Multicouches magnétorésistives Co/Cu : effet de l'orientation cristallographique des empilements

P. Boher, F. Giron, P. Houdy, P. Beauvillain, C. Chappert, P. Veillet

► To cite this version:

P. Boher, F. Giron, P. Houdy, P. Beauvillain, C. Chappert, et al.. Multicouches magnétorésistives Co/Cu : effet de l'orientation cristallographique des empilements. Journal de Physique IV Proceedings, 1992, 02 (C3), pp.C3-169-C3-175. 10.1051/jp4:1992324 . jpa-00251529

HAL Id: jpa-00251529

<https://hal.science/jpa-00251529>

Submitted on 1 Jan 1992

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Multicouches magnétorésistives Co/Cu : effet de l'orientation cristallographique des empilements

P. BOHER, F. GIRON, P. HOUDY, P. BEAUVILLAIN*, C. CHAPPERT* et P. VEILLET*

Laboratoires d'Electronique Philips (LEP), 22 Avenue Descartes, BP. 15, 94453 Limeil-Brévannes cedex, France

*Institut d'Electronique Fondamentale, CNRS URA 22, Université Paris-Sud, 91405 Orsay cedex, France

Abstract

In the last few years ferromagnetic / non-ferromagnetic multilayers have received considerable attention due to their great interest for magnetoresistive applications. Giant magnetoresistance has been observed in the Cu/Co system but with quite high saturation field (> 1 kOe). In this paper we report on an original way to enhance this characteristic, using unusual fcc $<100>$ cristallographic orientation. Special preparation of the $<100>$ silicon substrates is investigated using in-situ kinetic ellipsometry, RHEED, grazing X-ray reflection and X-ray diffraction. We show that good quality fcc $<100>$ pseudo-epitaxial copper surface can be obtained only when two conditions are fulfilled: first the silicon surface must be completely free of native oxide and second the copper buffer layer must be annealed under ultrahigh vacuum. Perfectly clean silicon surfaces are obtained by chemical etching followed by flash heating under ultrahigh vacuum. The copper buffer layer reacts with silicon and gives a textured fcc $<100>$ Cu phase with a 45° rotation of the Cu $<100>$ lattice with regards to the Si $<100>$ one. Additional annealing leads to an homogeneous interface silicide layer and improves the crystallinity of the Cu buffer layer. Cu/Co multilayers deposited on this kind of substrate show a well-defined fcc $<100>$ texture for a large range of layer thickness. Oscillation of magnetoresistance with the copper thickness is observed with a period of about $10 \text{ \AA}$. The maximum of magnetoresistance is found for $20.9 \text{ \AA}$ of Cu ($\Delta R/R \approx 6\%$), and the differential magnetoresistance is very high ($\Delta R/RAII = 1.4 \text{ kOe}^{-1}$). Combination of antiferromagnetic coupling and quadratic in-plane anisotropy of this special cristallographic orientation is responsible for this improvement.

1. Introduction

Les empilements multicouches à l'échelle nanométrique alternant un matériau ferromagnétique et un espaceur présentent des potentialités tout à fait intéressantes dans le domaine des capteurs de champ magnétique ou de l'enregistrement magnétique. En effet, des magnétorésistances géantes ont récemment été mesurées à température ambiante dans les systèmes Fe/Cr (1) et Co/Cu (2-4). Le couplage antiferromagnétique des couches ferromagnétiques et la dépendance en spin de la diffusion électronique sont responsables de cet effet spectaculaire (5-6). Dans ces systèmes le couplage antiferromagnétique est relativement fort ($0.15\text{-}0.3 \text{ erg/cm}^2$), ce qui nécessite des champs magnétiques relativement forts (> 1 kOe) pour obtenir la saturation. Les applications envisagées nécessitent toutefois une sensibilité au champ magnétique $\Delta R/RAII$ aussi grande que possible; $\Delta R/R$ est la variation totale de résistance due à l'effet magnétorésistif et ΔI est le champ magnétique nécessaire pour obtenir une variation de résistance $\Delta R/2R$.

