

СТРУКТУРА И МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ $\text{Ni}_{79.7}\text{Fe}_{14.0}\text{Co}_{2.8}\text{Zr}_{2.0}\text{Cu}_{1.5}$

В. Н. Варюхин, А. И. Изотов, Т. Т. Мороз, Б. Е. Шкуратов*

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина Национальной академии наук Украины
83114, Донецк, Украина*

Поступила в редакцию 8 июня 2012 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и резистометрии изучены структура и магнитосопротивление R тонких пленок на основе пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ с добавками Co , Zr и Cu . Пленки получены методом ионно-плазменного распыления на холодные подложки из окисленного кремния, плавленного кварца и ситалла. Показано, что в исходном состоянии структура пленки представляет собой смесь твердых растворов на основе двух фаз: $\text{Ni}(\text{ГЦК})$ с размером частиц $L \approx 8$ нм и соединения $(\text{Zr}_{0.67}\text{Ni}_{0.22}\text{O}_{0.11})\gamma$ с $L \approx 12$ нм. Зависимости $R(H)$ от величины и направления магнитного поля H получены при комнатной температуре для пленочных образцов в исходном состоянии и после изотермического отжига (653 К, 1 ч). Анализ приведенных зависимостей $R(H)$ с учетом данных рентгеноструктурного анализа дает основание предположить, что в исходном состоянии пленки находятся в суперпарамагнитном состоянии, а после изотермического отжига обнаруживают ферромагнитное поведение.

DOI: 10.7868/S0044451013010136

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время благодаря миниатюризации электронных устройств большое внимание уделяется развитию методов получения и исследования фундаментальных свойств наноразмерных магнитных материалов. Особый интерес вызывают магнитные свойства гранулированных металлических пленок и высокодисперсных ферритовых порошков, в которых наблюдается суперпарамагнитное поведение частиц, достигших критического объема [1–5]. Суперпарамагнитное и суперферромагнитное поведение частиц нанокристаллической фазы Fe-Si при комнатной температуре обнаружили авторы работы [6] в ленточных образцах аморфных сплавов типа FINEMET в зависимости от условий отжига и объемной доли кристаллической фазы. Возможность получения смешанного аморфно-нанокристаллического состояния в этих сплавах обеспечивается присутствием в их составе небольших добавок таких элементов, как Cu , Nb , Zr и др. [7].

Цель настоящей работы — изучить структуру и магнитосопротивление тонкой пленки на основе пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ с добавками Cu , Co , Zr .

2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материал исследования — тонкие пленки состава $\text{Ni}_{79.7}\text{Fe}_{14.0}\text{Co}_{2.8}\text{Zr}_{2.0}\text{Cu}_{1.5}$, полученные методом ионно-плазменного распыления на холодные подложки из окисленного кремния, плавленного кварца и ситалла в атмосфере неона. Основой составного катода является диск, изготовленный из пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, в который симметрично относительно центра вкручены вставки из Co , Zr и Cu . Поскольку поверхности всех компонентов катода находятся в одной плоскости, концентрации распыленных компонентов в составе пленки должны быть пропорциональны произведению площади на коэффициент распыления соответствующих компонентов. Рассчитанный таким образом химический состав материала пленок уточнен с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа. Специальная маска, изготовленная из меди, обеспечила получение пленок заданного размера 1.5×50 мм² при толщине пленки около 100 нм с удельным сопротивлением примерно 90 мкОм·см.

Структурные данные получены с помощью прибора ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Размер частиц нанокристаллических фаз оценен по ширине со-

*E-mail: ftimoroz@mail.ru

ответствующих дифракционных максимумов с погрешностью, не превышающей $\pm 15\%$, с использованием формулы Шеррера–Селякова [8]

$$L_{hkl} = n\lambda/\beta \cos \theta,$$

где L_{hkl} — размер частиц в направлении, перпендикулярном отражающей (под углом $90^\circ - \theta$) плоскости (hkl), n — коэффициент, учитывающий форму частиц и индексы (hkl) отражения, принят за единицу, λ — длина волны рентгеновского излучения, β — интегральная ширина линии (hkl).

