

## 摘 要

目前传统的水平磁记录技术已经达到了技术上的物理极限, 为了提供更大容量的信息存储系统来继续助推信息化社会的发展, 人们把主要希望寄托在了垂直磁记录技术之上。本论文研究了可用于超高密度垂直磁记录介质的 NdFeB 薄膜。由于四方  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的高单轴磁晶各向异性能( $10^7 \text{erg/cm}^3$ ), 可以允许把晶粒尺寸降低到几个纳米左右, 同时保持足够的热稳定性, 从而可以获得更小的记录信息单元, 以实现更高的记录密度。

实验上采用直流磁控对向靶溅射来制备 NdFeB 薄膜。研究了不同衬底层上 NdFeB 薄膜的生长过程和溅射条件、薄膜厚度、成分和热处理对 NdFeB 薄膜结构和磁性的影响以及添加微量元素对薄膜晶粒形貌和磁性的改善作用, 并深入讨论了不同条件下 NdFeB 薄膜的矫顽力机理和反磁化过程, 对 NdFeB 薄膜的抗氧化和热稳定性问题也进行应用性研究, 主要得到以下结论:

1. NdFeB 薄膜的织构表现出随衬底材料、溅射温度  $T_s$  和薄膜厚度  $\delta$  三者的关联变化: Ta 衬底上  $T_s > 525 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $\delta > 200 \text{ nm}$  时, Mo 衬底上  $T_s > 525 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $\delta \leq 100 \text{ nm}$  时, Al 衬底上  $380 \text{ }^\circ\text{C} < T_s < 525 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $\delta \geq 100 \text{ nm}$  时, W 衬底上  $380 \text{ }^\circ\text{C} < T_s < 490 \text{ }^\circ\text{C}$  时, NdFeB 薄膜具有垂直各向异性。
2. NdFeB 薄膜可以在 W(110)晶面上准外延生长出  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (00 $l$ )结构, 超过临界厚度( $\sim 30 \text{ nm}$ )后, 逐渐向(105)织构转变。这种准外延生长关系受溅射温度的影响比较大, 高温下很容易破坏。
3. 薄膜中加入过量 Nd 原子或添加适量 Cu 原子可以增加硬磁性相的晶化动力, 降低结晶温度(特别是 Cu 添加量大于 2.7 at.%后  $T_s$  从  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  降到了  $340 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 但同时也导致了磁性晶粒的过分生长。
4. 添加不同量的 Zr, Cr, B 和 Al 原子都可以增加薄膜的垂直各向异性。前两者对提高晶粒形貌没有作用, 后两种情况下晶粒可以得到有效的细化和均匀, 并降低了晶粒间的耦合强度。添加 Ag 和 Mo 原子会破坏 NdFeB 薄膜在 W 上的准外延生长, 使薄膜表现为各向同性, 并使晶粒过分生长。
5. 衬底层和保护层的使用以及本底真空的提高可以有效抑制 Nd 原子的氧化问题。对原位溅射 NdFeB 薄膜, 可以使用后热处理二次晶化法来提高 NdFeB 薄膜的垂直各向异性性能和温度稳定特性。
6. 薄膜的反磁化过程依赖于它的成分和制备过程。600  $^\circ\text{C}$  后热处理  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$ (50 nm)薄膜的反磁化过程是由畴壁位移控制的;  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2}\text{B}_{12.0}$ (15 nm)薄膜是以磁矩的非一致转动方式进行反磁化的;  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{70.4}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.8}$ (15 nm)薄膜的反磁化主要是由畴壁钉扎决定的;

$\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.7}\text{B}_{12.0}\text{Zr}_{5.5}$ (15 nm)薄膜中大部分晶粒的磁矩是一致转动反磁化的； $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$ 薄膜晶粒整体上具有一致转动的磁化反转过程，在局部区域由于c轴分布和较强的耦合作用表现出非一致转动反磁化过程。

本论文实验上获得的最佳NdFeB薄膜的成分结构为W(5 nm)/ $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$ (15 nm)/W(60 nm)，其性能参数为： $M_s \approx 710 \text{ emu/cm}^3$ ,  $S_{\perp} \approx 1$ ,  $S_{\parallel} \approx 0.1$ ,  $H_{c\perp} = 4.8 \text{ kOe}$ ,  $H_{c\parallel} = 0.7 \text{ kOe}$ ,  $\langle D \rangle = 22 \text{ nm}$ ,  $Ra = 2.5 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 2.8$ 。可见该薄膜非常具有作为下一代超高密度垂直磁记录介质的潜力。

## Abstract

Presently the traditional longitudinal magnetic recording has reached its physical limit. In order to continuously satisfy the ever-increasing requirement for higher volume information storage system to boost the development of information society, all hope that perpendicular recording technology could alternatively sustain the current rate of increase of areal density. This dissertation has studied the possibility of NdFeB thin film as ultra-high density perpendicular magnetic recording media. Due to its high uniaxial magnetocrystalline anisotropy ( $10^7 \text{ erg/cm}^3$ ),  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  grains could be fined to nanometer-sized while remaining enough thermal stability. Therefore, lager areal density could be realized on these tiny grains.

Experimentally NdFeB thin films were prepared by facing target sputtering (FTS). Dependences of growth process of magnetic layer on different underlayer, of the structural and magnetic properties of NdFeB thin films on sputtering conditions, film thickness, composition and post-annealing, and of morphologic and magnetic properties of the films on various additive element were investigated. The coercivity mechanism and magnetization reversal process of NdFeB thin films prepared under different conditions and problems of oxidation resistance and thermal stability of the hard phase were also discussed. The main conclusions are as follows:

1. The textures of NdFeB thin films were correlated with the variations of underlayer material, sputtering temperature  $T_s$  and film thickness  $\delta$ . NdFeB thin films showed c-axis perpendicularly aligning preference if deposited at  $T_s > 525 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $\delta > 200 \text{ nm}$  on Ta layer, or at  $T_s > 525 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $\delta \leq 100 \text{ nm}$  on Mo layer, or at  $380 \text{ }^\circ\text{C} < T_s < 525 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $\delta \geq 100 \text{ nm}$  on Al layer, or at  $380 \text{ }^\circ\text{C} < T_s < 490 \text{ }^\circ\text{C}$  on W layer.
2. W(110) planes were favorable to pseudomorphic growth of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  crystallites with (00 $l$ ) orientation, which was valid within a limited thickness range ( $\sim 30 \text{ nm}$ ). Beyond this critical thickness, the texture of the magnetic layer was changed into (105)-type. The pseudomorphic growth was susceptible to sputtering temperatures and could be destroyed when  $T_s$  was larger than a certain point for a specific film composition.
3. The driving force of crystallization of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase could be enhanced by addition of excess Nd atoms or Cu dopants. As a result, crystallization temperature was lowered (in the case of addition of  $> 2.7 \text{ at.}\%$  Cu,  $T_s$  was successfully reduced to  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  from  $440 \text{ }^\circ\text{C}$ ). However, these additions also

caused overgrowth of the magnetic grains.

4. The perpendicular magnetic anisotropy could be somewhat enhanced by addition of certain amount of Zr, Cr, B, or Al atoms. The former two cases had no effect on reduction of grain size, but the latter two cases could effectively control grain growth and narrow their distributions. The intergranular interactions were also moderated by B or Al addition. However, the pseudomorphic growth of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (00 $l$ ) planes on W(110) planes was thoroughly destroyed for the case of Ag or Mo addition and the grains grew with a high speed.
5. The oxidization of Nd atoms could be suppressed by using underlayer and cover layer and improving the base pressure of the sputtering system. For the *in-situ* deposited NdFeB films, the perpendicular magnetic anisotropy and thermal stability could be improved by recrystallization utilizing post-annealing (at 300 °C).
6. The magnetization reversal process of NdFeB thin films depended on their composition and preparing routes. In the case of post annealed  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm) film at 600 °C, the reversal process was controlled by domain wall pinning. While in the cases of *in-situ* deposited films:  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2}\text{B}_{12.0}$  (15 nm) film was demagnetized by magnetization incoherent rotation; the reversal of  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{70.4}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.8}$  (15 nm) film was mainly controlled by domain wall pinning; Most of the grains in  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.7}\text{B}_{12.0}\text{Zr}_{5.5}$  (15 nm) film and  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$  film were coherently demagnetized and the rest exhibited an incoherent rotation, which were caused by its large grain size distribution for the former and by relatively large intergranular coupling in local regions for the latter.

The optimized configuration for NdFeB films obtained in this dissertation is W(5 nm)/ $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$ (15 nm)/W(60 nm) with characteristic parameters as :  $M_s \approx 710 \text{ emu/cm}^3$ ,  $S_{\perp} \approx 1$ ,  $S_{\parallel} \approx 0.1$ ,  $H_{c\perp} = 4.8 \text{ kOe}$ ,  $H_{c\parallel} = 0.7 \text{ kOe}$ ,  $\langle D \rangle = 22 \text{ nm}$ ,  $Ra = 2.5 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 2.8$ . It shows certain potential as the candidate of next generation ultra-high density perpendicular magnetic recording media.

## 原创性声明

本人郑重声明：本人所呈交的学位论文，是在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。学位论文中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等，均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外，不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究成果做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 马元贵      日期： 2005.4.19

## 关于学位论文使用授权的声明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属兰州大学。本人完全了解兰州大学有关保存、使用学位论文的规定，同意学校保存或向国家有关部门或机构送交论文的纸质版和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权兰州大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用任何复制手段保存和汇编本学位论文。本人离校后发表、使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，第一署名单位仍然为兰州大学。

保密论文在解密后应遵守此规定。

论文作者签名：马元贵 导师签名：杨心 日期：2005.4.19

## 第1章 绪论

我们正处于信息化社会之中，它的崛起和发展是建立在高性能、低成本和非易失性的信息存储系统之上。信息存储系统有多种，它们具有不同的市场和技术发展程度，主要包括磁信息存储（如：磁带，软盘，硬盘），光信息存储（如：磁光盘，相变光盘，全息光存储），半导体闪存，磁随即存储(MRAM)等等。到现在为止，磁信息存储系统仍旧是最主要的信息存储方式。特别是90年代以来，磁记录密度被不断地指数式刷新着，其价格也是成倍下跌，为全球IT产业的迅速膨胀和发展，以及今天互联网在全世界的广泛普及作出了不可磨灭的贡献，并使基于网络时代的电子商务及超大信息流通成为可能。而且随着技术的日新月异及人们对高质量生活的追求，硬磁盘存储技术除了传统上应用于计算机之外，已开始走入人们的家庭生活设施这一新的领域，如汽车、电话、照相机等等【1,2】。

随着人类信息需求量的不断增大，信息存储技术也在不断发展。作为信息存储的主要载体，硬磁盘技术也正在经历由水平记录向垂直记录的变革。可以预计在未来10-20年内，磁记录技术仍将保持其在计算机数据存储中的首席地位。本篇论文研究了可用于高密度垂直磁记录的信息存储介质材料。

### 1.1 磁记录的发展历史及现状

1898年，丹麦人V. Poulsen发明了钢丝录音机，在世界上首次用磁性体来记录信息。此后百年的世界科技进步史中，磁记录技术在广大科学工作者的辛勤努力之下，得到了不断创新发展，历经了很多革命性的技术突破，最终成为今天信息存储的主要载体。表1.1.1列举了磁记录技术发展简史【3,4】。

表 1.1.1 信息磁记录技术发展简史

时间	事件	国家
1888	O. Smith 关于磁性录音论文的发表	美国
1898	V. Poulsen 磁性录音机的发明（直流偏压法）	丹麦
1927	交流偏磁法专利	美国
1928	F. Pflumer 纸基底上磁粉涂布磁带的发明	德国
1932	E. Scholler 环形磁头的发明	德国
1935	钢丝录音机的生产	日本
1953	计算机用磁带装置的发布（IBM726）	美国
1955	固定式磁盘装置(IBM350)	美国
1956	Ampex 4头视频记录装置	美国
1967	CrO <sub>2</sub> 磁带；磁泡技术	美国
1968	热压铁氧体磁头	日本
1969	薄膜磁头的开发	美国



