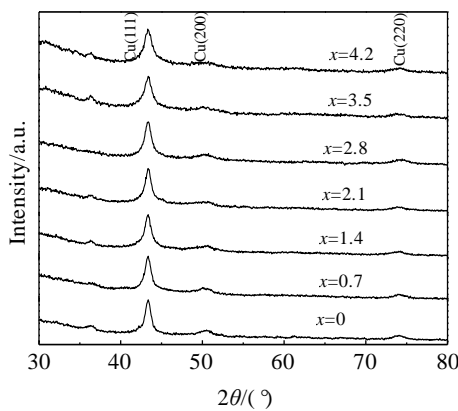


图 1 沉积态 $[\text{Pr}_x(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{100-x}0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ 多层膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns for $[\text{Pr}_x(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{100-x}0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ multilayer films

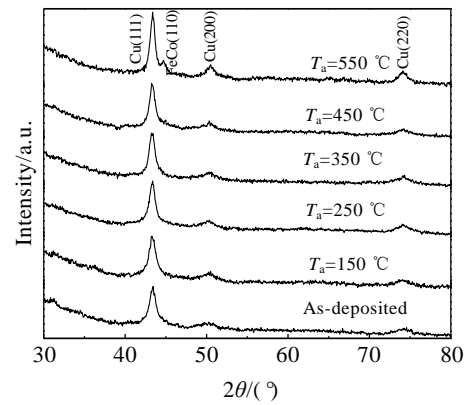


图 2 $[\text{Pr}_{2.1}(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{97.9}0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ 多层膜退火 15 min 后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns for $[\text{Pr}_{2.1}(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{97.9}0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ multilayer films annealed at different temperatures for 15 min

粒的结晶也逐渐增强，颗粒变大，当 $T_a=550 \text{ °C}$ 时，FeCo (110) 峰出现。

从大量研究中发现，影响金属多层膜巨磁电阻效应的大小有以下几个因素：(1) 界面粗糙度和晶体结构；(2) 体散射和界面散射；(3) 磁性层和非磁性层的厚度。可见，凡是影响多层膜的界面粗糙度、晶体结构、各层厚度等因素，都对 GMR 效应有影响。因此，合理地控制界面粗糙程度、晶体结构和各层厚度等微结构，就可能得到最佳的 GMR 效应。图 3 为 $[\text{Pr}_x(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{100-x}0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ ($x=0, 0.7, 1.4, 2.1, 2.8, 3.5, 4.2$) 多层膜的 GMR 值与 Pr 掺杂量的关系（插图为外加磁场 1.2 T 时薄膜 GMR 值随 Pr 含量 x 的变化规律）。由图 3 可知，薄膜的电阻变化率随外场增加逐渐降低，随着 Pr 含量的增加，电阻变化率的饱和场逐渐降低，薄膜的 GMR 值呈急速下降趋势；当 $x=0$ 时，薄膜的 GMR 值最大，为 -1.88%。出现此现象可能是因为对于铁磁层很薄的多层膜来说，GMR 效应主要源于磁层间的层间耦合和磁层中分裂磁畴之间耦合的共同作用^[8]，由于稀土 Pr 的掺入，改变了铁磁层的磁矩，减弱了相邻铁磁层之间的交换耦合作用，磁性层间的反铁磁交换耦合作用也被减弱，降低了电子自旋相关散射，而巨磁电阻效应主要来自于电子在多层膜间的自旋相关散射，因此降低了薄膜巨磁电阻效应；同时半径较大的 Pr 原子掺入也可能使得薄膜的缺陷增加，层状结构被破坏，界面粗糙，造成薄膜的 GMR 效应降低。

图 4 为薄膜样品的 GMR 与退火温度的关系。从图 4 可以清楚看出，薄膜样品的 GMR 效应随退火温

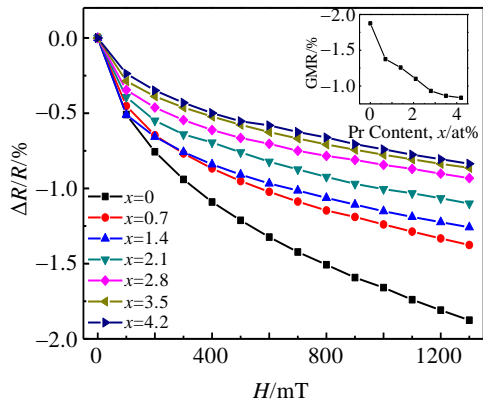


图 3 [Pr_x(Fe_{89.6}Co_{10.4})_{100-x}0.76 nm/Cu1.2 nm]₂₅ 多层膜的 GMR 值随 Pr 含量变化关系

Fig.3 Variation of GMR of [Pr_x(Fe_{89.6}Co_{10.4})_{100-x}0.76 nm/Cu1.2 nm]₂₅ films vs. Pr content