Электрическое сопротивление R измерено четырехзондовым методом на постоянном токе (погрешность измерения $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ Ом). Падение напряжения на пленочном образце (пропорциональное ΔR) и температуру (с точностью ± 1.5 К) при нагреве (со скоростью 0.1 К/с) записывали с помощью шестиканального потенциометра КСП-4.

Зависимости $(R - R_m)/R_m = \Delta R/R_m$ от напряженности H магнитного поля, приложенного в плоскости образца, получены при комнатной температуре при изменении поля от 220 до -220 Э и от -220 до 220 Э (R и R_m — соответственно текущее и измеренное при максимальном поле значения магнитосопротивления пленочного образца). Величина электрического тока через образец изменялась в пределах 30–60 мкА и существенного влияния на результаты измерения не оказывала.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость интенсивности I рассеяния рентгеновских лучей пленочным образцом в исходном состоянии от угла рассеяния 2θ . Кривая $I(2\theta)$ содержит две области с максимумами интенсивности, соответствующими углам $2\theta = 41.8^\circ$ и $2\theta = 44.7^\circ$. Анализируя профиль рассматриваемой кривой, можно отметить «нашпывы» в окрестности углов $2\theta \approx 42.7^\circ$ и $2\theta \approx 45.8^\circ$.

С помощью компьютерной программы для расчета рентгеновских спектров мы попытались представить экспериментальную кривую $I(2\theta)$ в виде суперпозиции четырех дифракционных отражений с максимумами, соответствующими отмеченным углам $2\theta_1 \approx 41.8^\circ$, $2\theta_2 \approx 42.7^\circ$, $2\theta_3 \approx 44.7^\circ$ и $2\theta_4 \approx 45.8^\circ$. Наиболее удачной оказалась подгонка с использованием в качестве подгоночной функции гауссиана. При этом значения углов рассеяния оказались равными $2\theta_1 \approx 41.5^\circ$, $2\theta_2 \approx 42.1^\circ$, $2\theta_3 \approx 44.7^\circ$ и $2\theta_4 \approx 45.8^\circ$.

Самую интенсивную линию, максимум которой соответствует углу $2\theta = 44.7^\circ$, мы связываем с

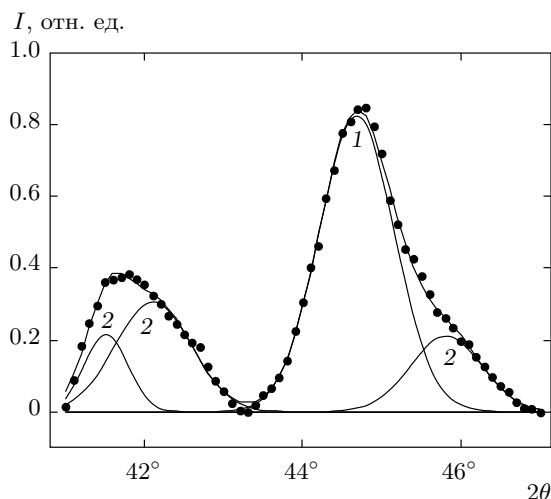


Рис. 1. Зависимость интенсивности I рассеяния рентгеновских лучей пленочным образцом в исходном состоянии от угла рассеяния 2θ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение): 1 — $\text{Ni}(\text{ГЦК})$; 2 — $(\text{Zr}_{0.67}\text{Ni}_{0.22}\text{O}_{0.11})\gamma$

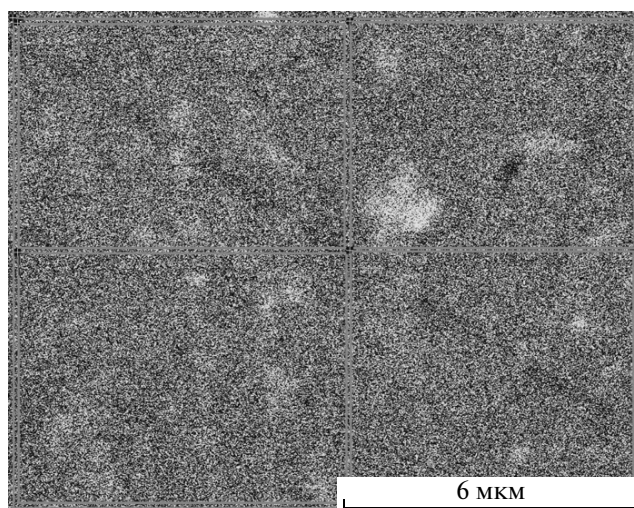


Рис. 2. Электронное изображение поверхности пленочного образца в исходном состоянии