	利用 MR 效应检测磁场的应用	日本
1972	软盘 (IBM33FD)	美国
1974	包钴 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 磁带	日本
1975	Fe-Al-Si 磁头	日本
1976	磁泡存储的开发	日本
1978	金属粉末磁带	日本
1979	金属蒸镀磁带 单晶铁氧体磁头	日本 日本
1980	3.5 英寸软盘 垂直记录方式的研究	日本 日本
1982	涂布型钡铁氧体介质	日本
1990	薄膜磁头-MR 磁头实用化	美国
1996	GMR 磁头实用化	美国
2000	反铁磁耦合介质的开发	美国
2004	东芝垂直记录微硬盘 (MK4007GAL,133 GB/in <sup>2</sup> )	日本

磁盘技术开始于 1956 年，由 IBM 公司生产处世界上第一代硬盘 (IBM350)。它由 50 张直径为 24 英寸的盘片构成，总容量为 5 MByte，数据传输率为 8.8KB/s，面记录密度大约为 2KB/in<sup>2</sup>。50 年的发展过去了，Seagate 去年推出 3.5 英寸 400G 硬盘，由三个盘片组成，面密度为 108 GB/in<sup>2</sup>，数据传输率为 95MB/s【6】。在这短短的半个世纪里，面密度增长过五千万倍，年平均增长速率远高于半导体晶体管密度的摩尔定律 (Moore's law)，难怪硬磁

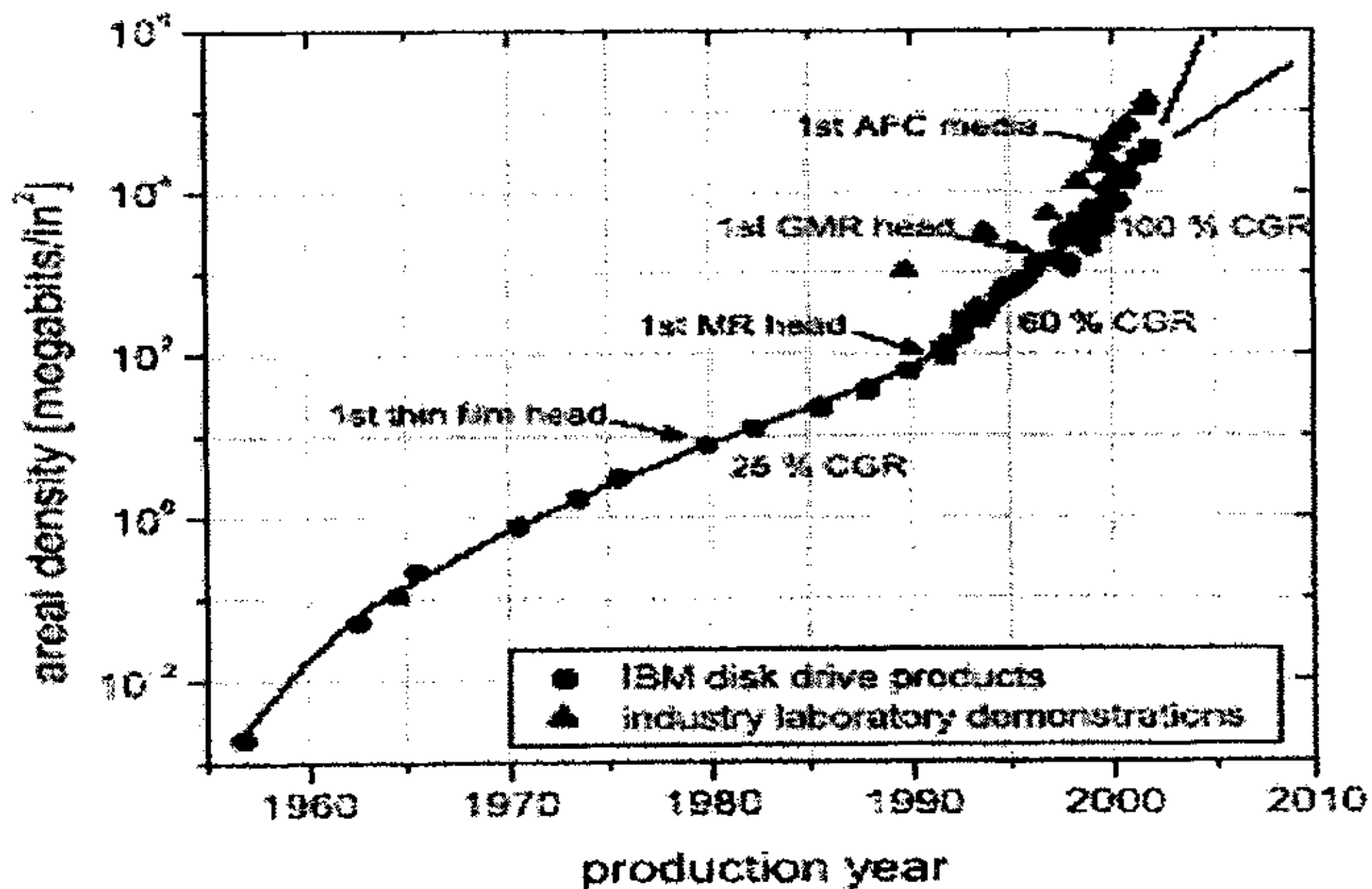


图 1.1.1 磁记录面密度的发展简史



盘技术被人谓呼“世界之奇迹”。图 1.1.1 给出了磁记录面密度的发展史。

过去二十年里磁记录密度经历了指数式的发展，主要归因于这段时间内新磁性材料和磁学现象的发现，并表现为磁头及磁介质材料的三个主要发展时期【5】。第一阶段开始于 80 年代，致力于设计采用薄膜感应磁头，并用真空溅射法制备高矫顽力、高饱和磁化强度的薄膜连续型介质；第二阶段是 1990 年开始采用磁阻读磁头（MR）来提高磁头微弱信号的读取和分辨能力，它要求弱耦合、低噪音的记录介质，特别是 1996 年 GMR 磁头的投入使用，对记录介质提出更高的要求（晶粒足够小且均匀，相互作用小或没有，保持足够的热稳定性）；第三个也许是最后一个阶段将致力于最大限度地降低磁矩热减落效应对已记录信息的影响，这就要求选用合适的材料、采取合理的设计以得到高的  $K_uV/k_B T$  比值。

一直以来记录面密度的提高，都是以牺牲记录单元的体积为代价。理论研究曾几度预言【7-9】，水平磁记录已经触及它的物理极限，即所谓的超顺磁限制（superparamagnetic limit），然而最后都被研究者们通过采用新的材料或技术途径，给一一突破，但它的回旋空间也越来越窄。目前普遍认为，水平磁记录技术将停留在  $150\sim 200\text{ GB/in}^2$ 【10】，而最新的记录密度已近乎达到该极限值。这就必然激励研究者们去开发创造新的存储技术，来满足人类对更大容量信息存储系统的需求。

从新世纪开始，世界磁记录技术研究的焦点开始转移，转向最有希望的垂直磁记录技术。与水平磁记录相比，垂直磁记录具有以下优势：a. 过渡区零退磁场；.b. 大磁性晶粒；c. 高介质出产率；d. 加倍磁头的写入能力；e. 具有更高的剩余磁化强度；f. 可用更大矫顽力的介质。自 1977 年日本人岩奇俊一提出垂直磁记录的概念以来，垂直磁记录已经历了几个跌宕起伏的发展过程【11】。表 1.1.2 简要列举了垂直磁记录的技术进程【12-15】。在水平记录真正“山穷水尽”的时候，它又给予人们希望。然而，新技术必然会引入许多棘手的新问题，例如设计高效的单极写磁头（single pole head）、制备高性能的记录介质及更先进的信号处理系统【16】。但凭借已有的技术积累和人类的无穷智慧，我们完全有理由相信可以在 5-8 年内实现  $\text{TB/in}^2$  的磁记录目标。

表 1.1.2 简要列举了垂直磁记录的技术进程

时间	事件
1898	V. Poulsen 发明垂直式钢丝录音机
1958	Ludwig Mayer 演示垂直式接触写信息
1977	Iwasaki 等提出垂直磁记录（单极头磁头与 CoCr 垂直磁化介质）
1979	Iwasaki 等制备了双层垂直磁记录介质（CoCr/NiFe）

1987	Iwasaki 等提出接触式垂直磁记录
2000	日立实现垂直记录面密度 52.5 GB/in <sup>2</sup>
2002	Seagate 演示垂直记录面密度 100 GB/in <sup>2</sup>
2003	富士电机演示垂直记录面密度 169 GB/in <sup>2</sup>
2004	东芝推出面密度 133 GB/in <sup>2</sup> 垂直记录微硬盘

## 1.2 磁记录知识简介

### 1.2.1 磁记录的读写过程

非易失性的数字信息存储设备是构建在可以容许两个不同状态的物理系统之上。这两个状态在变换器（称为写头）作用下可以来回交换，同时它们能在变换器（称为读头）里产生不同的信号。在没有被读写时，这两个状态必须永远保持稳定，即非易失性的。磁信息存储技术（包括硬磁盘，软磁盘和磁带）利用磁性体（高矫顽力）的矢量方向来代表两个不同的状态，用感应软磁头（低矫顽力，高磁导率）来变换它们的状态，用磁阻磁头（限于硬磁盘）去分辨它们的不同状态，并转换为读出信号。

磁记录可能有三种记录方式。一种是水平式记录，如图 1.2.1。它的介质磁化方向位于盘面内，且沿着磁道。第二种是垂直式记录，介质的磁化方向垂直于盘面。最后一种是横向式记录，介质的磁化方向垂直于纸面。三年前，王建平等提出倾斜式记录，介质的磁化方向与盘面成一定角度。但这种技术仅限于理论模拟，还不足以作为一种单独的记录方式。由于技术上的种种限制，横向式记录的研究很不广泛。下面我们以现行使用的水平记录，来简要描述磁记录的技术过程。

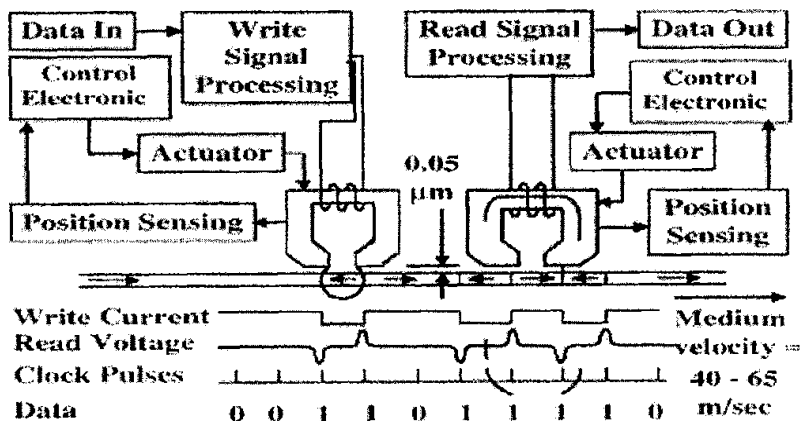


图 1.2.1 磁记录信息的读写过程示意图

在写的过程中，脉冲电流通过写磁头线圈，在磁头缝隙附近的介质里产生写磁场。写磁场的强度要大于介质的矫顽力，才能使介质沿其方向磁化。通过改变写磁场或者脉冲电流的方向，可以在介质上产生磁化过渡区。过渡区的宽度是有限的，为了简单图 1.2.1 中表示成零。在读的过程中，带有过渡区的介质在读磁头缝隙下通过时，过渡区产生的静态杂散场会导致磁阻磁头软磁自由层磁化方向的来回改变，从而引起磁头磁电阻的变化，由此转化为电压脉冲信号。每个过渡区对应于一个电压脉冲，这些脉冲都具有一定的幅值和半幅值高宽 ( $PW_{50}$ )。 $PW_{50}$  决定着电压脉冲之间的间距以及分辨率。在一个简单的数字磁记录编码方案中，称作非归零修正编码 (non-returning-to-zero modified coding)，如果在一个给定的时钟窗口里有过渡区或电压脉冲的存在，则代表“1”，反之代表“0”。因此，线性数据记录密度理论上是由  $PW_{50}$  决定的。以上是对磁记录过程只是一个非常简单地叙述，更加深入的理解可以从相关书籍中找到【11,17】。

