

## 교환 결합 상태가 다른 $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}]$ 다층 박막에서 Co 계면 삽입이 자기적 특성에 미치는 영향

이정주\* · 최상준\* · 홍재화\*\* · 권순주\*

\* 포항공과대학교 재료금속공학과

\*\* 산업과학기술 연구소 제충연구팀

포항시 효자동 산 31, 790-784

(1998년 3월 4일 받음, 1998년 4월 5일 최종수정본 받음)

e-beam evaporator로  $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}]$  다층박막을 증착하여 자성층 사이의 교환 결합 상태에 따라 Co를  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$  계면에 삽입, 자기 저항비와 자화 곡선의 변화를 연구하였다. 강자성 결합 및 비결합에서는, 계면에 Co를 삽입하게 되면, 자기 저항 값이 증가하지만 반강자성 결합에서는 자기 저항 값이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 원인은 계면에 삽입되는 Co가 계면 산란을 증가시키는 것 뿐만 아니라 자성층 간의 교환 결합 상태를 변화시키기 때문인 것으로 판단된다. 아울러 계면에 삽입된 Co는 박막의 다층 구조를 300 °C 이상까지 유지시키며 이는 Co가 효과적인 확산 장애물(diffusion barrier) 역할을 하기 때문으로 판단된다.

### I. 서 론

거대 자기 저항은 1988년 Baibich 등에 의해 Fe/Cr 다층 박막 [1]에서 발견된 이후로 많은 연구자들에 의해 학문적인 관심이 지속되어 왔다. 특히 계면에서의 산란은 거대 자기 저항을 나타내는 가장 중요한 요소이므로 이에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 1991년 P. Baumgart와 A. Gurney 등은 Fe/Cr 다층박막 계면에 제3의 물질을 삽입하여 계면에서의 산란상태가 자성층의  $\alpha$  ( $\rho \downarrow / \rho \uparrow$ ) 값과 연관성이 있음을 밝혔다 [2]. 1993년 S. S. P. Parkin은  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$  계면에 Co를 삽입하면 삽입 전보다 자기 저항비가 2배 이상 증가되며 이러한 원인이 Co가 계면에서의 산란을 크게 하기 때문이라고 보고하였다 [3]. H. Sakakima 등은  $\text{CoMnB}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{CoO}$  스펀 벨브 구조에서  $\text{CoMnB}$ 와 Cu 사이에 Co 또는 Fe를 삽입하여 삽입전에 비해 3배 이상의 큰 자기 저항비를 얻었다 [4]. 그러나 T. Shinjo 등 [5]은 비결합 구조  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$  계면에 Co를 1 Å 삽입하면 자기 저항비 값이 약간 증가한다고 보고하였다. 이상의 보고들을 종합해보면, 강자성 물질 Co 삽입은 계면에서의 산란 상태를 증가시키나 자기 저항비의 증가에는 차이를 보이고 있다. 본 연구에서는 다양한 교환 결합 상태를 갖고 있는 다층 박막들에 있어 Co의 계면 삽입이 자기 저항 곡선 및 자화 곡선에 어떠한 영향을 미치는지 연구하였다. 이러한 연구는 계면 삽입이 보편적으로 서로 다른 교환 결합 상태를

가지고 있는 계에 적용가능한지 파악함을 목적으로 한다. 특히 자기 저항비는 계면에서의 산란 과정보다는 교환 결합 상태와도 밀접한 관계가 있으므로 서로 다른 교환 결합 상태에서의 계면 삽입 효과는 큰 중요성을 지니고 있다고 생각된다. 본 연구에서는 같은 구조에서 서로 다른 교환 결합 상태를 얻기 위하여  $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}]$  다층 박막에 Cu층 두께를 변화시켜 각각 강자성 결합(ferromagnetic coupling), 비결합(non-coupling), 반 강자성 결합(antiferromagnetic coupling) 상태를 얻어 계면 삽입의 효과를 연구하였다.