Nous présentons une méthode d'élaboration qui permet d'obtenir des empilements Co/Cu cristallisés cfc avec la direction $<100>$ perpendiculaire au substrat (7-8). Ces empilements ont une bonne qualité cristallographique et sont obtenus sur substrats de silicium ce qui présente un grand intérêt technologique (intégration de capteurs de champ magnétique par exemple). Cette méthode consiste à déposer une couche buffer de cuivre sur un substrat de silicium exempt d'oxyde natif et à la recuire sous ultravide pour améliorer la cristallisation. Nous présentons ci-après une étude précise de ce procédé à l'aide de plusieurs méthodes expérimentales aussi bien in-situ comme l'ellipsométrie cinétique ou le RHEED, que ex-situ comme la réflectométrie de rayons X rasants et la diffraction X. Les caractéristiques structurales et les performances magnétorésistives d'empilements Co/Cu sont ensuite présentées en examinant plus particulièrement l'effet de l'épaisseur des couches de cuivre. Celle-ci conditionne en effet l'intensité du couplage entre couches de cobalt et donc la magnétorésistance.

2. Elaboration d'une surface Cu cfc <100> sur silicium.

a) Mécanisme de croissance du buffer de cuivre sur silicium.

Les substrats de silicium utilisés ont un poli électronique sur une face. Leur orientation cristallographique est telle que l'axe <100> est perpendiculaire à cette face. Ils sont désoxydés chimiquement (trempage dans une solution composée de 40% de fluorure d'ammonium et 49% d'acide fluorhydrique) juste avant introduction dans le bati de dépôt. La désoxydation est complète après traitement photothermique sous ultravide (40s sous un système de lampes halogènes). Cette étape est nécessaire pour obtenir une surface de bonne qualité cristallographique comme nous avons pu le vérifier à l'aide de clichés RHEED (présence de batonnets étroits caractéristiques d'une surface monocristalline peu rugueuse). Les couches buffer de cuivre et les empilements multicouches sont déposés à l'aide d'un système de dépôt ultravide par pulvérisation diode rf. Ce système a été spécialement étudié pour fabriquer des miroirs à rayons X avec un très bon contrôle des épaisseurs déposées et une très grande régularité d'empilement (9). Les tensions d'autopolarisation des cibles de cuivre et de cobalt ont été ajustées à des valeurs assez faibles (300V) de façon à avoir des vitesses de dépôt de l'ordre de 0.2 Å/s et 0.8 Å/s respectivement.

Figure 1: Suivi in-situ de la croissance du buffer de cuivre par ellipsométrie cinétique. L'expérience est en accord avec la formation d'une couche interdiffusée d'épaisseur ≈ 70 Å à l'interface silicium/cuivre. La simulation d'une croissance parfaite sans interdiffusion est aussi reportée pour comparaison.

b) Caractérisation de la couche d'interface silicium/cuivre.

Nous avons effectué des mesures de réflectivité de rayons X rasants sur des buffers de cuivre de différentes épaisseurs de façon à confirmer la présence d'une couche interdiffusée à l'interface silicium/cuivre. Cette méthode expérimentale est en effet extrêmement sensible à la présence de ce genre d'imperfection (10). Nous avons même montré précédemment qu'une simulation réaliste à l'aide du modèle développé par W. Bartels (11) permet d'accéder très précisément à l'épaisseur d'interdiffusion ainsi qu'à une valeur moyenne de la rugosité de surface. Les spectres de réflectivité de cinq couches épaisses de cuivre sont reportés sur la figure 2.a. Les simulations incluant une couche d'interdiffusion d_{int} et une couche d'oxyde de surface d_{ox} sont reportées sur la même figure (cf. figure 2.b). Les

Les premières étapes de la croissance du buffer de cuivre ont été suivies in-situ par ellipsométrie comme le montre la figure 1. La trajectoire mesurée ne correspond pas à la croissance d'une couche de cuivre pur. En effet, une telle croissance calculée avec les indices obtenus sur des couches de cuivre épaisses, est en désaccord avec l'observation (cf. 1ère simulation de la figure 1). Les deux trajectoires diffèrent au début du dépôt, ce qui indique une forte réaction du cuivre avec le silicium. La croissance peut être décomposée en trois phases distinctes; d'abord une phase d'interdiffusion modélisée par un gradient linéaire d'indices du silicium pur au cuivre pur sur environ 70 Å; ensuite une croissance homogène d'une couche moins dense que le cuivre pur probablement due à un phénomène d'accroissement de rugosité de la surface dû à la cristallisation; enfin la croissance d'une couche de cuivre pur faiblement rugueuse.