### 1.2.2 磁记录磁头

磁记录存储系统中存在两种复合磁头，一是写入信息的写磁头 (writing head)，另一个是读取信息的读磁头 (reading head)。50 多年来，写磁头完成了从环形磁头 (图 1.2.2a) 到薄膜磁头 (图 1.2.2b) 的进化。为了更好地实现垂直磁记录的优势，在垂直磁记录中设计了单极头磁头 (图 1.2.2c)。这三种磁头的工作原理都是相同的，即利用通电线圈磁化磁芯产生写磁场。不同的是，在水平记录中利用的是磁头场的水平分量写入信息，而垂直记录利用磁头场的垂直分量，并通过记录介质的软磁衬底实现磁场的回复闭合。因而，垂直记录的最大写磁场可以是水平记录的两倍 (近乎单极头材料的饱和磁通)，且具有更大的写场梯度【18】。

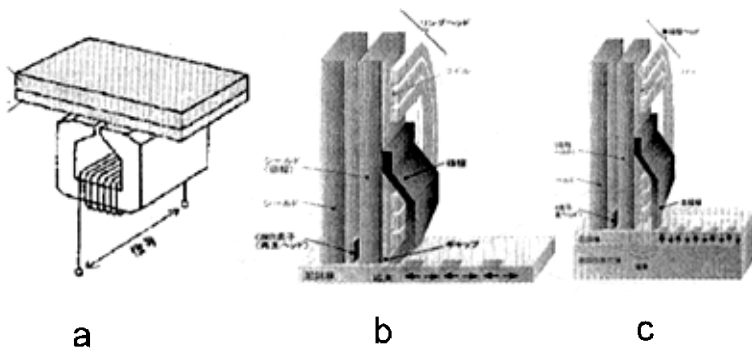


图 1.2.2 用于硬磁盘技术写磁头的结构示意图。

a. 环形磁头；b. 薄膜磁头；c. 单极头磁头

为实现超高记录密度，载将来的磁记录系统中必须使用具有高磁晶各项异性性能 ( $>10^7 \text{erg/cm}^3$ ) 的介质材料。这就要求写磁头必须具有更高的写入能

力（高饱和磁化强度）及高频稳定特性（GHz下的高磁导率）。表 1.2.1 综合了可以应用于高密度磁记录的软磁材料。在目前所有的软磁材料中，Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>合金的饱和磁化强度（接近 2.5T）是最高的。关于它的应用性研究，业已比较成熟。所以在今后一段时间内，写磁头极头材料将以 FeCo 基合金为主，除非人们开发出了更高饱和磁化强度的材料。

材料种类	制备手段	4π Ms (T)	H <sub>C</sub> (Oe)	λs (10 <sup>-6</sup> )	H <sub>K</sub> (Oe)	ρ (μΩ.cm)	耐腐蚀性
Ni80Fe20	电镀	1.0	0.3	-1	2.5-4	20-25	
Ni45Fe55	电镀	1.6	0.4	20	9.5	48	好
Co88Fe12	电镀	2.0	3		10-13		不好
Co <sub>65</sub> Fe <sub>23</sub> Ni <sub>12</sub>	电镀	2.0-2.1	1.2	1.8	30	21	好
CoFeVB	电镀	1.8	8		12.5	34	不好
CoZr 基非晶态	溅射	1.4	<1	<1	6-20	120	不好
FeXN	溅射	1.8-2.0	<1	<2	4-10	40	
FeMO	溅射	1.3	2		9	410	好

表 1.2.1 可以应用于高密度磁记录的软磁材料及其物理特性

硬磁盘中信号读取开始由同一的磁头承担，在磁- - -阻磁头（MR）应用以后才分工。也正是使用了高分辨率的 MR 及后来的 GMR 磁头，才有了近十几年磁记录密度的指数式增长。目前硬磁盘中普遍使用的是自旋阀巨磁阻磁头（spin-valve GMR），它的结构见图 1.2.3。与以往感应磁头用 Farady 法感应信号的不同，磁阻磁头是通过磁场改变电阻的方法来读取信号，因而磁盘的转速对它的信号读取没有影响，而且具有更高的读出灵敏度。目前，科学家们正在研究具有更大信号放大能力的隧道结磁头（TMR），以用于未来超高密度磁记录磁电子学是一门复杂的科学，涉及到固体电子学与量子力学的知识，它的理论可以参考相关文献【19-23】。值得一提的是，与磁电子学相关的自旋电子学（spintronics）被认为是本世纪需要解决的十大科学难题之一。

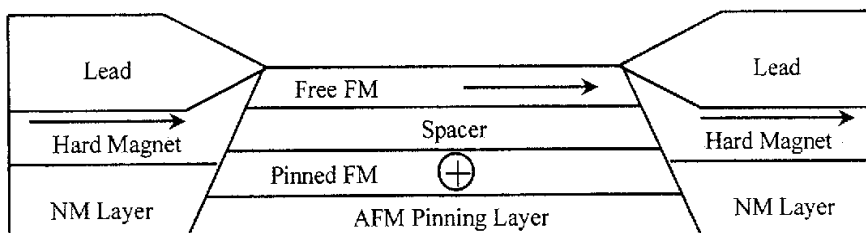


图 1.2.3 自旋阅读磁头的横截面示意图

### 1.2.3 磁记录介质

介质是信息的载体，根据记录方式及技术水平的不同，磁介质也有不同的类别及结构，主要可分为颗粒介质 (particular media) 和薄膜介质 (thin film media)。前者应用于磁带或软磁盘磁，后者应用于硬磁盘。颗粒介质的特征是：磁性粒子小，均匀，无粒子间交换耦合作用。代表性的材料有开始的金属氧化物 ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Co}$ ,  $\text{CrO}_2$ )，到铁氧体 ( $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ )，至金属颗粒介质 ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe-Ni}$ ,  $\text{Fe-Co}$ )。很明显，颗粒介质很难实现高矫顽力和低噪音的薄膜型介质，因而无法应用于硬磁盘技术中【24】。

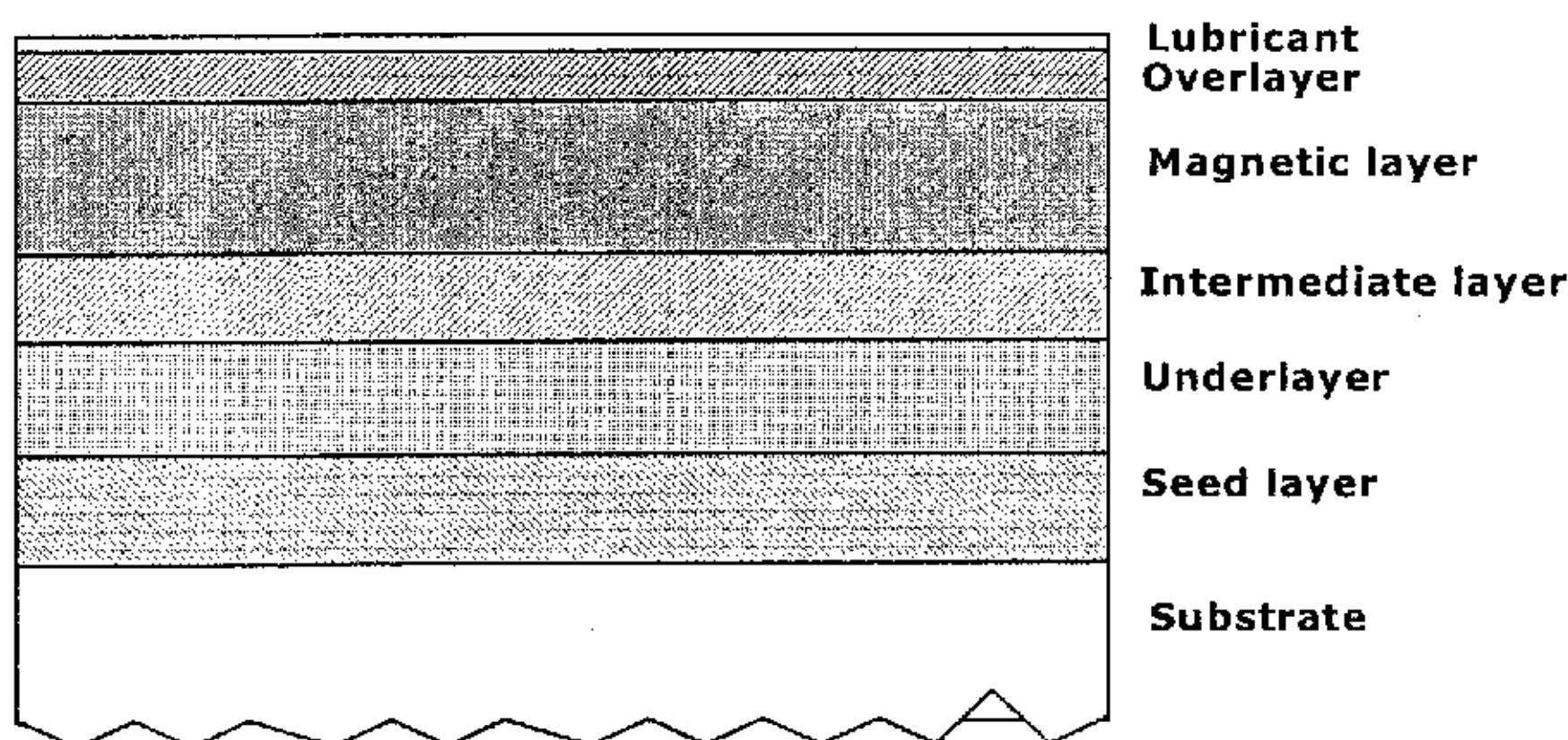


图 1.2.4 磁记录介质的横界面示意图

到现在应用与硬磁盘的记录介质已发展成复杂的多层膜结构，制作工艺也非常复杂。图 1.2.4 显示了一个目前普遍使用的硬磁盘记录介质的横截面，其各层的作用机理简介如下：Al 基片（或玻璃等）上电镀有非晶的 NiP 层，来硬化、平滑和织构化磁盘；其上溅射的“种晶层” (seed layer) 是为了进步平滑磁盘，并控制衬底层 (undercoat) 的生长；衬底层则是为了控制磁性层的结构，以便能生长出需要的磁化取向；中间层 (spacing layer) 是为减小下底层与磁性层间的相互扩散，减小磁性层的初始层 (initial layer)，并调控磁性层中的晶粒形貌；最上面的保护层 (overcoat) 与润滑层 (lubricant) 用来提高磁头与磁盘间的摩擦性能，保护磁性层。对于垂直磁记录介质，还要在 seed layer 与 underlayer 之间插入一软磁层，以提高磁头的读写性能。由此可见磁记录介质的技术难度及工艺复杂程度。表 1.2.2 给出了薄膜介质中所使用的材料（并不包括很多新发展起来的材料）。