### II. 실험 방법

본 실험에서 제조된 시료의 개략적인 구조는 Fig. 1과 같다. 증착용 기판은 p-type Si (100) 기판 위에 기저 층(buffer layer)과 보호 층(capping layer)을 각각 Cu 50 Å으로, 자성 층인  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (F1)와 Co (F2)는 25 Å의 두께로 유지하였으며 비 자성층인 Cu층의 두께는 교환 결합 상태에 따라 25 Å, 27 Å, 47 Å으로 변화시켰다.  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 와 Cu 층에 삽입되는 Co층은 미세한 두께 조절이 필요시 되므로 0.1 Å/s 이하의 증착 속도를 유지하여 두께를 1 Å, 3 Å, 5 Å으로 변화하여 삽입하였다.

본 실험에서는 2대의 e-beam evaporator (6 KW, 3 KW)와 1대의 thermal evaporator가 설치되어있는 leybold 560 UV 장치를 이용하여 시편을 제조하였다.

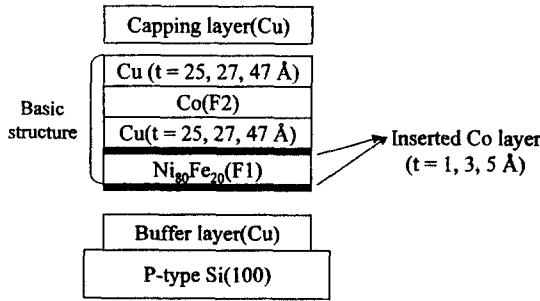


Fig. 1. Schematic picture of  $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/(\text{inserted Co})/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}]$  multilayers.

증착 중의 진공 도는  $3.7 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-7}$  Torr 이며 Cu,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , Co의 증착 속도는 각각  $0.2 \sim 0.3 \text{ \AA}/\text{s}$ ,  $0.1 \text{ \AA}/\text{s}$ ,  $0.2 \sim 0.3 \text{ \AA}/\text{s}$  로 유지하였다. 자기 저항 측정 은 4단자 극점법 (conventional 4 point probe)으로, 자화 곡선은 VSM (vibrating sample magnetometer) 을 사용하였다. 시료의 표면 형상은 AFM (atomic force microscopy) 으로 측정하였으며, 열처리 는 시료를 quartz 안에 삽입 후 quartz 안의 진공도를  $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-6}$  Torr 를 유지하면서  $250 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$  의 온도에서 5시간 열처리를 시킨 후 자기 저항을 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 3.1 Cu층 두께에 따른 교환 결합

$[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}]$  다층 박막에서 Cu층의 두께가 비교적 얇을 경우, 자기 저항값은 두 자성층의 교환 결합에 의하여 나타난다. 그러나 Cu층 두께가 비교적 두꺼울 경우에는  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 와 Co의 보자력의 차이로 인한 자 자기 모멘트의 상대적 배열 상태 변화에 의하여 자기 저항값이 나타난다 [6].

Fig. 2는 Cu 25 Å에서의 자화 곡선 및 자기 저항 곡선을 나타낸다. Cu 25 Å의 두께에 의한 자기 저항비는 상온에서 2.5%의 값을, 잔류자화 값은 0.6을 나타낸다. 두 자성층은 반 강자성 배열을 하고 있으나,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 와 Co는 각각 자기 모멘트 값이 다르므로 이 차이에 의해 잔류자화가 나타나는 것이다. 두 자성층의 교환 결합상태는 Cu층의 두께에 따라 주기적인 결합 관계를 가지며 본 실험에서는 Cu 25 Å 이후에는 다시 강자성 결합에 의한 평행한 자화 배열을 나타내어 자기 저항 비는 0.5%와 잔류자화 값은 0.98을 보였다.