paramètres utilisés pour ses simulations sont reportés dans le tableau I. Dans chaque cas, un simple calcul effectué sans couche d'interface (cf. figure 2.c) montre la pertinence du modèle à trois couches. La couche interdiffusée à une épaisseur voisine de 70 Å sauf pour le buffer le plus mince ou elle est notablement inférieure. L'évolution de la rugosité moyenne d'interface σ_R avec l'épaisseur de cuivre montre d'autre part clairement une augmentation importante pour les fortes épaisseurs.

Figure 2: Caractérisation structurale de couches buffer de cuivre par réflectométrie de rayons X rasants:

- a) Courbes expérimentales mesurées à la raie K- α du cuivre (décalées pour la clarté de la figure).
- b) Simulations incluant une couche d'interface silicium/cuivre et une couche d'oxyde (paramètres résumés dans la table I).
- c) Calcul sans couche d'interface silicium/cuivre.

échantillon	temps de dépôt	réflectométrie de rayons X rasants				Diffraction de rayons X			
		t_{Cu} (s)	d_{int} (Å)	d_{Cu} (Å)	d_{ox} (Å)	σ_R (Å)	θ_B (°)	d_{200} (Å)	I_{200} (u.a.)
1	100		34	39	49	4.5	/	/	0
2	300		60	215	60	4.0	25.315	1.8008	1.1
3	600		70	520	27	5.5	25.295	1.8021	7.9
4	1000		75	855	17.5	9.3	25.290	1.8024	90
5	1500		70	1390	21	> 12	25.275	1.8034	259

Tableau I: Principales caractéristiques des couches buffer de cuivre mesurées par réflectométrie de rayons X rasants et diffractométrie de rayons X. t_{Cu} est le temps de dépôt du buffer. d_{int} , d_{Cu} , d_{ox} et σ_R sont respectivement les épaisseurs de couches d'interface, de cuivre et d'oxyde et la rugosité moyenne d'interface. θ_B est la position angulaire du pic de Bragg csc $\langle 200 \rangle$ et d_{200} la distance interplan correspondante. d_i et I_{200} sont respectivement la taille moyenne des cristallites et l'intensité de la contribution $\langle 200 \rangle$.

c) Cristallisation du buffer de cuivre sur silicium.

Les mêmes buffers de cuivre d'épaisseur variable ont été analysés par diffraction de rayons X. Un seul pic de diffraction de Bragg correspondant aux plans cfc $\langle 200 \rangle$ du cuivre est détecté aux alentours de $\theta = 25.3^\circ$ pour tous les échantillons à l'exception du plus mince. Les positions exactes de ces pics de Bragg θ_B , leur intensité I_{200} et la taille moyenne des cristallites perpendiculairement à la surface (200) (évaluée par la formule de Debye-Scherrer), sont résumés dans la table I. La légère augmentation de d_{200} avec l'épaisseur traduit une relaxation de la structure du cuivre. Les buffers sont fortement texturés comme le montre l'augmentation rapide de l'intensité I_{200} des pics de Bragg avec l'épaisseur. Ils n'en restent pas moins constitués de cristallites dont la taille d , ne s'étend pas sur toute l'épaisseur de la couche (3 à 7 fois plus faible que d_{Cu}) (cf. table I).

d) Relation épitaxiale du buffer de cuivre avec le silicium.

Figure 3: Clichés de diffraction électronique d'un buffer de cuivre déposé sur silicium $\langle 100 \rangle$ (échantillon 2 avec un temps de dépôt de 300s de la table I). Les clichés sont pris sous ultravide juste après dépôt et après recuit photothermique durant 8s et 16s.