表 1.2.2 薄膜介质中所使用的材料

润滑层	全氟聚醚
保护层	非晶碳、 $\text{SiO}_x$
磁性层	<ul style="list-style-type: none"> <li>◇ Co-alloys: Co, <math>\text{Co}_3\text{Pt}</math>, Fe-Co-Ni, Co-Cr, Co-Cr-Pt, Co-Cr-Ta, Co-Ni-P,</li> <li>◇ Oxide Thin Films: BaM, SrM ferrite</li> <li>◇ Rare-earth Transition Metals: <math>\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}</math>, <math>\text{SmCo}_5</math>,</li> </ul>

	◇ L1 <sub>0</sub> Phases: FePd, CoPt, MnAl, FePt,
衬底层	Cr, Mo, W, Cr-Ti, Cr-V, Cr-Si
种晶层	Ni-P, Al-Ni
基片	Al-Mg, 玻璃, 陶瓷

#### 1.2.4 超高磁记录密度的要求

为提高记录密度，缩放存储器比例是最例行的基本方法。在磁记录中，表现为减小磁头与磁盘的间距，减小记录介质的厚度，减小磁头的尺寸和过渡区的宽度。在这微型化过程中，它们要受到很多物理和技术上的限制，主要归纳在以下几个方面：

- a. 磁弛豫（即超顺磁）限制。在没有其它条件的干预时，磁化矢量在热扰动的影响下会发生运动，偏离甚至背向原来的取向，在磁记录中表现为记录信息的减灭。这一过程可用弛豫时间  $\tau$  来表示。理论研究表明， $\tau$  由下面的公式决定【8】：

$$\tau = 10^{-9} \exp(K_u V / K_B T)$$

其中， $K_u$  为介质的磁晶各项异性能， $V$  为晶粒体积， $K_B$  为波尔兹曼常数， $T$  为绝对温度。若以  $\tau = 10$  年为信息稳定性的基本要求，以 CoPtCr 合金为例， $K_u$  约  $2.0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ， $T$  为室温，再假设立方形晶粒  $V = D^3$ ，带入上式计算得  $D = 10.4 \text{ nm}$ ，即由热不稳定性控制的磁性层晶粒不能小于  $10.4 \text{ nm}$ 。而高密记录的信噪比（signal to noise ratio）正比于记录单元中晶粒数目的根号值，它要求磁性晶粒尺寸要尽可能小。这两个对立的晶粒需求，迫使研究者们去寻找具有更高磁晶各项异性能的硬磁材料。

- b. 磁头与磁盘的间距。由于读出信息幅值与过渡区的距离成指数式衰减，要求磁头尽可能接近磁性层，同时也可以获得更高的信号写入能力。但另一方面，又必须避免磁头与盘面的摩擦，防止损坏磁头或磁性层。目前最高密度记录中，磁头与磁盘的间距在  $10 \text{ nm}$  左右。如果要进一步减小该值，磁介质必须有近零的粗糙度，同时能超精确控制磁头的飞行高度。
- c. 写磁头的饱和磁化强度。磁头的写入能力直接决定了记录介质的选取。表 1.2.3 中所列的极具潜力的高密度记录材料的各项异性场均高出目前最大软磁材料的饱和磁化强度，意味着必须适当降低前者的矫顽力以获得写入信号的可能性。这一举措可能会让我们失去更高的记录密度。
- d. 读磁头的敏感度。记录密度增加的同时，每个记录单元散发出来的信息也在不断减小，这对磁头的读出灵敏度提出了挑战。幸运的是，聪明的



研究者们开发出了一代又一代的高性能读出器件，从 MR, GMR 到 CMR (庞磁阻磁头)，再到 TMR (隧道结磁头)。这让人们在追求超高密度磁记录的道路上看到一丝绿光。然而当信息单元接近原子尺度时，可能又必须去探索更高性能的信息读出器件。

- e. 伺服道宽。要实现超高记录密度，磁道的宽度也在缩小，这就要求发展更新的技术来稳定控制磁头在磁道上的飞行，尽量减小磁头的侧写 (side writing) 或侧读 (side reading) 效应。

由上可见，记录密度的进步是所有相关技术迭代发展的过程。它涉及到磁学、电子学及空气动力学等诸多物理学科知识，需要不同领域的科学工作者的共同努力。在磁性上的研究，最关键的就是制备出能满足高密记录的介质。下面列出了高密记录对记录介质的要求：

- a. 高矫顽力。这是获得非常窄的过渡区宽度所必需的。硬磁材料的矫顽力通常由磁晶各向异性场决定，也就是说具有高磁晶各向异性的材料是必需的。但是介质的矫顽力不能超过写入磁头的写入能力。
- b. 高的剩余磁化强度  $M_r$ 、低的磁性层厚度  $\delta$ 。这些是为了得到足够大的读出信号、最小的厚度间隙损耗所必需的。对于 MR 磁头， $M_r\delta$  值必须要与 MR 元件 (或自旋阀自由层) 相匹配。
- c. 近似为矩形的磁滞回线。这是窄的过渡区和合适的重写比所要求的。
- d. 非常光滑的表面、足够的机械耐磨性。这是为了满足非常低的飞行高度的要求。
- e. 分布均匀的、小的磁性粒子，以及弱的粒子间的磁性相互作用。这在超高密度磁记录介质的设计和制造中是一个非常重要的要求。

基于以上的考虑，表 1-2-3 列出了一些很有潜力的超高密度磁记录介质材料及其物理参数【25】。本论文选取素有“磁王”之称的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  作为研究对象，探讨它们用于高密度磁记录介质的可行性。从表中可以看出， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的磁晶各项异性能是现在使用 Co 基合金的 20 倍，它允许的最小晶粒尺寸为 3.7nm 左右，比 Co 基合金约小三倍，意味着如果运用  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  作为磁性记录层，记录密度可能达到  $1\text{TB}/\text{in}^2$ ，且保持足够的热稳定性。所以我们认为这是一项很有意义的研究工作。

表 1.2.3 一些很有发展潜力的超高密度磁记录介质材料。

各向异性场:  $H_k = 2K_u/M_s$ ; 畴壁能:  $\gamma_w = 4(AK_u)^{1/2}$

◇ 单畴粒子尺寸:  $D_c = 1.4\gamma_w/M_s^2$

◇ 交换作用常数:  $A = 10^{-6}\text{erg/cm}$

◇ 最小的稳定尺寸 ( $\tau = 10$  年):  $D_p = (60k_B T/K_u)^{1/3}$

Material	$K_u(10^7 \text{ erg/cc})$	$M_s \text{ (emu/cc)}$	$H_k \text{ (kOe)}$	$T_c \text{ (K)}$	$D_c \text{ (\mu m)}$	$D_p \text{ (nm)}$
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0.33	380	~ 17	730	0.7	8.8
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0.35	410	~ 17	--	0.6	8.6

CoPtCr	0.20	298	13.7	--	0.89	10.4
Co	0.45	1400	6.4	1404	0.06	8.0
Co <sub>3</sub> Pt	2.0	1100	36	--	0.21	4.8
FePd	1.8	1100	33	760	0.20	5.0
FePt	6.6-10	1140	116	750	0.34	3.3-2.8
CoPt	4.9	800	123	840	0.61	3.6
MnAl	1.7	560	69	650	0.71	5.1
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	4.6	1270	73	585	0.23	3.7
SmCo <sub>5</sub>	11-20	910	240-400	1000	0.71-0.96	2.7-2.2

### 1.3 信息存储技术的未来发展

密度和速度是信息存储技术的追求，如果抛开成本因素，最终决定纳米制备和器件微型化的物理极限应该是原子的本质特征。表 1.3.1 给出了可以替代垂直磁记录技术的更高级的超高密度记录系统，这也是未来信息技术发展的方向【26】。实际上，关于它们的基础研究已经是进行时。人类社会的科技发展史告诉我们，将来什么都是可能的。

表 1.3.1 将来可能的高密度信息存储技术

技术名称	技术特征
热辅助记录	允许使用高 Hc 材料，实现更高密度垂直式记录
图纹介质存储	低噪音、超高密度记录
磁阻半导体存储	快速、抗辐射，且非易失性
Millipede	能够实现原子尺度记录信息
全息存储	快速信息读写，低耗材

### 参考文献

- 【1】 Y. Miura, FUJITSU Sci. Tech. J. **37**, (2001) 111.
- 【2】 大内一弘，中国讲演报告，兰州大学，2004。
- 【3】 李晓红博士学位论文，兰州大学，2003。
- 【4】 <http://techon.nikkeibp.co.jp/members/NEWS/20041214/106840>
- 【5】 Kenneth E. Johnson, J. Appl. Phys. **87**, (2000) 5365.
- 【6】 <http://techon.nikkeibp.co.jp/members/NEWS/20040609/103897/>
- 【7】 S. H. Charap, P. L. Lu, and Y. Le, IEEE Trans. Magn. **33**, (1997) 978.
- 【8】 D. Weller and A. Moser, IEEE Trans. Magn. **35**, (1999) 4423.
- 【9】 R. M. White, J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, (2001) 2042.
- 【10】 A. Moser, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, (2002) R157.
- 【11】 杨正，磁记录物理，兰州大学出版社，1986。

- 【12】 J. H. Judy, *J. Magn. Magn. Mater.* 235, (2001) 235.
- 【13】 H. Takano, et al., AD-06, *Intermag 2000*.
- 【14】 <http://ne.nikkeibp.co.jp/d-storage/2002/11/1000015830.html>
- 【15】 <http://ne.nikkeibp.co.jp/d-storage/2003/04/1000018202.html>
- 【16】 S. E. Lambert, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 235, (2001) 245.
- 【17】 H. N. Bertram, *Theory of Magnetic Recording*, Cambridge University Press, 1994.
- 【18】 S. Iwasaki, *IEEE Trans. Magn.* 16, (1980) 71.
- 【19】 M. N. Baibich, et al., *Phys. Rev. Lett.* 61, (1988) 2472.
- 【20】 R. E. Camley and J. Barnaś, *Phys. Rev. Lett.* 63, (1989) 664.
- 【21】 S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, 64, (1990) 2304.
- 【22】 P. Bruno and C. Chappert, *Phys. Rev. Lett.*, 67, (1991) 1602.
- 【23】 D. M. Edwards, R. P. Erickson, J. Mathon, R.B. Muniz, and M. Villeret, *Materials Science & Eng. B31*, (1995) 25.
- 【24】 S. X. Wang and A. M. Taratorin, *Magnetic Information Storage Technology*, Academic Press, 1999.
- 【25】 D. Weller, et al., *IEEE Trans. Magn.* 36, (2000) 10.
- 【26】 J. Monroe and G. Dataquest, *Alchemy and Rigorous Science: The Evolution of Hard Disk Drives*, INSIGHT\_fall, IDEMA (2002) 6-15.