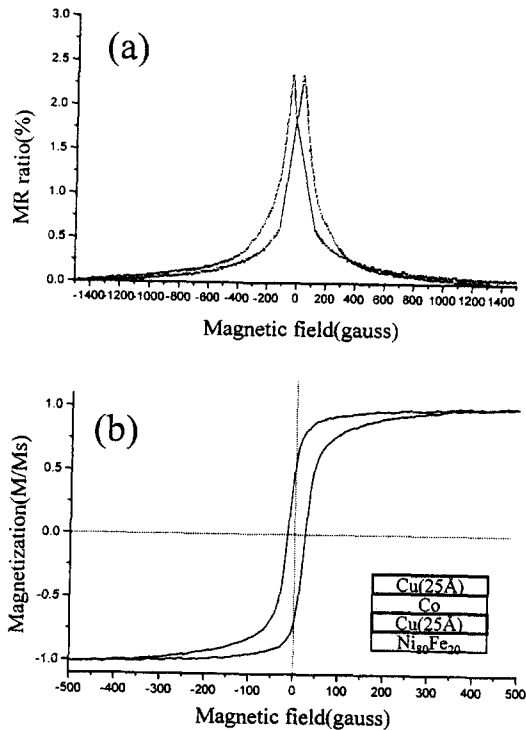


Fig. 2. (a) MR curve and (b) Magnetization curve in  $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20} (25 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})/\text{Co}(25 \text{ \AA})/\text{Cu}(25 \text{ \AA})]_{10}$  multilayers, which indicates antiferromagnetically coupled state.

Fig. 3은 Cu층의 두께가 47 Å에서 나타나는 비 결합 상태를 보여준다. 자화곡선에서는 두 자성층이 서로 다른 자장에 의해 반전됨을 보여준다.  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 는 대략 0~50 Oe에서 자화 반전되며 Co는 그 이상의 자장에 의해 반전되어 진다. 비 결합 상태에 의해 나타나는 자기 저항 비는 상온에서 4.5%, 67.5 K에서는 14.5%의 값을 나타냈다.

#### 3.2 Co 계면 삽입이 계면조도에 미치는 영향

Fig. 4는  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$  계면에 삽입된 Co의 두께에 따라 시료 표면의 거칠기를 구한 것이다. 전체적으로 시료의 표면은 상당한 평탄성을 가지고 있으며 (전체 두께의 1% 내외) 계면에 삽입된 Co의 두께가 3 Å까지는 거칠기의 변화가 미소하나 5 Å에서는 급격하게 증가되었다.

동일한 경향성이 Fig. 5의 저각 XRD에서도 보여준다. 계면 삽입된 Co의 두께가 1 Å에서는 삽입 전의 시료와 큰 차이가 없으나 5 Å에서는 위성 피크의 반가폭

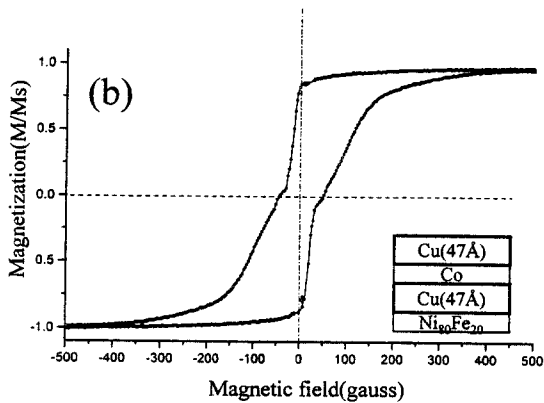
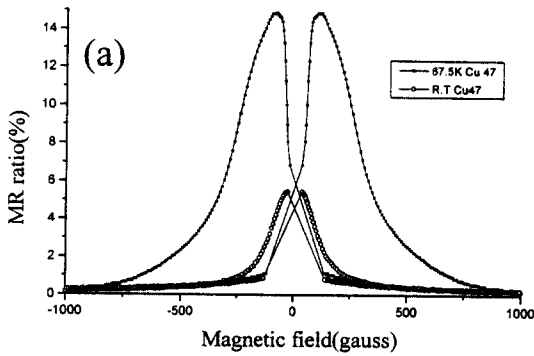


Fig. 3. (a) MR curve and (b) Magnetization curve in  $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20} (25 \text{ \AA}) / \text{Cu} (47 \text{ \AA}) / \text{Co} (25 \text{ \AA}) / \text{Cu} (47 \text{ \AA})]_{10}$  multilayers, which indicates non-coupled state.