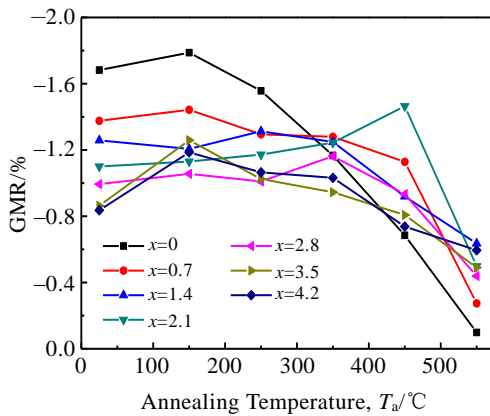


图 4 [Pr_x(Fe_{89.6}Co_{10.4})_{100-x}0.76 nm/Cu1.2 nm]₂₅ 多层膜在不同退火温度下 GMR 变化规律

Fig.4 Variation of GMR of [Pr_x(Fe_{89.6}Co_{10.4})_{100-x}0.76 nm/Cu1.2nm]₂₅ films vs. annealing temperature

度的增加呈现出先增加后减小的趋势, Grunberg^[9]等人用光散射技术, 系统地研究了铁磁层间通过非磁性层的层间耦合, 提出一个“穴道”模型; 认为非磁性层不是理想连续的, 层中可能存在穴道, 相邻的磁性层通过“穴道”接触作用, 这样能导致层间耦合是铁磁交换作用; 当非磁性层较薄时, “穴道”多, 磁性层间连接桥亦多, 磁性层间强耦合。随着温度的升高, Cu 非磁性层厚度变薄, 层间耦合增强, 巨磁电阻效应增大。但当温度超过 425 °C 并继续升高时, 由于 (Pr-FeCo)/Cu 多层膜中的稀土 Pr 由于具有细化晶粒的作用, 它不仅细化了铜层中的铜晶粒, 同时也细化了铁层中的铁晶粒, 由于晶粒的细化, 改善了界面的粗糙度, 并使磁性层中铁磁性颗粒的磁矩取向更具有随

机性, 这减小了界面对自旋电子在输运过程中的作用和降低了磁性颗粒对自旋极化电子的散射, 导致了 GMR 值的减小。实验结果与“穴道”模型相一致。

图 5 为沉积态 [Pr_x(Fe_{89.6}Co_{10.4})_{100-x}0.76 nm/Cu1.2 nm]₂₅ (x=0, 0.7, 1.4, 2.8, 3.5, 4.2) 多层膜的磁滞回线与对应的矫顽力 (H_c)。从图 5 中可以看出, 随着稀土 Pr 含量增加, 饱和场先逐渐降低再变大, 矫顽力先曾后减, 在 x=2.8 时到达最大值, 为 4.426×10³ A/m。相关数据如表 1。由文献[3]可知, 当反铁磁交换耦合因子 F_{AF}>0.5 时, 磁性层间以反磁交换耦合作用为主; F_{AF}<0.5 时, 磁性层间以铁磁交换耦合作用为主。由表 1 可知薄膜的剩磁比先增加后减小, 且根据式: F_{AF}=1-M_R/M_S 可知掺入 Pr 的多层膜的 F_{AF} 均大于 0.5, 因此, 此多层膜以反铁磁交换耦合作用为主。由于多层膜的磁性能主要来源于层间以及相邻原子磁矩之间共同的交换耦合作用, 稀土 Pr 的掺入改变了多层膜的层状结构, 使得薄膜的层间交换耦合作用减弱, 而且半径较大的 Pr 原子掺入时, 尤其是在磁性与非磁性界面处, 存在较多的晶格缺陷, 起到了阻碍磁畴壁移动的钉扎作用, 这对矫顽力产生了较大影响^[10]。