## 第 2 章 薄膜的制备及性能表征

### 2.1 薄膜的制备

为满足薄膜磁性器件高性能化、多样化和小型化的发展要求,并抱着开发新型材料的目的,几十年来,人们开发出多种多样的薄膜制备技术。目前硬磁盘的制备技术可粗略分为湿法和干法两个过程【1】。湿法主要运用化学上电镀的方法制备薄膜,如制备 FeCo 等极头软磁层或磁介质中的起始平滑层及衬底层等。干法主要是用蒸度和溅射等方法来制备薄膜。表 2.1.1 列举了干法过程常用的方法及其特点【2】。

表 2.1.1 薄膜沉积方法及其特点

方法	类型	特点
真空沉积	电子束	高密聚合电流
	电弧放电	超高温阴极斑点
	激光束	高度能量光束
溅射	磁控	$\gamma$ -电子加助离子化
	对向靶	等离子体控制
	离子束	等离子体区域分离
离子化	离子电镀	离子轰击基片和薄膜面
	团簇	到达粒子能量最佳化
	离子沉积	溅射粒子等离子体化

本篇论文中的 Nd-Fe-B 薄膜是用对向靶溅射法制备,如图 2.1.1。普通的磁控溅射法制备薄膜具有低温和高溅射产率的优点,但当溅射强磁性材料时,却发挥不出,因为为了让磁力线能几乎完全通过靶材,就无法密封靶表面的高能  $\gamma$ -电子。采用图 2.1.1 的对向靶结构,两靶相对放置,磁场垂直于靶面,从靶释放出来的  $\gamma$ -电子被完全密闭在两靶之间,提高了工作氩气的离子化程度,可实现磁场与靶面垂直时的高速溅射。由于基片架置于靶的外围,可以有效抑制  $\gamma$ -电子和负离子等高能粒子对靶表面的冲击,消除了薄膜成分偏离、表面损伤及过热等问题。另外,对向靶溅射还可以在低电压和低溅射气压下进行,且整个靶面的溅射均匀度很高。

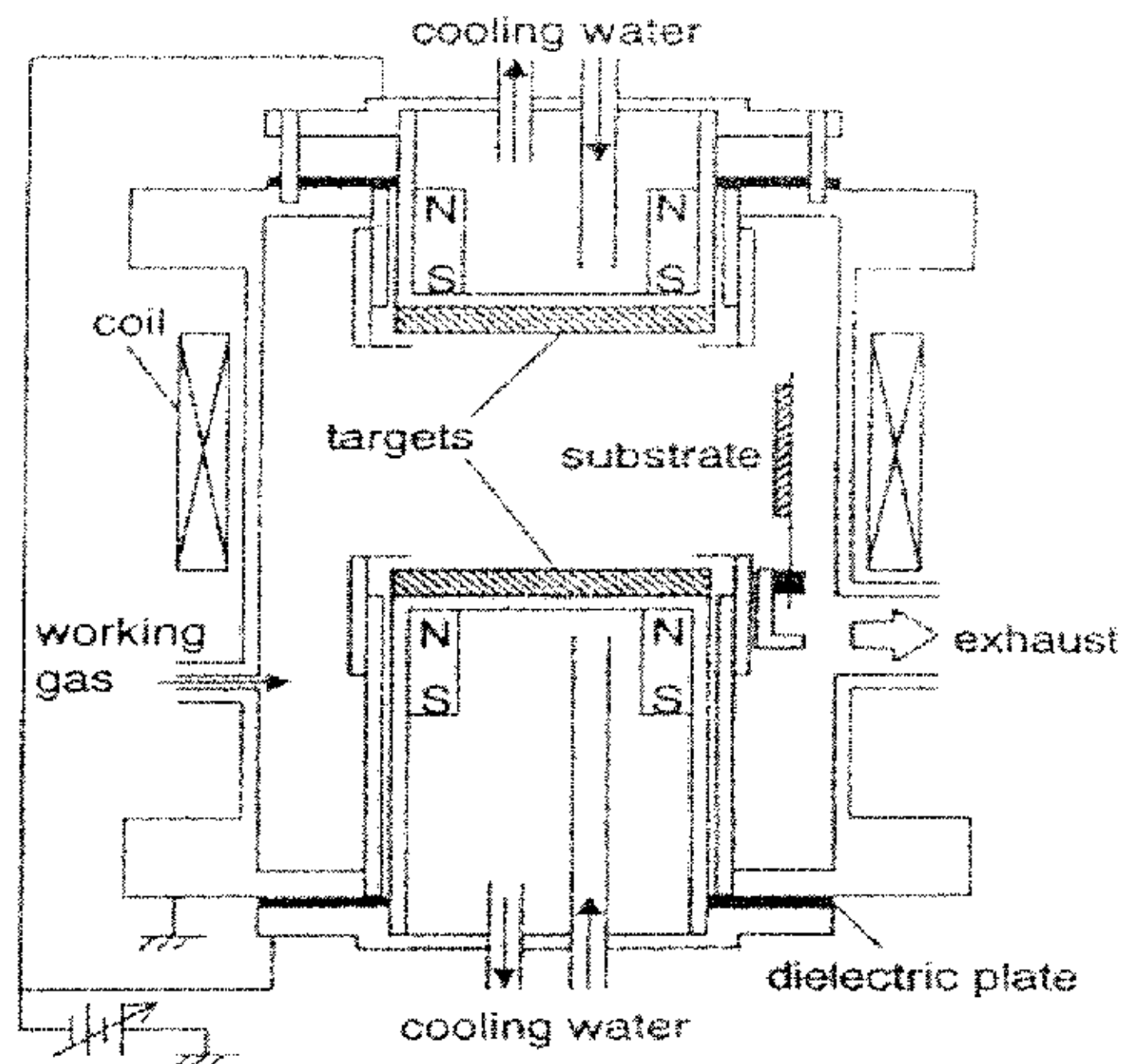


图 2.1.1 对向靶溅射台结构

### 2.1.1 基片的选择与清洗

高密磁记录要求磁记录介质具有很小的粗糙度，这就要求基片必须有很高的平滑度，且由于实验上要通过加热来获得硬磁性，要求基片同时具有足够的温度稳定特性。另外考虑价格因素，本论文实验中使用国际上常用的 corning 7059 耐热玻璃基片，它的平均粗糙度在几个纳米左右，形变点在 590 度左右。在部分热处理实验中，我们使用了 Si 基片。溅射基片的面积为  $2.5\text{cm} \times 3.0\text{cm}$ ，然后从中切出  $0.8\text{cm} \times 0.5\text{cm}$  左右的基片进行结构和磁性的各种测量。

基片的清洗是一个重要的实验准备工作。各大磁盘生产厂商都有自己严格的清洗工艺。在本论文实验中，玻璃基片先用洗涤剂手搓 15 min 去油脂，再用蒸馏水和异丙醇超声清洗 30 min，最后用热风吹干。

### 2.1.2 靶的准备

实验上用复合靶来溅射磁性层，即在直径为 100 mm 的纯铁靶上均匀摆放 Nd 及掺杂元素片和 B 颗粒，它们的纯度均为 99.9%。Fe 靶和非磁性靶的厚度在 5 mm 左右，片子的尺寸为  $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$  左右。通过改变片子和颗粒的数目，来调整薄膜的成分。由于 Nd 片子表面在空气中会发生氧化，每次关腔室前都对 Nd 片子进行研磨，然后用 30 min 的预溅射来彻底祛除 Nd 表面氧化层。

### 2.1.3 薄膜的制备条件

表 2.1.2 给出了 Nd-Fe-B 及衬底的制备条件。前面已经提到由于 Nd 的易

氧化性，实验上对设备本底真空度的要求比较高。本论文实验的中期，厂家对论文所用设备进行了检修。检修后本底真空度提高了一个量级，到达  $6.0 \times 10^{-7}$  Torr。在此之前制备的薄膜中存在有一定量的 Nd 氧化物，X 射线可以检测到它们的衍射峰。真空提高后，从薄膜 X 射线衍射谱已观察不到 Nd 氧化物相，说明它的含量对整个 Nd-Fe-B 薄膜微结构和磁性的影响可以完全忽略。基片温度是用热电偶测量的，热电偶的感温端直接与基片的溅射面接触，所以测量的温度反映的是溅射时薄膜的真实温度。

表 2.1.2 Nd-Fe-B 磁性层及衬底层的制备条件(注：①为检修前的本底真空；②检修后的本底真空)

过程	项目	衬底层条件	Nd-Fe-B 层条件
沉积	本底真空	$<5.0 \times 10^{-6}$ Torr <sup>①</sup> , $<6.0 \times 10^{-7}$ Torr <sup>②</sup>	
	溅射气压	5 mTorr	3 mTorr
	溅射功率	30 W	100 W
	预溅射时间	10 min	30 min
	薄膜厚度	10~100 nm	5~300 nm
	基片温度	r.t.~560 °C	r.t.~560 °C
热处理	本底真空	$5 \sim 10 \times 10^{-6}$ Torr	
	处理温度	500~700 °C	
	处理时间	60 min	

## 2.2 薄膜性能表征

### 2.2.1 膜厚的测定

薄膜厚度通常有形状膜厚和质量膜厚的说法，前者是直接测量薄膜在基片上的堆积高度，后者是通过测量薄膜的质量转化而来。薄膜的测量方法很多，但由于薄膜表面起伏度和不均匀性，以及物理密度与块体材料的偏离，为明确膜厚测定结果表示什么意义上的膜厚，必须指明测量方法。

薄膜厚度大致有电学法（石英晶体振荡器，直流电阻测定，涡流电流测定）、微量天平法、光学法（显微镜观测，多测反射干涉法，椭圆偏振光测定）和机械法（触针式台阶测定，空气测微气）等几类测量方法【3】。本论文中采用的是 Surfcom 900B 触针式台阶仪测定薄膜的厚度，它的工作原理如图 2.2.1 所示。这个方法是在水平面内移动样品，让触针在有台阶处跳跃，然后



用机械、光学或电学方法放大信号读出。触针的针尖处装有曲率为几微米到零点几微米的金刚石或蓝宝石。在垂直方向上的最大放大倍数为100万倍，能分辨10Å的厚度变化。本论文中很多样品的厚度在十几个纳米左右，由于样品的表面形貌多为颗粒状，直接测量时信号的噪音非常大。为了更精确得出样品的厚度，实验上通常先制备较厚的薄膜，确定该条件下的溅射速率，再通过调整溅射时间来实现需要厚度的薄膜。

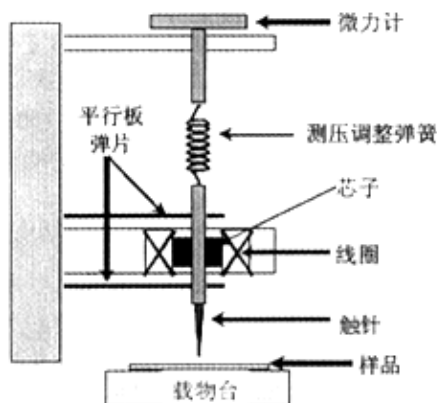


图 2.2.1 触针式台阶仪的工作原理示意图

### 2.2.2 薄膜的成分分析

薄膜成分的测量可分为破坏性分析和非破坏性分析两种。非破坏性分析包括荧光X 射线分析、俄歇电子能谱分析、卢瑟福背散射分析、放射化学分析、低能粒子散射分析、电子探针X 射线微区分析、能量色散谱仪等；破坏性分析包括二次粒子质谱分析、低能粒子散射分析、感应等离子体耦合分析、原子吸收光谱等。

本论文薄膜成分采用日本电子生产的电子探针微区分析仪(Electron probe microanalyzer)。当高能电子束照射到样品上，可以放出各种东西来，见图2.2.2。其中由原子内核被激发而发射出的X射线可作为元素的标识。EPMA通常采用电子散射能谱(EDS)或波长散射能谱(WDS)进行信号的探测及鉴定。

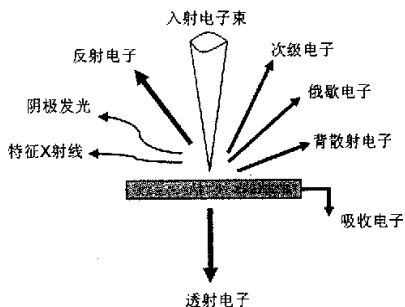


图 2.2.2 电子束照射样品产生的各种电子和射线

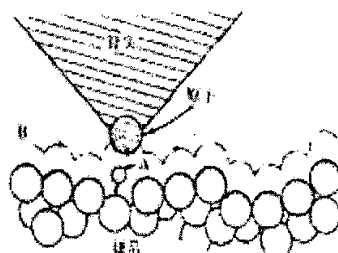


图 2.2.3 AFM 针尖端原子与样品原子间的相互作用

作为微量分析，EPMA是一种最方便、精确和快捷的成分测量方法。它的分辨率可以达到0.2 at%左右。由于B原子的原子量较小，薄膜很薄时产生的X射线强度也相应很小，这会降低数据的可靠程度。为此做成分分析的薄膜厚度一般在100 nm以上。测量中选取5个不同的点，然后平均各点得到测量值。