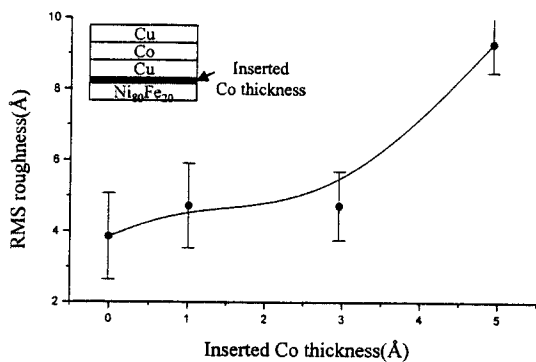


Fig. 4. Variation of RMS roughness with the function of inserted Co thickness in  $[\text{Co} (t \text{ \AA}) / \text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20} (25 \text{ \AA}) / \text{Co} (t \text{ \AA}) / \text{Cu} (27 \text{ \AA}) / \text{Co} (25 \text{ \AA}) / \text{Cu} (27 \text{ \AA})]_5$  multilayers.

(half width)이 증가하고 pendellosung peak의 강도도 감소되었다. 이러한 결과는 임계값(본 실험에서는 5 Å)

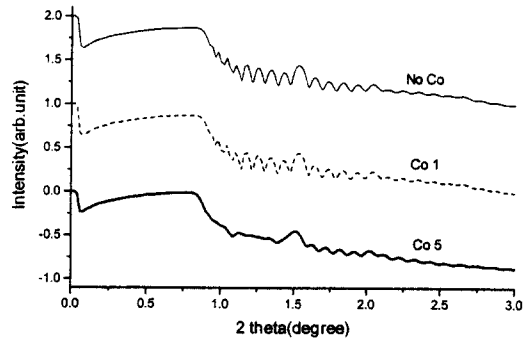


Fig. 5. Low angle XRD profile with function of inserted Co thickness  $[\text{Co} (t \text{ \AA}) / \text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20} (25 \text{ \AA}) / \text{Co} (t \text{ \AA}) / \text{Cu} (27 \text{ \AA}) / \text{Co} (25 \text{ \AA}) / \text{Cu} (27 \text{ \AA})]_5$  multilayers.

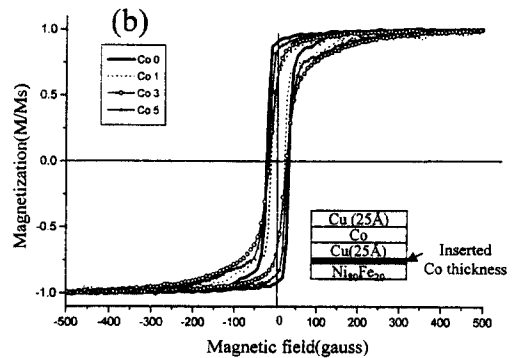
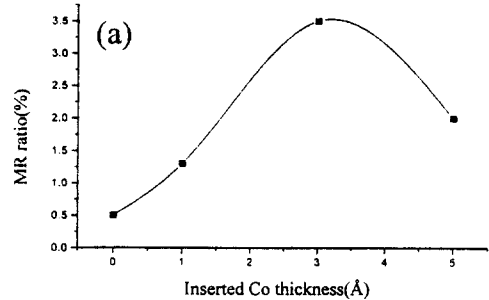


Fig. 6. (a) MR ratio and (b) Magnetization curve change with the ferromagnetically coupled thickness of Co layer inserted in  $[\text{Co} (t \text{ \AA}) / \text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20} (25 \text{ \AA}) / \text{Co} (t \text{ \AA}) / \text{Cu} (27 \text{ \AA}) / \text{Co} (25 \text{ \AA}) / \text{Cu} (27 \text{ \AA})]_{10}$  multilayers.