- A: suivant l'azimut $\langle 011 \rangle$ du silicium.
- B: suivant l'azimut $\langle 001 \rangle$ du silicium.

Nous avons donc la relation épitaxiale suivante entre le substrat de silicium et la couche buffer de cuivre:

$$Si\ BZ.\ (100)\ \langle 011 \rangle \ //\ Cu\ cfc.\ (100)\ \langle 001 \rangle$$

Cette configuration implique un désaccord de maille théorique relativement faible de l'ordre de 5.9%. Elle est en accord avec la structure de couches de cuivre déposées par évaporation sur le même type de substrat (12).

e) Optimisation du buffer de cuivre pour une application magnétorésistive.

Afin de réaliser des empilements multicouches cfc $\langle 100 \rangle$ pour application de type magnétorésistive, nous avons choisi l'épaisseur de cuivre minimale nécessaire pour obtenir un buffer bien cristallisé (300s de temps de dépôt, cf. table I), ceci afin de minimiser l'effet de shunt de résistance inhérent à la présence d'un buffer métallique. Nous avons d'autre part effectué des recuits photothermiques sous ultravide de durée variable (jusqu'à 16s) de ce même buffer de cuivre afin d'améliorer encore sa qualité cristalline.

Comme le montre la figure 3.a, les clichés RHEED obtenus après 300s de dépôt de cuivre suivant deux azimuts situés à 45° l'un de l'autre et repérés par rapport à ceux du silicium, présentent des bâtonnets bien définis caractéristiques d'une surface texturée et peu rugueuse. De plus, l'espacement entre bâtonnets est plus grand suivant l'azimut parallèle aux axes $\langle 011 \rangle$ du silicium (cf. cliché A de la figure 3.a), que suivant l'azimut parallèle aux axes $\langle 001 \rangle$ (cf. cliché B de la figure 3.a). Ceci est contraire aux clichés RHEED d'une surface de silicium désoxydé, et implique une rotation du réseau du cuivre de 45° autour de sa normale de façon à aligner son axe cristallographique $\langle 001 \rangle$ avec l'axe $\langle 011 \rangle$ du silicium.

L'étude structurale effectuée avec les mêmes méthodes que précédemment nous a permis de déduire les conclusions suivantes:

- Le recuit s'accompagne d'une augmentation progressive du pic de diffraction de Bragg $\langle 200 \rangle$ sans que ceci se traduise par une augmentation de la taille des cristallites.
- D'autre part, la couche d'interdiffusion silicium/cuivre voit sa composition devenir d'autant plus homogène que le temps de recuit est long.

La qualité cristallographique semble donc s'améliorer avec le recuit photothermique. La diffraction électronique permet toutefois de détecter un optimum après 8s de recuit comme le montre la figure 3. En effet, le cliché de RHEED montre des batonnets plus fins après ce traitement selon les deux azimuts d'observation. On note toutefois l'apparition d'anneaux caractéristiques d'une structure tridimensionnelle désorientée. Ces anneaux sont seuls présents après un recuit photothermique de 16s comme le montre la figure 3. Le traitement favorise donc une meilleure orientation des cristaux cfc de cuivre perpendiculairement au silicium, mais leur anisotropie planaire a tendance à être gommée par le recuit. Nous avons choisi ce qui apparaît être le meilleur compromis (8s de recuit) pour déposer les empilements multicouches.

3. Elaboration et caractérisation de multicouches Co/Cu cfc $\langle 100 \rangle$.

a) Structure cristalline des empilements.

Figure 4: Spectres de diffraction d'empilements Co/Cu déposés sur buffer de cuivre cfc $\langle 100 \rangle$. L'épaisseur de cobalt est fixe ($\approx 12,5$ Å), et l'épaisseur de cuivre est variable. Chaque empilement inclue 30 périodes.