### 2.2.3 薄膜表面形貌分析

磁记录介质表面形貌的观测至关重要，它包括测量薄膜的粗糙度，晶粒的大小和分布，甚至微观区域内的成分偏析等【4】。本论文中采用了扫描电子显微镜（Hitachi S-4100 SEM，放大倍率：20~300000；分辨率：1.5 nm；加速电压：0.5~30 kV；样品最大尺寸：直径100 mm，厚度23 mm）和原子力显微镜（AFM, Topo Metrix 公司的TMX-2000 SPM）对薄膜的表面形貌进行了观察。

当电子束入射到样品时，会发生各种各样的现象，如图2.2.2中所示。SEM是根据检测到的二次电子，对样品微细结构进行观察的仪器。同时，根据反射电子的像可以清楚地观察到样品表面细小的凹凸。AFM是利用对原子间的相互作用力（通常检测的是斥力）进行检测，从而得到样品表面凹凸形貌的一种仪器，如图2.2.3。样品固定在空间XYZ三个方向的运动可独立控制、检测的平台上，固定探针与样品表面原子之间的作用力，根据探针的来回扫描运动得到样品表面的形貌。

从SEM与AFM图像，都可观测到晶粒的形貌，但由它们得到的晶粒尺寸往往是不同的，这是由于两者测量原理的不同，所以晶粒的定义也应该由具体的测量手段决定。本论文中晶粒尺寸的数值是假设柱形晶粒，由统计平均得出。需要指明的是，由SEM得到的晶粒尺寸往往要大于由透射电镜(TEM)得到的，而后者被广泛认为是晶粒的真实大小，这是因为普通SEM无法分辨距离很近的晶粒。

### 2.2.4 薄膜晶体结构的分析

物质的结构一般用X射线、电子、中子等的衍射现象来研究，而对于薄膜一般主要应用X射线和电子衍射。本论文的工作中，我们主要采用Rigaku 1300A和Rigaku2000X射线衍射仪对薄膜的晶体结构进行了分析。X射线衍射的原理请参考有关X射线衍射的专门书籍【5-7】。

本论文中很多样品的厚度在15nm左右，X射线在样品中的通行距离也在几十纳米左右，加上薄膜邻层间互扩散的影响，以至于普通 $\theta$ - $2\theta$ X射线产生的衍射峰强度很弱或者根本观测不到衍射峰。为了解决这个困难，我们采用了两种方法。一是多次扫描同一样品，然后进行衍射强度叠加，直至观测到明显的衍射峰；另一个是同条件下制备较厚的样品，通过它的X射线衍射谱来推得膜薄时样品的晶体结构。

根据X射线衍射的结果，不但可以得到材料的晶体结构类型，还可以得

到晶面之间的面间距以及晶粒的大小。用  $d_{hkl}$  表示晶面指数为(hkl)的晶面之间的面间距,  $d_{hkl}$  可由下式得到:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (2-1)$$

其中  $\theta$  为布拉格衍射角,  $\lambda$  为使用的X射线波长。假设薄膜垂直面内方向晶粒的长度为  $D$ , 衍射峰的宽度为  $B$ , 则晶粒的大小由谢乐 (Scherrer) 公式给出:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (2-2)$$

其中  $K$  为谢乐常数, 其取值与  $B$  的测量方法有关。当  $B$  为衍射峰的半高宽时,  $K$  取 0.89; 当  $B$  为衍射峰的积分宽度时,  $K$  取 1.05。需注意的是, 由公式 (2-2) 得到的晶粒尺寸是样品中单晶颗粒在薄膜垂直方向的连续性平均长度【7】。由于NdFeB薄膜的多晶体结构, 由SEM观测到的晶粒大小应该为单晶颗粒的聚集体。对于后者的研究, 更具有实际意义。另外, 应用2.1式前必须扣除应力和仪器峰宽对衍射峰的宽化影响, 严格讨论在文献中给出【5】。

### 2.2.5 薄膜磁学性能的测量

薄膜磁性的测量方法有很多种【8,9】, 在本论文中我们采用了振动样品磁强计法 (VSM, 日本东英公司的TOEI VSM-5S, 最大外场: 16 kOe; 灵敏度: 0.001 emu/V; 磁场扫描速度: 2.5 s/ $H_{\max}$  到 10 min/ $H_{\max}$ 连续可调、manual)。

VSM是基于电磁感应原理制成的仪器。它采用了尺寸较小的样品, 在磁场中被磁化后可以视为一个磁矩为  $m$  的磁偶极子。使样品在某一方向做小振幅振动, 用一组串联反接的探测线圈在样品周围感应该磁偶极子场的变化, 探测线圈中得到的感应电动势直接正比与样品的磁化强度。其详细的原理及设计在文献【8,9】中有详尽的描述。图2.2.4显示的是垂直磁记录介质易轴方向的磁滞回线。

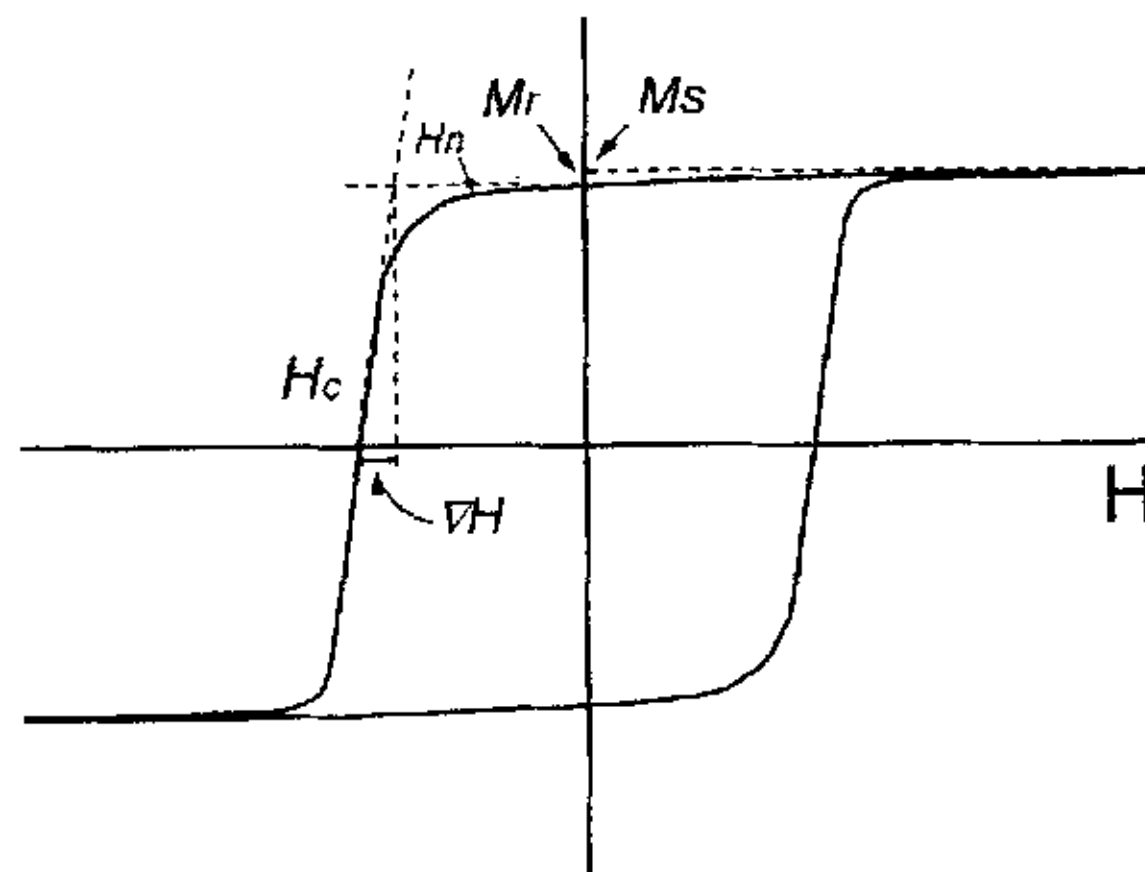


图2.2.4垂直磁记录介质易轴方向的磁滞回线

磁性薄膜用处的不同，人们关心的磁性参量也有所不同，就是同作为磁记录介质材料，用于水平记录和垂直记录的介质都有各自不同的要求【10, 11】。本论文研究的是垂直磁记录用介质，所以下面只对垂直磁记录有关的各磁学参量进行简单讨论：

- A. 饱和磁化强度 $M_s$ (saturation magnetization)。记录密度提高的同时，来自“位”的信息在不断减小，为保持足够的信噪比(signal to noise ratio)，介质必须具有较大的饱和磁化强度。但 $M_s$ 不能太大，因为垂直记录中退磁场正比于 $M_s$ 。理论模拟表明要实现 $1\text{Tb/in}^2$ 的记录密度，介质的 $M_s$ 在 $1\text{T}$ 左右比较合适【12,13】。
- B. 矩形比 $S$ (magnetization squareness,  $S = M_r/M_s$ )。超高密度垂直记录要求介质无退磁修正矩形比为1，及 $M_r = M_s$ 。这样不仅可以提高读出信号的强度，还有助阻止信息位中反磁化核的形成【14】。
- C. 成核场 $H_n$ (nucleation field)。这里 $H_n$ 定义为薄膜由饱和磁化到开始发生不可逆磁化反转时对应的外加磁场，一般在磁滞回线的第二象限。垂直磁记录要求 $H_n$ 必须有适量大小，以便减小信息写入时的“侧写入效应”【14】。
- D. 矫顽力 $H_c$ (coercivity or coercive field)。超高密度记录要求使用高磁晶各项异性的材料作为记录介质，以保持足够的热稳定性，相应的 $H_c$ 也很大。但考虑到现行磁头的写入能力，又要把它控制在一定的范围之内。
- E. 回线斜率 $\alpha$ (loop slope)。 $\alpha$ 是垂直记录介质中晶粒交换耦合作用强弱的表征【15】， $\alpha$ 越大说明晶粒间耦合作用越强。理论模拟和实验结果都表明， $\alpha$ 的最佳值在 $1\sim 2$ 之间【16】，这样既能满足减小过渡区宽度的要求，又可保持较高的信噪比。 $\alpha$ 的定义由下式给出，

$$\alpha = 4\pi \left. \frac{dM_r}{dH} \right|_{H_c} \approx 4\pi \frac{M_r}{\Delta H} \quad (2-3)$$

- F. 开关场分布 SFD (switch field distribution):

$$SFD = \frac{\Delta H}{H_c} \quad (2-4)$$

其中 $\Delta H$ 的定义参见图 2.2.5，它的数值等于磁化强度沿极限磁滞回线对外磁场的微分曲线的半高宽。SFD 的大小在某种程度上也是对磁性粒子间的磁性相互作用的表征。对于实际的体系而言，磁性粒子的尺寸一般是不均匀的，当磁性粒子间的耦合相互作用较弱时，体系的 SFD 的值较大，反之则较小。

- G. 磁晶各向异性常数 $K_u$ (magnetocrystalline anisotropy constant)。 $K_u$ 的大小和分布，对信息的写入过程以及介质噪音程度和热稳定性都有至关重要的影响，因此对它的正确测量显得非常重要。高密记录介质磁晶各项异性常数