이상의 Co 두께는 다층박막 구조에 저해되는 효과를 주는 것으로 판단된다.

### 3.3 Co 계면 삽입이 자기적 특성에 미치는 영향

Fig. 6은 초기 강자성 결합(Cu = 27 Å)에서 계면 삽

입 효과에 의한 자기 저항비와 자화 곡선을 보여준다. Co가 계면에 삽입되기 전에는 강자성 결합으로 인하여 자기 저항비는 0.5%의 낮은 자기 저항비를 나타내지만 삽입된 Co의 두께가 증가할수록 자기 저항 비는 급격히 증가한다. 최대 자기 저항비는 3 Å에서 3.5%로 나타났으며, 5 Å에서는 다시 자기 저항비가 감소하였다. Fig. 5(b)의 자화 곡선은 Co 삽입에 따른 교환 결합 상태의 변화를 암시하고 있다. 즉, Co 삽입 전에는 자성층간의 교환 결합 상태는 강자성 결합이었으나 계면에 삽입되는 Co가 3 Å이면 교환 결합 상태는 강자성 결합이 약화되어 잔류 자화값이 감소된다. 그러나 삽입된 Co의 두께가 5 Å인 경우에는 다시 강자성 결합 상태가 강화되어 잔류자화가 증가된다.

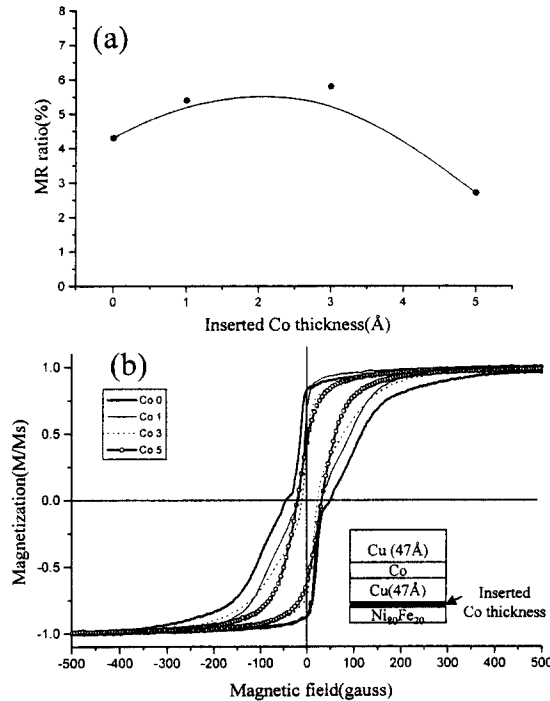


Fig. 7. (a) MR ratio and (b) Magnetization curve change with the non coupled thickness of Co layer inserted in  $[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20} (25 \text{ \AA})/\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(47 \text{ \AA})/\text{Co}(25 \text{ \AA})/\text{Cu}(47 \text{ \AA})]_{10}$  multilayers.

Fig. 7은 Cu층의 두께가 47 Å으로 비결합 상태의 다층 박막에 Co계면 삽입 효과를 보여준다. 강자성 결합 상태와는 달리 자기 저항비는 3 Å까지 서서히 증가하여 최대 자기 저항비는 6%를 얻었다. 자화곡선(Fig. 6 (b))

에서는 삽입된 Co의 두께가 3 Å까지는 두 자성층이 독립적으로 서로 다른 자장에서 반전되어지나 5 Å에서는 두 자성층이 독립적이지 못하여, 결합 상태를 지니고 있음을 보였다. 결과적으로 계면 삽입된 Co의 두께 1, 3 Å에서도 두 자성층의 반전이 이루어지나 5 Å 이상에서는 두 자성층이 결합에 의해 효과적인 자화 반전이 이루어지지 않아 자기 저항값이 감소되었다고 판단된다.