рассеянием рентгеновских лучей системой плоскостей (111) твердого раствора на основе $\text{Ni}(\text{ГЦК})$. Дифракционные отражения, соответствующие рассеянию системой плоскостей с межплоскостными расстояниями $d_1 = 0.2175$ нм ($2\theta = 41.5^\circ$), $d_2 = 0.2146$ нм ($2\theta = 42.1^\circ$) и $d_3 = 0.980$ нм ($2\theta = 45.8^\circ$), относим к твердому раствору на основе соединения $(\text{Zr}_{0.67}\text{Ni}_{0.22}\text{O}_{0.11})\gamma$ (ASTM 14-609).

Таким образом, анализ данных рентгеноструктурного анализа приводит к выводу о том, что

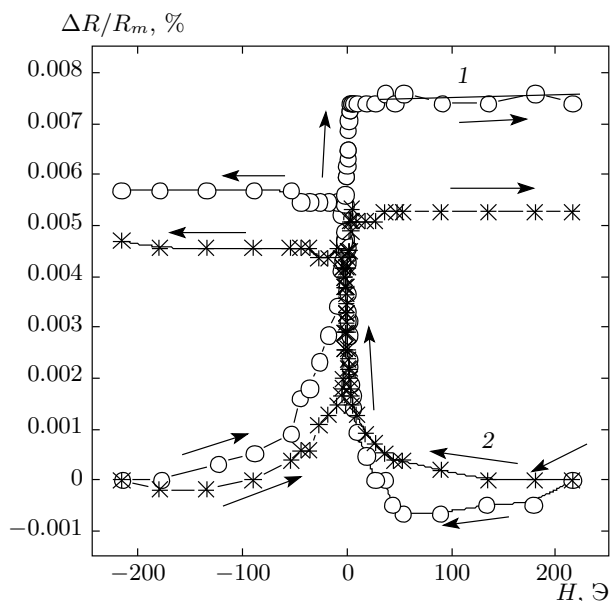


Рис. 3. Зависимости относительного изменения электросопротивления $\Delta R/R_m$ пленочного образца (исходное состояние) от напряженности H магнитного поля, направленного параллельно (1) и перпендикулярно (2) длинной оси образца

структура материала пленки в исходном состоянии представляет собой смесь твердых растворов на основе двух фаз: никеля (ГЦК) и соединения $(Zr_{0.67}Ni_{0.22}O_{0.11})\gamma$. Размер L частиц первой фазы составляет $L_1 \approx 8$ нм, второй — $L_2 \approx 12$ нм. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образца в исходном состоянии (рис. 2) представляет собой дисперсную смесь темных и светлых участков и типично для нанокристаллической структуры материала. При этом, анализируя элементный состав темных и светлых участков изображения, мы обнаружили повышенное содержание циркония в светлых участках.

На рис. 3 приведены зависимости относительного изменения магнитосопротивления $\Delta R/R_m$ пленочного образца в исходном состоянии от напряженности H магнитного поля, ориентированного параллельно H_{\parallel} и перпендикулярно H_{\perp} направлению электрического тока, текущего вдоль длинной оси образца. Ход кривых одинаков для H_{\parallel} и H_{\perp} : с уменьшением H от 220 до -220 Э магнитосопротивление растет сначала медленно, в окрестности H от 2 до -2 Э — довольно резко, достигает максимального значения и практически не изменяется при дальнейшем повышении поля. При изменении направления поля на обратное процесс повторяется в том же по-