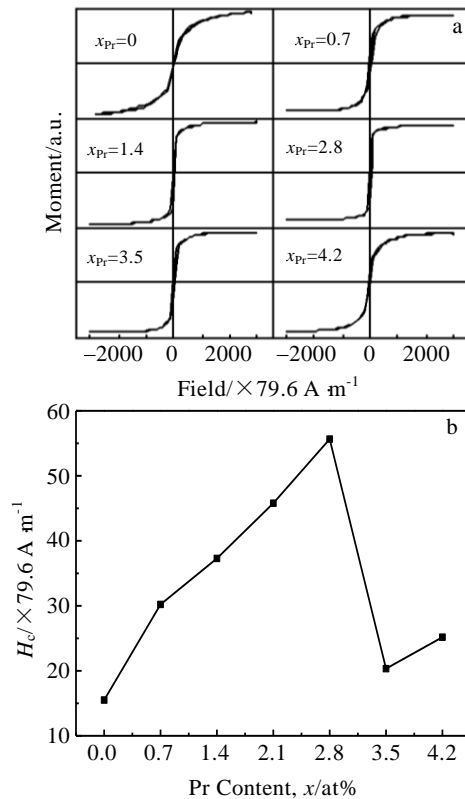


图 5 [Pr_x(Fe_{89.6}Co_{10.4})_{100-x}0.76 nm/Cu1.2 nm]₂₅ 多层膜的磁滞回线和矫顽力

Fig.5 Hysteresis loop (a) and coercivity (b) of [Pr_x(Fe_{89.6}Co_{10.4})_{100-x}0.76 nm/Cu1.2 nm]₂₅ films vs. Pr content

表 1 多层膜磁性能的相关数据

Table 1 Hysteresis loop data of $[\text{Pr}_x(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{100-x} 0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ multilayer films

x	0.0	0.7	1.4	2.8	3.5	4.2
$H_c/\text{A m}^{-1}$	15.5	30.2	37.3	55.7	20.3	25.2
$M_R/\text{A m}^{-1}$	0.89	1.63	6.88	3.86	0.74	0.76
$M_S/\text{A m}^{-1}$	7.67	12.5	18.5	15.6	11.2	10.3
M_R/M_S	0.12	0.13	0.37	0.25	0.07	0.07
F_{AF}	0.88	0.87	0.63	0.75	0.93	0.93

$[\text{Pr}_{2.1}(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{97.9}0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ 多层膜样品经沉积态以及 150、250、350、450、550 °C 真空退火后的磁滞回线与对应的矫顽力 (H_c) 如图 6 所示。从图 6 可以清楚看出, 随退火温度的升高, 矫顽力逐渐增加, 在 350 °C 热处理后急速增加并在 550 °C 时达到 $4.0437 \times 10^4 \text{ A/m}$, 明显高于相同退火温度下无稀土 Pr 掺入的薄膜样品的矫顽力($3.6138 \times 10^4 \text{ A/m}$), 并且矫顽力急剧增加的出现温度也有提高。与前面所述 GMR 性能对照可以发现: 薄膜无稀土 Pr 时, GMR 值在 150~250 °C 退火处理后就达到最大; 而 Pr 含量为

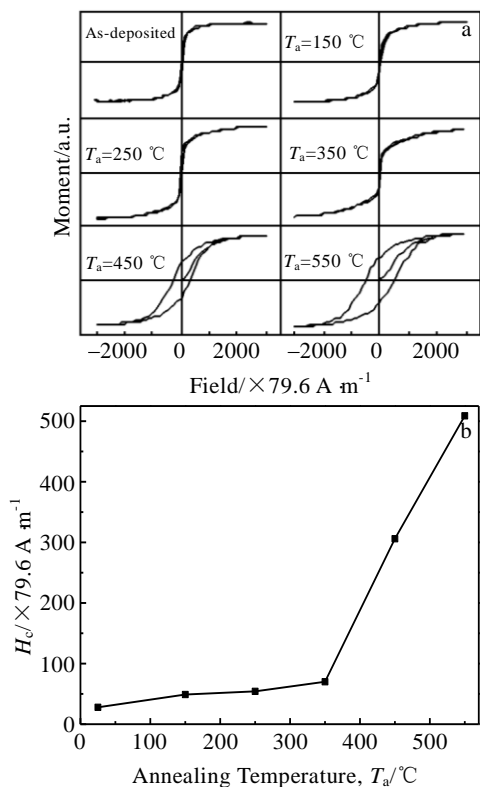


图 6 $[\text{Pr}_{2.1}(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{97.9} 0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ 多层膜在不同退火温度 T_a 下的磁滞回线和矫顽力