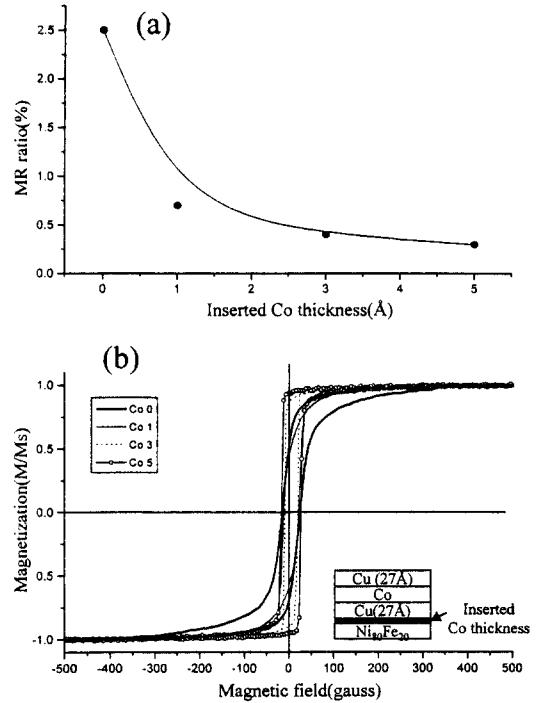


Fig. 8. (a) MR ratio and (b) Magnetization curve change with the antiferromagnetic coupling thickness of Co layer inserted in  $[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20} (25 \text{ \AA})/\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(47 \text{ \AA})/\text{Co}(25 \text{ \AA})/\text{Cu}(47 \text{ \AA})]_{10}$  multilayers.

Fig. 8은 Cu층의 두께가 25 Å인 반강자성 결합 상태의 다층박막에 대한 Co의 계면 삽입 효과를 보여준다. 자기 저항 비는 계면에 삽입되는 Co의 양이 증가할수록 급격하게 감소했다. 한편, 자화 곡선에는 Co 삽입전 반강자성 결합의 경향이 나타나고 있으나, Co를 삽입하면 점차 강자성 결합의 특성이 우세하게 나타나고 있다.

이로 인하여 자기 저항 값은 급격히 감소한 것으로 판단된다. 이상의 결과를 종합해 보면,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$  계면에 자기 모멘트가 큰 Co 삽입은 계면 산란을 단순히 증가

시킨다는 보고와는 달리, 계면 산란 증가 외에도 교환 결합 상태가 변화하기 때문에 자기 저항비가 증가 또는 감소하는 것으로 판단된다. 특히 강자성 결합과 반강자성 결합에서는 미소한 두께의 Co 양으로 교환 결합 상태가 급격히 변화하여 자기 저항 비에 영향을 주지만, 비결합에서는 변화가 완만한 것으로 나타났다. 이러한 원인은 비결합 두께에서의 자기 저항비는 Co와 Co/NiFe/Co의 보자력 차이에 의존하여 삽입된 Co의 두께가 어느 정도의 두께에서도 자화 반전이 유지되어 완만한 자기 저항비의 변화를 보여준다. 그러나 반강자성 결합 및 강자성 결합의 두께에서는 주기적 결합 두께 (oscillation length)에 의존하므로 급격한 자기 저항비의 변화 뿐만 아니라 미소한 두께에 의하여 결정되는 것으로 판단된다.