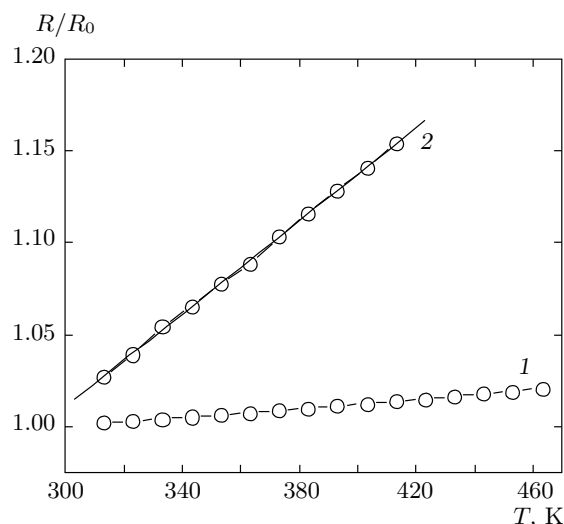


Рис. 4. Изменение относительного электросопротивления R/R_0 в процессе непрерывного нагрева исследуемой пленки: 1 — в исходном состоянии (температурный коэффициент сопротивления $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$); 2 — после изотермического отжига ($1.21 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)

рядке при возросшем значении максимального относительного изменения магнитосопротивления. Абсолютные значения $\Delta R/R_m$ малы, магниторезистивное отношение [9]

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_{\parallel} - R_{\perp}}{(R_{\parallel} + 2R_{\perp})/3} \approx -0.1 \%$$

является отрицательной величиной. Здесь R_0 , R_{\parallel} и R_{\perp} — значения R , измеренные при $H = 0$ и $H = 220$ Э соответственно для параллельной и перпендикулярной ориентаций магнитного поля относительно длинной оси образца. Такая зависимость $\Delta R/R_m$ от H_{\parallel} и H_{\perp} не характерна для ферромагнитного состояния, а скорее отвечает парамагнитному состоянию системы.

Изменение относительного электросопротивления R/R_0 при нагреве до $T = 473$ К пленочного образца в исходном состоянии показано на рис. 4 (R и R_0 — соответственно текущее и измеренное при комнатной температуре перед нагреванием значения сопротивления образца). Температурная зависимость R/R_0 представляет собой прямую, температурный коэффициент сопротивления составляет примерно $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и характерен для нанокристаллического состояния материала. После нагрева до 473 К сопротивление образца уменьшилось на 0.2%, при этом абсолютные значения и характер зависимостей $\Delta R/R_m$ от H_{\parallel} и H_{\perp} не изменились.

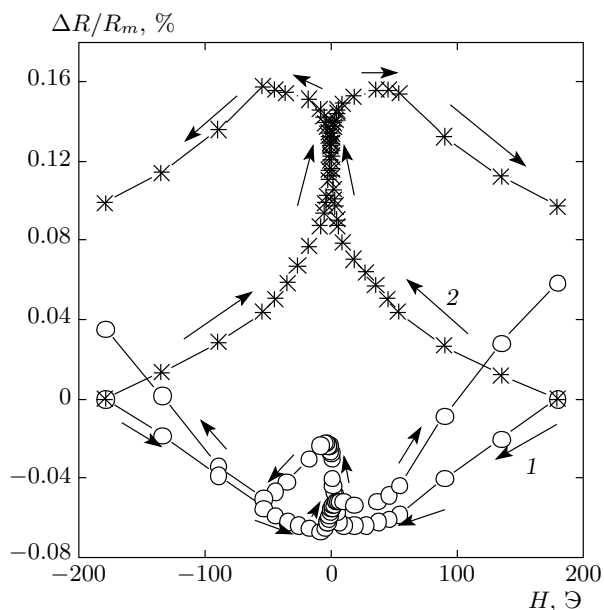


Рис. 5. Зависимости относительного изменения электросопротивления $\Delta R/R_m$ пленочного образца, отожженного при 653 К (1 ч), от напряженности H магнитного поля, направленного параллельно (1) и перпендикулярно (2) длинной оси образца

На рис. 5 представлены типичные зависимости $\Delta R/R_m$ от H_{\parallel} и H_{\perp} , полученные для образцов после изотермического отжига (653 К, 1 ч) и охлаждения в печи. Ход кривых резко изменился. В поле H_{\parallel} при изменении H от 220 до -220 Э значения R сначала уменьшаются, затем, начиная с $H = 9$ Э, увеличиваются, достигая максимума при $H = -4.5$ Э, затем снова уменьшаются и, начиная с $H = -5.5$ Э, растут при дальнейшем росте абсолютных значений H . При изменении H от -220 до 220 Э ход кривой повторяется, при этом максимальное значение R наблюдается при $H = -2.7$ Э. В поле H_{\perp} при изменении H от 220 до -220 Э сопротивление наоборот растет, достигает максимального значения при $H = -54$ Э, а затем уменьшается с ростом абсолютного значения H . При изменении H от -220 до 220 Э максимальное значение R наблюдается при $H = 45$ Э.