Plusieurs empilements multicouches Co/Cu à structure variable ont été déposés sur le type de buffer cfc $\langle 100 \rangle$ décrit précédemment. Dans tous les cas, et quelle que soit l'épaisseur des couches ou le nombre de périodes, la structure cristalline est toujours cfc $\langle 100 \rangle$. Des exemples de spectres de diffraction mesurés sur une série d'échantillons à épaisseur de cuivre variable sont reportés sur la figure 4. Le pic de diffraction de Bragg $\langle 200 \rangle$ de la structure cfc du cuivre ou du cobalt est très bien défini de même que les satellites de Bragg correspondant à la structure périodique (jusqu'à quatre ordres de Bragg pour les épaisseurs de cuivre les plus grandes, cf. figure 4). La simulation de ces diagrammes est en accord avec un modèle sans interdiffusion incluant simplement une taille de cristallites finis perpendiculairement au plan des couches (≈ 200 Å) (8). Ceci démontre la très bonne qualité cristalline de ces empilements en particulier au niveau des interfaces. Nous avons même pu mettre en évidence l'anisotropie cristalline dans le plan des couches de façon microscopique à l'aide de résonance magnétique nucléaire (13).

b) Oscillations de magnétorésistance.

La magnétorésistance $\Delta R/R$ de la série d'échantillons analysés précédemment par diffractométrie de rayons X a été mesurée à température ambiante avec le champ magnétique dans le plan des couches.

On observe clairement des oscillations de magnétorésistance avec l'épaisseur de cuivre comme cela a déjà été constaté sur des empilements cfc $\langle 111 \rangle$ (2-3). La période des oscillations est en accord avec des études théoriques récemment publiées (14-15), si l'on admet que la rugosité d'interface ($\approx 6 \text{ \AA}$) est trop importante pour observer les plus faibles périodes attendues. Le maximum de magnétorésistance mesuré pour $d_{\text{Cu}} \approx 20.9 \text{ \AA}$, est environ quatre fois plus faible que les meilleurs résultats constatés sur des empilements Co/Cu cfc $\langle 111 \rangle$ (3). Cette réduction peut être due soit à la structure cfc $\langle 100 \rangle$, soit aux conditions d'élaboration différentes.

Figure 5: Magnétorésistance d'empilements Co/Cu cfc $\langle 100 \rangle$ mesurés à température ambiante dans le plan des couches. L'épaisseur de cobalt est fixe ($\approx 12.5 \text{ \AA}$) et l'épaisseur de cuivre est variable. On détecte clairement des oscillations avec une période de l'ordre de $10 \text{ \AA}$.

c) Anisotropie de magnétorésistance.

Figure 6: Magnétorésistance d'un empilement Co $12.5 \text{ \AA}$ /Cu $20.9 \text{ \AA}$ mesurée à température ambiante. Le champ magnétique est appliqué soit selon l'axe facile $\langle 011 \rangle$ (a), soit selon l'axe difficile $\langle 010 \rangle$ (b) des plans de cobalt.

Les courbes de magnétorésistance de tous les échantillons présentant un maximum de magnétorésistance et donc un couplage antiferromagnétique important entre couches de cobalt, présentent aussi une

anisotropie marquée des propriétés magnétorésistives dans le plan des couches (cf. figure 6). Quand $\vec{H}$ est appliqué suivant l'axe d'aimantation difficile $\langle 010 \rangle$ des plans de cobalt, le champ de saturation est relativement élevé (≈ 1 kOe). Par contre si $\vec{H}$ est appliqué suivant l'axe d'aimantation facile $\langle 011 \rangle$ du cobalt les champs de saturation deviennent extrêmement faibles (< 50 Oe), et la sensibilité au champ est un ordre de grandeur supérieure à celle constatée sur des empilements Co/Cu cfc $\langle 111 \rangle$ (3).