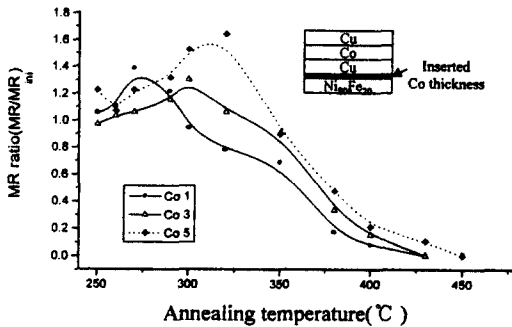


Fig. 9. Change of MR ratio with annealing for 5 hours at various temperature, the peak of relative MR ratio ( $\text{MR}/\text{MR}_{\text{ini}}$ ) appears at higher annealing temperature (up to 320 °C) with thicker Co inserted layer which reflects the increase of thermal stability.

### 3.4 Co 계면 삽입에 따른 다층 박막의 열적 안정성

Fig. 9는 열처리 온도에 따른 자기 저항비를 초기값으로 나누어 표시한 것이다. 자기 저항 재료는 250 °C 이상의 열적 안정성을 가져야 하지만 대부분의  $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}]$  다층 박막은 250 °C 이상의 열처리에 의해 자기 저항 특성이 감소되어 진다 [7, 8]. 그러나  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$  계면에 Co를 삽입한 시료는 300 °C 이상의 열처리를 한 경우에도 자기 저항 특성을 유지하며, 삽입된 Co의 두께가 증가할수록 열적 안정성이 증가하였다. 이러한 원인은 Ni-Cu와 Co-Cu 상태도 [9]로 설명되어질 수 있으며, 상태도에 의하면 Ni과 Cu는 서로 잘 섞이는 물질이나 Co와 Cu는 잘 섞이지 않음을 알 수 있다. Cu 원자가  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  층으로 확산하게 되면 계면 산란을 감

소시키고 자성층을 상자성 (paramagnetic) 물질로 변화시켜 자기 저항 특성이 감소된다. 계면에 삽입된 미소한 두께의 Co는 Cu와 서로 잘 섞이지 않으려는 특성으로 인하여 Cu의 확산을 방지하여 300 °C 이상의 온도에서도 자기 저항 특성을 유지함이 분명하다.

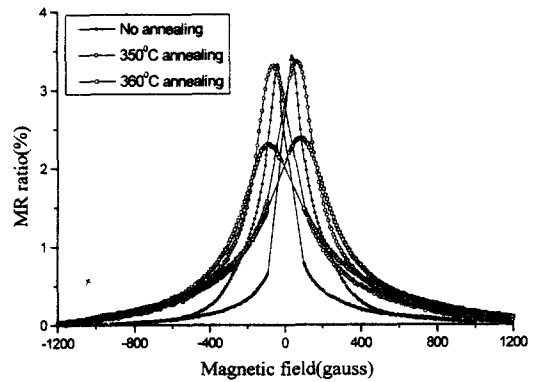


Fig. 10. Change of MR curve with annealing for 5 hours at 350 °C, 360 °C in  $[\text{Co}(3 \text{ \AA})/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(25 \text{ \AA})/\text{Co}(3 \text{ \AA})/\text{Cu}(27 \text{ \AA})/\text{Co}(25 \text{ \AA})/\text{Cu}(27 \text{ \AA})]_{10}$  multilayers.

Fig. 10은 350 °C 이상의 고온에서 5 시간 열처리한  $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(25 \text{ \AA})/\text{Co}(3 \text{ \AA})/\text{Cu}(27 \text{ \AA})/\text{Co}(25 \text{ \AA})/\text{Cu}(27 \text{ \AA})]_{10}$  다층 박막의 자기 저항 곡선을 보여 주고 있다. 그림으로부터 열처리 온도가 증가함에 따라 자기 저항 특성은 감소하고, 포화자장은 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 350 °C 이상 온도에서 열처리한 경우, Co가  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  층으로 확산하여 포화자장이 상대적으로 높은 Co-Ni-Fe 강자성 물질을 형성하여 자기 저항비가 감소되는 것으로 판단된다.