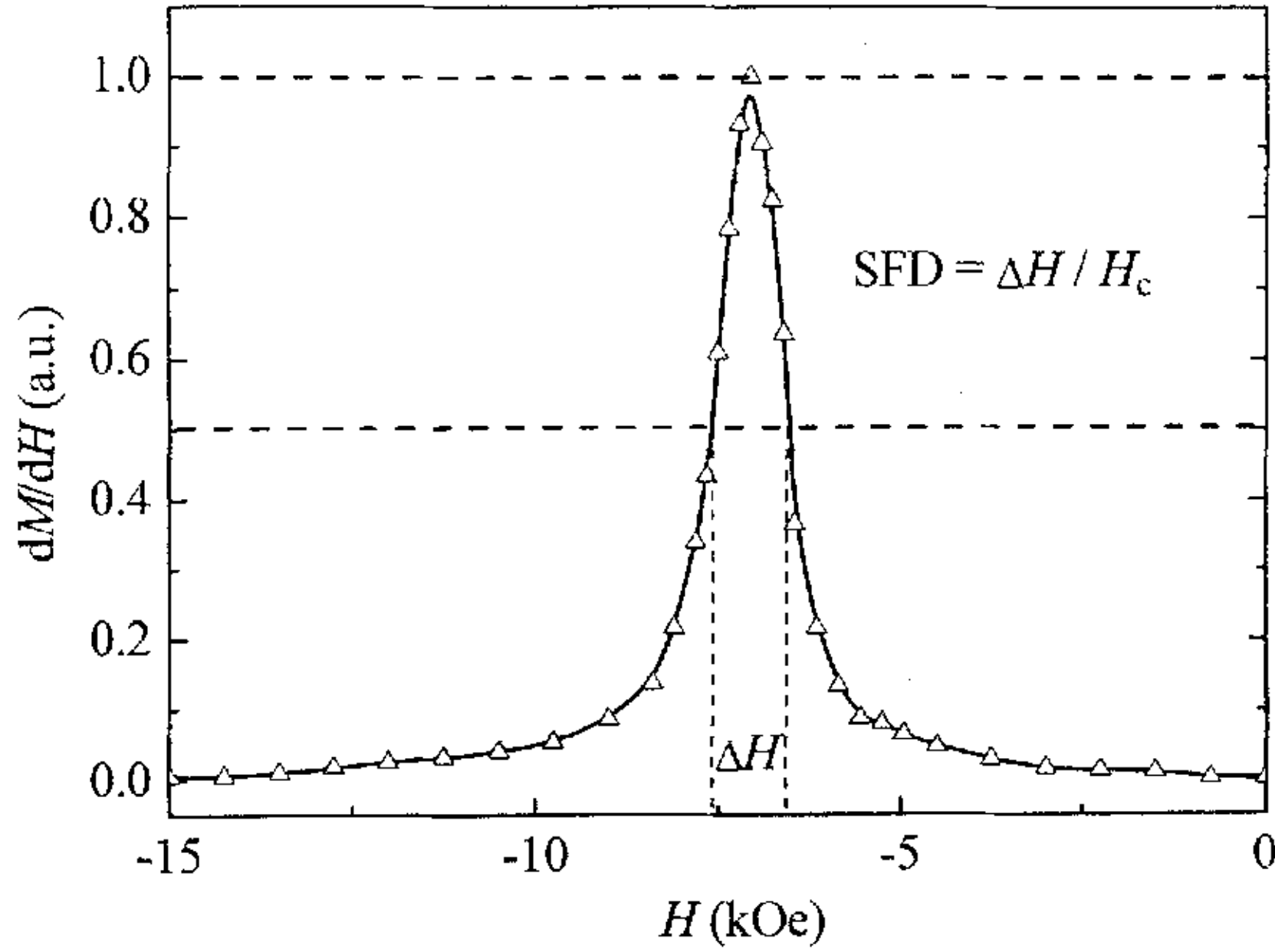


图2.2.5 磁化强度沿极限磁滞回线对外磁场的微分曲线

测量的方法比较多，特别对于垂直磁化的介质，例如转动磁滞损失分析测量、转矩仪测量、Flanders&Strikman测量法、奇异点法和 $H_c(t)$ 法等等【17-21】。实验上转矩仪应用最广泛，关于它的测量原理可于文献【22】中找到。下面对转动磁滞损失分析测量和奇异点法进行简单描述：

**转动磁滞损失分析 (rotational hysteresis loss analysis)** 该方法是固定样品于一恒定磁场，然后旋转外场 $\phi$ 度，则外磁场会对 $M_s$ 作用扭矩 $L$ 。磁场旋转一周，外场对单位体积样品所做的功为：

$$W_r = \int_{\phi_0}^{\phi_0+2\pi} L d\phi \quad (2.3)$$

$W_r$ 通常称为转动磁滞损失。外场旋转时，如果 $M_s$ 不作不可逆的转动，则 $W_r = 0$ ，这时转矩曲线和 $\phi$ 轴所包围的面积的正负部分相等。若发生不可逆转动，则上述正负面积就不相等， $W_r \neq 0$ 。如果连续从零增加外场，就可得到

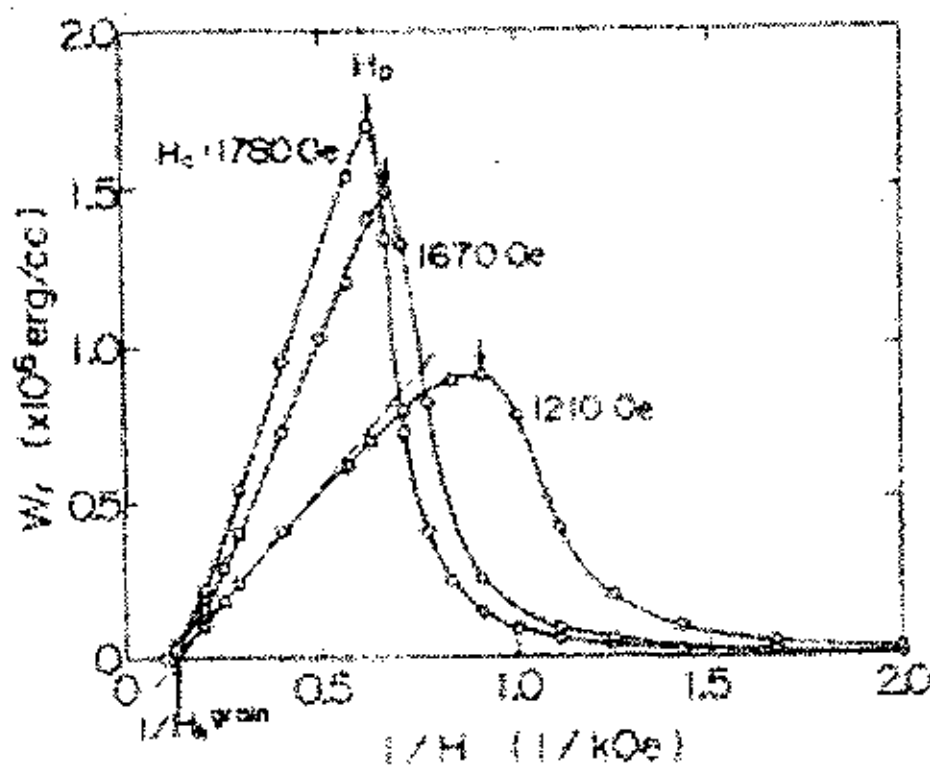


图2.2.6 三种CoNiP薄膜的 $W_r$ 随 $1/H$ 的变化

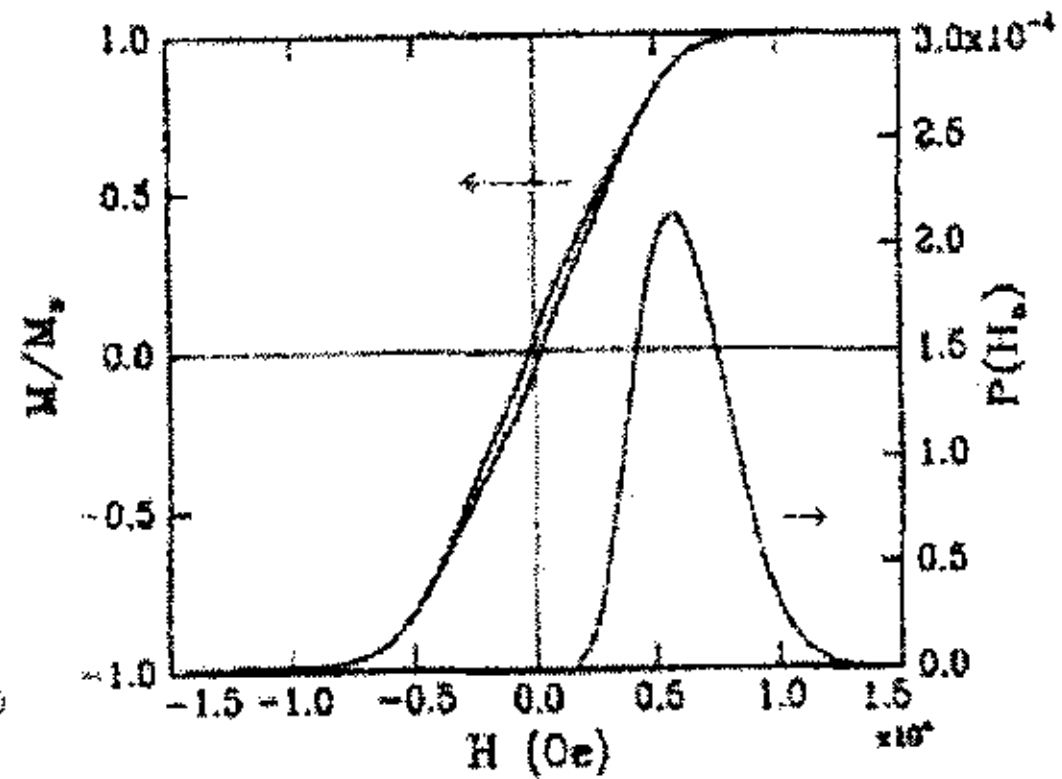


图2.2.7 CoCr薄膜难轴方向磁滞回线及相应各项异性场分布



如图2.2.6中所示的  $H_c \sim 1/H$  曲线【18】。 $H_c$ 把曲线的高场部分外延到  $H=0$ ，对应的外场即为介质的各项异性场。

**奇异点测量法(singular point detection)** 根据Stoner-Wohlfarth模型，对于一个单轴各项异性的单畴粒子体系，对它第一象限的难轴磁滞回线进行二阶微分时，在  $H = H_c$ 处会出现奇异点（极大值），例见图2.2.7【19】。根据对奇异点的测量，就可以得到有效磁晶各向异性场。它的具体理论推导见参考文献【23, 24】。

- H. 磁化反转体积  $V_{sw}$  (switching volume)。理论和实验都表明，磁性体的矫顽力  $H_c$  在磁化热翻转时是外加扫描场速率的函数【25, 26】。实验上可以由下面公式测得，

$$H_c(t) = C + (K_b T / M_s V_{sw}) \ln(dH/dt) \quad (2-5)$$

上式  $C$  是一个与扫描场速率  $(dH/dt)$  无关的常数， $K_b$  是波尔兹曼常数， $T$  是测量时的绝对温度， $M_s$  是样品的饱和磁化强度， $dH/dt$  的单位是 Oe/s。因此实验上  $H_c$  与  $\ln(dH/dt)$  应该成线性关系【27】。于是，可以由它们的斜率推出  $V_{sw}$ 。 $V_{sw}$  反映的是在晶粒磁化反转过程中旋转单位的体积，如果晶粒间无交换作用且为一致转动，则它等于晶粒的物理体积。所以， $V_{sw}$  的研究在讨论热稳定性与晶粒间交换作用关系，以及介质的反磁化过程方面都有重要的意义。

- I. 矫顽力与测量角度的函数关系曲线  $H_c(\theta)$ 。对于单轴取向的薄膜样品，通过  $H_c(\theta)$  的测量可以得到样品反磁化过程的信息。这将在第6章中详细讨论。

上面仅仅给出了用作磁记录介质材料的一些主要的磁性参数表征，它们的测量主要是在准静态条件下完成的。当它们用作磁信息记录层时，在很高的读写频率下，其各项磁性参数将与准静态下的性能表现出一定程度的差异。但这些准静态下得到的磁性参数对最终器件的性能具有决定性的影响。

### 参考文献

- 【1】 S. X. Wang and A. M. Taratorin, Magnetic Information Storage Technology, Academic Press, 1999.
- 【2】 直江正彦，日本応用磁気学会誌，Vol. 23, No. 5, (1999) 1752.
- 【3】 麻蒔立男著，陈昌存等译，薄膜技术基础，电子工业出版社，1988。
- 【4】 Bin Lu and David E. Laughlin, Microstructure of Longitudinal Media, 2002.
- 【5】 李树棠，晶体 X 射线衍射学基础，冶金工业出版社，1990。
- 【6】 C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., 1976.