Такой характер зависимостей $\Delta R/R_m$ от H_{\parallel} и H_{\perp} типичен для ферромагнитного состояния образца, в котором легкая ось намагничивания составляет некоторый угол с продольной осью образца, а значения H , соответствующие максимальным значениям R , близки к значениям коэрцитивной силы материала пленки [9]. Кроме того, абсолютные значения величин $\Delta R/R_m$ (см. рис. 5) после отжига возросли на порядок по сравнению с аналогичными значения-

ми для образца в исходном состоянии. Анизотропное магниторезистивное отношение положительно и равно 0.2%. При этом электросопротивление образца уменьшилось почти наполовину, а температурный коэффициент сопротивления возрос на порядок (см. рис. 4, кривая 2).

Полученные данные авторы объясняют следующим образом. В исходном состоянии материал пленки по данным рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии является двухфазным: первая фаза — твердый раствор на основе Ni(ГЦК) с размерами частиц около 8 нм (объемная доля этой фазы примерно 50%) — окружена частицами парамагнитной фазы γ -ZrNi оксида с размерами частиц примерно 12 нм. Согласно литературным данным [2, 3, 10], размер частиц Ni при переходе в однодоменное состояние составляет 55 нм, а при переходе в суперпарамагнитное состояние — 5–15 нм. Учитывая ход зависимостей $\Delta R/R_m$ от H_{\parallel} и H_{\perp} для исходного состояния пленок, можно предположить, что частицы фазы на основе Ni находятся при комнатной температуре в суперпарамагнитном состоянии. Мы оценили температуру T_b блокировки для частиц фазы на основе Ni с размером 8 нм в магнитном поле $H = 0$, используя выражение [5]:

$$H_s I_s V = 50kT_b,$$

где H_s — среднее значение поля анизотропии принято равным 7 кЭ, I_s — намагниченность в поле анизотропии макроскопического аналога принята равной 500 Гс, V — объем частицы, равный $2.68 \cdot 10^{-19}$ см³. Оказалось, что $T_b = 135.9$ К, т. е. при комнатной температуре существует вероятность наблюдения суперпарамагнитного поведения частиц фазы на основе Ni, имеющих размер 8 нм.

Обзорная рентгенограмма (рис. 6) пленочного образца после изотермического отжига содержит, во-первых, дифракционные отражения твердого раствора на основе Ni(ГЦК) — присутствуют отражения от системы плоскостей (111), (200) и (220). Во-вторых, зафиксированы дифракционные отражения твердого раствора на основе соединения $(Zr_{0.67}Ni_{0.22}O_{0.11})\gamma$ не только в области отмеченных ранее углов, но и в области малых и больших углов рассеяния 2θ . С учетом геометрического фактора [8] уширения дифракционных линий размер L частиц первой фазы составляет $L_1 \approx 80$ нм, второй — $L_2 \approx 45$ нм. Электронно-микроскопическое изображение поверхности этого образца показано на рис. 7. Видны крупные выделения фазы на основе Ni, окруженные прослойкой более светлой фазы. Размер частиц первой фазы составляет примерно

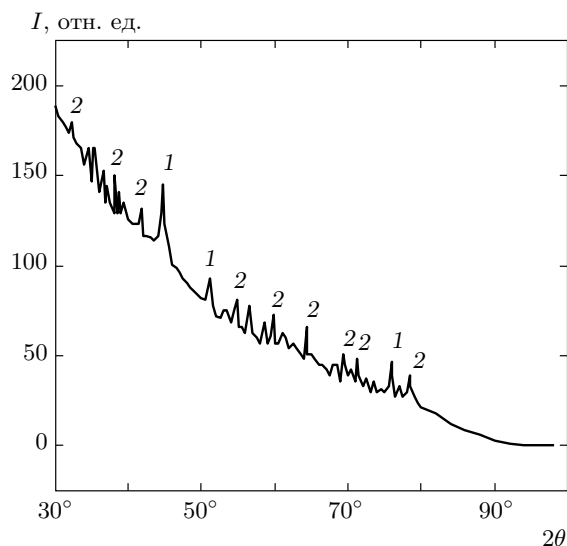


Рис. 6. Рентгенограмма пленочного образца после изотермического отжига: 1 — Ni(ГЦК); 2 — $(\text{Zr}_{0.67}\text{Ni}_{0.22}\text{O}_{0.11})\gamma$