## IV. 결 론

교환 결합 상태가 다른  $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}]$  다층 박막에  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$  계면 사이에 Co층 계면 삽입 효과는 다음과 같다.

1.  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$  계면에 Co가 삽입되면 단순히 계면 산란의 증가로 자기 저항이 증가된다고 보고 되었으나, 본 연구 결과에 의하면 초기에 강자성 결합을 하는 다층 박막에서는 자기 저항비가 0.5%에서 3.5%로, 자기 결합이 없는 시료의 경우 4.5%에서 6%로 증가하고 반강자성 결합을 하는 시료의 경우 2.5%에서 0.4

%로 감소함을 관찰하였다. 이는 기존의 보고와는 달리 삽입된 Co는 계면에서의 산란 뿐만 아니라 자성층 간의 교환 결합 상태도 변화 시키기 때문으로 판단된다.

2. Co 계면 삽입에 의해 박막의 열적 안정성은 300 °C 이상까지 유지되며 계면에 삽입되는 Co의 양이 많을수록 그 온도도 높아진다. 즉 Co는 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>와 Cu 계면에서 효과적인 확산 방지 역할을 하여 [Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Cu/Co/Cu] 다층박막에 열에 대한 구조적 안정성을 향상 시키기 때문으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재 학술 연구 조성비에 의해 연구 되었음에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

[ 1 ] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).

[ 2 ] P. Baumgart, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, T. Nguyen, B. Dieny, and V. S. Sperious, J. Appl. Phys. **69**, 4792 (1991), J. Appl. Phys. **70**, 5867 (1991).

[ 3 ] S. S. P. Parkin, Phys. Rev. Lett. **71**, 1641 (1993).

[ 4 ] H. Yamamoto, Y. Motomura, T. Anno, and T. Shinjo, J. Magn. Magn. Mater. **126**, 437 (1993).

[ 5 ] H. Sakakima, M. Satomi, Y. Irie, and Y. Kawawake, J. Magn. Magn. Mater. **165**, 108 (1997).

[ 6 ] T. Valet, J. C. Jacquet, P. Galtier, and J. M. Coutellier, Appl. Phys. Lett. **61**, 3187 (1992).

[ 7 ] B. Dieny, J. Magn. Magn. Mater. **136**, 335 (1994).

[ 8 ] 이정주 unpublished work.

[ 9 ] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker eds., Binary alloy phase diagram, American Society for Metals (1986), p 760, p 942.

## The Variation of Magnetoresistance Ratio and Magnetization Curve by Insertion Co Layer in the $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}]$ Multilayers

J. J. Lee\*, J. S. Choi\*, J. H. Hong\*\* and S. J. Kwon\*

\* *Dept. Materials Sci. and Metallurgical Eng.,*

*Pohang University of Science and Technology*

\*\* *Research of institute of science and technology*

*San 31, Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea*

(Received 4 March 1998, in final form 5 April 1998)

The  $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}]$  multilayers were grown by evaporation technique, and according to magnetic exchange coupling relation, magnetoresistance ratio and magnetization curve were studied by Co inserting  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$  interface. Insertion of Co layer to the antiferromagnetically coupled system, i. e.  $t_{\text{Cu}}=25 \text{ \AA}$ , decrease the MR ratio contrary to previous reports. However the insertion to the ferromagnetically coupled ( $t_{\text{Cu}}=27 \text{ \AA}$ ) and the non-coupled ( $t_{\text{Cu}}=47 \text{ \AA}$ ) systems increase the ratio to 3.5 % and 6 % respectively. The results imply that the insertion change the magnetic exchange coupling state as well as the spin dependent scattering of conduction electrons. Besides, insertion of Co layer between Cu and  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  layer enhances thermal stability to the 300 °C, which indicates that insertion of Co has a role of the effective diffusion barrier.