Fig.6 Hysteresis loop (a) and coercivity (b) of $[\text{Pr}_{2.1}(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{97.9} 0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ multilayer films vs. annealing temperature

2.1 at%时, 样品的 GMR 经 450 °C 退火处理后才达到最大。退火处理提高了多层膜的结晶度, 从而减少了薄膜的缺陷与应力, 使杂质迁移至晶界处, 这样就降低了它们对畴壁的钉扎, 减少了对畴壁不可逆移动的约束, 达到降低磁滞的效果。

3 结 论

1) 稀土 Pr 具有细化晶粒、促进 FeCo 层中的 Fe 原子或 Co 原子向 Cu 层扩散的作用。薄膜经过退火处理及添加适量的元素 Pr 可以促进 FeCo 和 Cu 的相分离并降低薄膜的电阻率。

2) 对于 $\text{Pr}_x(\text{FeCo})_{100-x}/\text{Cu}$ 多层膜, Pr 的掺杂导致薄膜的 GMR 值呈急速下降趋势; 当 $x=0$ 时, 薄膜的 GMR 值最大, 为-1.88%。在同种掺杂条件下, 薄膜的 GMR 效应随退火温度的升高呈现出先增加后减小的趋势。

3) 随着 Pr 元素含量的增加, $[\text{Pr}_x(\text{Fe}_{89.6}\text{Co}_{10.4})_{100-x} 0.76 \text{ nm}/\text{Cu}1.2 \text{ nm}]_{25}$ 薄膜的矫顽力先增大后减小, 在 $x=2.8$ 时到达最大值 $4.426 \times 10^3 \text{ A/m}$ 。经过热处理后的薄膜矫顽力增加, 在退火温度大于 350 °C 时, 矫顽力均呈急速上升趋势, 在 $T_a=550 \text{ }^\circ\text{C}$, $x=2.1$ 时达到 $4.0437 \times 10^4 \text{ A/m}$, 高于相同退火温度下无稀土掺入的薄膜样品的矫顽力($3.6138 \times 10^4 \text{ A/m}$)。

参考文献 References

[1] Baibich M N, Brato J M, Fert A *et al. Phys Rev Lett*[J], 1988, 61: 2472
 [2] Parkin S S, More N, Roehe K P. *Phys Rev Lett*[J], 1990, 64: 2304
 [3] Lucinski T, Stobiecki F, Elefant D *et al. Magn Magn Mat*[J], 1997, 174: 192
 [4] Milner A, Gerber A, Groisman B *et al. Phys Rev Lett*[J], 1996, 76: 475
 [5] Adrian T, Lars N, Peter J *et al. Nano Lett*[J], 2000, 406: 480
 [6] Kazuhiko Tonooka, Okia Nishimura. *Applied Surface Science* [J], 2001, 169-170: 500
 [7] Cheng Gang(成 钢), Wu Yong(吴 勇), Gu Zhengfei(顾正飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1041
 [8] Xiao Gang, Wang Jianqing, Xiong Peng. *Appl Phys Lett*[J], 1993, 62(4): 420
 [9] Grunberg P *et al. Phys Rev Lett*[J], 1986, 57: 2442
 [10] Ge Shihui, Zhang Zongzhi, Xu Tao *et al. J Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1997, 168: 35

Influence of Pr Content on the Giant Magnetoresistance and Electromagnetic Properties of $(\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x)/\text{Cu}$ Multilayer Films

Sun Yizhe, Cheng Gang, Ma Lei, Li Lin, Pan Kuang, Gu Zhengfei

(Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The samples of $\text{Pr}_x(\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x)/\text{Cu}$ multilayer films have been prepared by a DC magneto controlled sputtering method. The XRD data indicate that Pr element can promote the phase separation of FeCo and Cu, and annealing treatment improves the crystallinity of the films. Giant magnetoresistance measurements indicate that the value of GMR (giant magnetoresistance) decreases with more Pr content at the same annealing temperature, while the value of GMR effect first increases and then decreases with the increasing annealing temperature. The coercivity of the samples increases with the annealing temperature increasing and reaches the maximum of 4.0437×10^4 A/m at 550 °C.

Key words: $(\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x)/\text{Cu}$ multilayer films; Pr doping; giant magnetoresistance; electromagnetic properties

Corresponding author: Cheng Gang, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-5601434, E-mail: cheng59@guet.edu.cn