4. Conclusion.

Des multicouches Co/Cu cfc $\langle 100 \rangle$ de bonne qualité cristallographique ont été préparées par pulvérisation diode rf sur des substrats de silicium $\langle 100 \rangle$. Cette orientation spécifique a été obtenue pour une large gamme d'épaisseur de cuivre (10-60 Å). La couche de siliciure à l'interface Si-Cu et la qualité cristalline des multicouches dépendent radicalement du traitement photothermique appliqué au silicium et au cuivre. Pour 8s de recuit du cuivre les plans $\langle 100 \rangle$ du cuivre et du cobalt sont fortement texturés dans les trois dimensions. La magnétorésistance présente une anisotropie marquée dans le plan des couches. Son amplitude oscille avec l'épaisseur de cuivre avec une périodicité de l'ordre de 10 Å. Le maximum le plus important a été obtenu pour 20.9 Å de Cu ($\Delta R/R \approx 6\%$). D'autre part, quand le champ magnétique appliqué est parallèle aux axes d'aimantation facile du cobalt, la sensibilité est fortement augmentée. Nous avons pu ainsi mesurer des valeurs de $\Delta R/R \Delta H$ de l'ordre de 1.4 kOe^{-1} , plus d'un ordre de grandeur supérieures à celles mesurées sur des empilement Co/Cu cfc $\langle 111 \rangle$.

Les auteurs remercient Mr. P. Kaikati pour son support technique efficace sur le système de dépôt de multicouches.

Références.

1. "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices", M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazlas, Phys. Rev. Lett., 61, 2472 (1988)
2. "Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers", D.H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P.A. Schroeder, W.P. Pratt, Jr. Laloce, S. Lequien, J. Magn. Mat., 94, L1 (1991)
3. "Giant magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers", S.S.P. Parkin, Z.G. Li, D.J. Smith, Appl. Phys. Lett., 58, 2710 (1991)
4. "Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers", S.S.P. Parkin, R. Bahdra, K.P. Roche, Phys. Rev. Lett., 66, 2152 (1991)
5. "Magnetic and transport properties of Fe/Cr superlattices", A. Barthélémy, A. Fert, M.N. Baibich, S. Hadjoudji, F. Petroff, P. Etienne, S. Lequien, F. Nguyen Van Dau, G. Creuzet, J. Appl. Phys., 67, 5908 (1990)
6. "Very large magnetoresistance effect induced by antiparallel magnetization in two ultrathin cobalt layers", C. Dupas, P. Beauvillain, C. Chappert, J.P. Renard, F. Trigu, P. Veillet, E. Velu, D. Renard, J. Appl. Phys., 67, 5680 (1990)
7. "Enhanced differential magnetoresistance of Cu/Co (100) multilayers", F. Giron, P. Boher, Ph. Houdy, F. Pierre, P. Beauvillain, C. Chappert, K. Le Dang, P. Veillet, J. of Magnetism and Magnetic Materials, 104, 1887 (1992)
8. "Anisotropic differential magnetoresistance of Cu/Co (100) multilayers", F. Giron, P. Boher, Ph. Houdy, F. Pierre, P. Beauvillain, C. Chappert, K. Le Dang, P. Veillet, A paraître dans J. Appl. Phys. (1992)
9. "Performances of C-W multilayers as soft X-ray optics: high reflectivity in the range $2\theta = 60$ to 90° ", Ph. Houdy, V. Bodart, C. Hily, P. Ruterana, L. Névoit, M. Arbaoui, N. Alchayane, R. Barchewitz, SPIE, 733, 389 (1986)
10. "Grazing X-ray reflection analysis of nanometric scale structure", P. Boher, Ph. Houdy, C. Schiller, J. of Appl. Phys., 68, 6133 (1990)
11. "X-ray diffraction of multilayers and superlattices", W. Bartels, J. Hornstra, D. Lobeck, Acta Cryst., A42, 539 (1986)
12. "Epitaxy of (100) Cu on (100) Si by evaporation near room temperature: in-plane epitaxial relation and channeling analysis", C. Chang, J. Liu, J. Angilello, Appl. Phys. Lett., 57, 2239 (1990)
13. "Microscopic evidence for pseudo-epitaxy in fcc (100) Cu/Co multilayers", F. Giron, P. Boher, K. Le Dang, P. Veillet, soumis (1992)
14. "Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a non-magnetic metal spacer", P. Bruno, C. Chappert, Phys. Rev. Lett., 67, 1602 (1991)
15. "The period of oscillatory exchange interactions in Co/Cu and Fe/Cu systems", R. Cochoorn, soumis à Phys. Rev. B (1992)
16. "Growth and structure of fcc (100) Fe/Cu multilayers deposited on silicon", F. Giron, P. Boher, soumis à Thin Solid Films (1992)