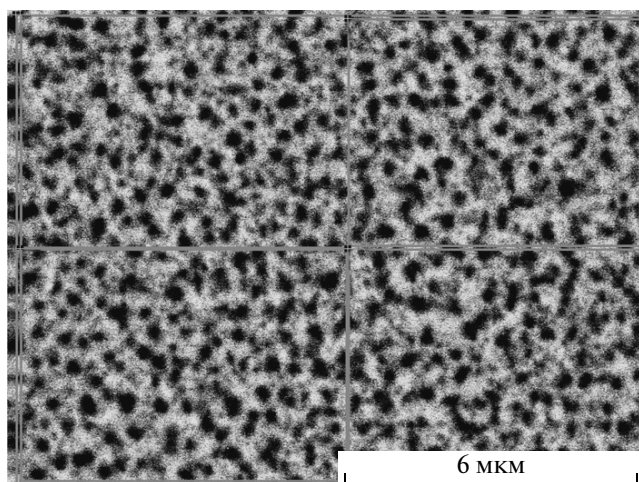


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение пленочного образца после изотермического отжига

90–120 нм, второй — 50–70 нм. При этом полученные (рис. 5) зависимости $\Delta R/R_m$ от H_{\parallel} и H_{\perp} указывают на ферромагнитное поведение системы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ионно-плазменного распыления получены тонкие пленки состава

$\text{Ni}_{79.7}\text{Fe}_{14.0}\text{Co}_{2.8}\text{Zr}_{2.0}\text{Cu}_{1.5}$. Показано, что исходное состояние пленок — двухфазное нанокристаллическое. Размер частиц фазы на основе Ni(ГЦК) составляет примерно 8 нм, второй фазы — на основе соединения $(\text{Zr}_{0.67}\text{Ni}_{0.22}\text{O}_{0.11})\gamma$ — 12 нм.

Зависимости магнитосопротивления R от величины и направления магнитного поля H , приложенного в плоскости пленочного образца, получены при комнатной температуре для параллельного H_{\parallel} и перпендикулярного H_{\perp} направлений поля относительно направления электрического тока. Обнаружено, что ход кривых $R(H_{\parallel})$ и $R(H_{\perp})$ для исходного состояния пленок одинаков и характерен для парамагнитного состояния системы. После изотермического отжига (653 К, 1 ч) ход рассматриваемых кривых соответствует ферромагнитному состоянию материала пленок. Высказано предположение о том, что в исходном состоянии пленки находятся в суперпарамагнитном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen Chen, Osamu Kitakami, and Yutaka Shimada, *J. Appl. Phys.* **84**, 2184 (1998).
2. J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **5**, 36099 (1972).
3. J. I. Gittleman, B. Abeles, and S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **9**, 3891 (1974).
4. З. В. Голубенко, А. С. Камзин, Л. П. Ольховик, З. И. Сизова, *ФТТ* **40**, 1294 (1998).
5. К. А. Мозуль, Л. П. Ольховик, Е. В. Шуринова и др., *ФТТ* **53**, 2169 (2011).
6. A. Slawska-Waniewska, M. Kuzminski, M. Gutowski, and H. K. Lachowicz, *IEEE Trans. Magn.* **29**, 2628 (1993).
7. M. E. McHerry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, *Progr. Mater. Sci.* **44**, 291 (1999).
8. Я. С. Уманский, Ю. Ф. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*, Металлургия, Москва (1982).
9. А. В. Медведь, Р. Г. Крышталь, А. И. Крикунов, *ЖТФ* **76**, 72 (2006).
10. You-wei Du, Ming-Xiang Xu, Jian Wu et al., *J. Appl. Phys.* **70**, 5903 (1991).