- 【7】 黄胜涛, 固体 X 射线学, 高等教育出版社, 1985。
- 【8】 周文生, 磁性测量原理, 电子工业出版社, 1988。
- 【9】 李培森, 物性测量原理与测试分析方法, 兰州大学出版社, 1997。
- 【10】 S. Iwasaki, IEEE Trans. Magn. 15, (1980) 71.
- 【11】 H. N. Bertram and M. Williams, IEEE Trans. Magn. 36, (2000).
- 【12】 Roger Wood, IEEE Trans. Magn. 36, (2000) 36.
- 【13】 K. Ouchi and N. Honda, IEEE Trans. Magn. 36, (2000) 16.
- 【14】 T. Keitoku, J. Ariake, N. Honda and K. Ouchi, J. Magn. Magn. Mater. 235, (2001) 34.
- 【15】 N. Honda and K. Ouchi, J. Magn. Magn. Mater. 235, (2001) 289.
- 【16】 大内一弘, 中国讲演报告, 兰州大学, 2004。
- 【17】 杨正, 磁记录物理, 兰州大学出版社, 1986。
- 【18】 M. Takahashi, et al., IEEE Trans. Magn. 28, (1992) 3285.
- 【19】 G. Bottoni, D. Candolfo and A. Cecchetti, J. Appl. Phys. 81, (1997) 3794.
- 【20】 C. Papisoi Jr. and T. Suzuki, J. Magn. Magn. Mater. (2001).
- 【21】 G. R. Jones, et al., J. Appl. Phys. 87, (2000) 5711.
- 【22】 近角聪信 等著, 韩俊德 等译, 磁性体手册 (下册), 冶金工业出版社, 1984。
- 【23】 G. Bertotti, Hysteresis in Magnetism, (Academic Press), chapter 8, 1998.
- 【24】 G. Asti and S. Rinaldi, J. Appl. Phys. 45, (1974) 3600.
- 【25】 S. S. Mathotra, et al., IEEE Trans. Magn. 32, (1996) 4019.
- 【26】 P. Bruno, et al., J. Appl. Phys. 68, (1990) 5759.
- 【27】 C. Gao, et al., J. Appl. Phys. 81, (1997) 3928.

### 第3章 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的内禀特性及NdFeB薄膜

#### 3.1 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶相结构【1-3】

图 3.1.1 显示了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的初级晶胞结构。它是一个四方晶格，空间群为  $P4_2/mnm$ ，每单位晶格由四个  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物分子式或 68 个原子组成。根据中子衍射法和 x 射线粉末衍射法得到的晶格常数  $a=8.805\text{\AA}$ ， $c=12.20\text{\AA}$ 。在这个晶胞中，有 6 种 Fe 晶相位，分别是  $\text{Fe}(k_1)$ ， $\text{Fe}(k_2)$ ， $\text{Fe}(j_1)$ ， $\text{Fe}(j_2)$ ， $\text{Fe}(c)$  和  $\text{Fe}(e)$ ；两种 Nd 晶相位， $\text{Nd}(f)$  和  $\text{Nd}(g)$ ；一种 B 晶相位  $\text{B}(g)$ 。从图 3.1.1 可以看出，每个  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  单胞由 8 层沿  $c$  轴排列的重复结构组成。所有的 Nd 和 B 原子及 4 个  $\text{Fe}(c)$  原子位于  $z=0$  和  $z=1/2$  的镜像面内。这些镜面由通过  $4c$  位的  $4_2$  四方旋转轴连接而成。在这些面之间，其它 Fe 原子形成三种折叠网络。  $\text{Fe}(k_1)$ ， $\text{Fe}(k_2)$ ， $\text{Fe}(j_1)$  和  $\text{Fe}(e)$  原子组成了两种互成  $\sim 30^\circ$  角的略微变形的六角排列结构，它们包围着  $\text{Fe}(j_2)$  原子格网。

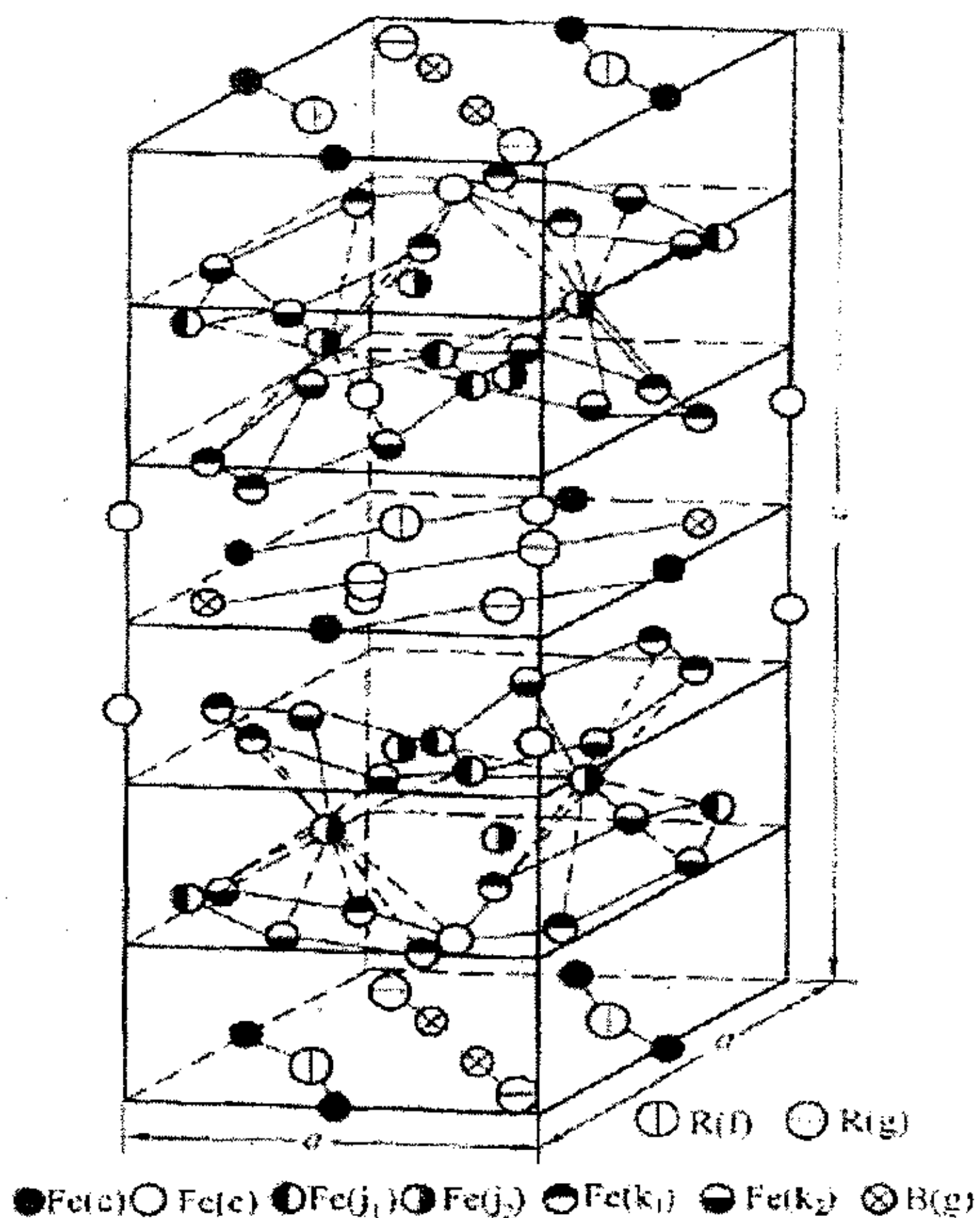


图 3.1.1  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的初级晶胞结构

为了改善NdFeB材料的磁性和温度稳定特性,通常会引入替代金属或类金属元素,如Zr, Co, Ta, Al, Mo, Mn, C, Si等。这些元素都可以直接进入 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶格,替换或部分替换主相原子,由于原子半径的差别,就会引起晶格常数的变化。另外,由于元素本身的物理性质或者替代温度的不同,替代原子会占据四方晶格中特定的晶位。本论文实验中,为了细化晶粒和调整介质的磁学性质,我们掺入了Zr, Al, Mo, Cu等元素。实验发现,Zr会部分替代Nd晶位,而Al, Mo, Cu等过渡金属则会有选择的占据不同的Fe晶位,导致了不同的替换物理效果。这些效应将在第5.2节中详细讨论。

### 3.2 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的内禀磁特性【1-4】

#### 3.2.1 Nd和Fe原子的磁矩及相互作用

稀土族Nd原子的磁矩主要来自于4f电子,而过渡族Fe原子的磁矩主要来自于3d电子。在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 结构中,由于同种原子在不同的晶位上受到的局域环境不同,导致同一原子存在不同的原子磁矩。用中子衍射和穆斯堡儿谱法,测量得到在293K时Nd的平均原子磁矩为 $2.27\mu_{\text{B}}$ ,Fe的为 $2.2\mu_{\text{B}}$ ,总的分子磁矩可以公式 $M_{\text{分子}}=14\mu^{\text{Fe}}+2\mu^{\text{Nd}}$ 得到。由此可以看到,在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 结构中主要由Fe贡献磁矩。当用非磁性金属元素替代Fe后,分子磁矩的变化可近似用稀释模型来描述,即 $M^{\text{Fe}}=14\mu^{\text{Fe}}-x(\mu^{\text{Fe}}-\mu^{\text{T}})$ 。但实验发现Cr或Al替代后, $M_{\text{s}}$ 的降低要快于稀释模型,这是由于Fe原子存在不同的晶位,元素选择性替代最较磁矩晶位(如 $8j_2$ 位)后,改变了Fe原子间的正交换作用强度,加速分子磁矩的降低。实验中,观测到掺入一定量的Cr后,整个薄膜的平均磁矩迅速减小,明显快于别的元素替换作用。详细结果将在第5章中讨论。

在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单胞中,共存在三种相互作用作用,即Nd-Nd, Nd-Fe, Fe-Fe。由于Nd的4f电子壳层的半径为0.03 nm,而 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中Nd-Nd或Nd-Fe的距离在0.3 nm左右,因此Nd-Nd互作用较弱。Fe的3d电子云层半径约为0.125 nm,当Fe原子间距为0.25 nm时,3d电子云有重叠,存在交换作用。当原子间距小于0.25nm时,3d电子云重叠过多,有负的交换作用。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 结构中,最小的原子间距为Fe-Fe之间,因此Fe-Fe间存在最强的交换作用,Nd-Fe介于中间。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的分子磁矩主要由Fe原子提供,而且Fe-Fe互作用也最强,因此它的温度特性主要与Fe-Fe间距有关。通常认为,当Fe-Fe间距大于0.25 nm,它们是铁磁性耦合的;当小于0.25 nm时,是反铁磁耦合的。某些元素的掺杂会引起 $M_{\text{s}}$ 的迅速降低(如Al),是由于减小了Fe-Fe间距,导致反铁磁耦合比例的增加。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 居里温度的实验值是585K。在磁记录硬盘中,实际的工作温度小于373K,所以认为NdFeB薄膜介质能基本满足记录系统对介质温度稳定性的要求。研究发现,通过掺杂Co等其它元素,可以进一步提高 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的居里温度和温度稳定性。

### 3.2.2 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的磁晶各项异性

众所周知,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物具有非常大的磁晶各项异性性能, 素有“磁王”之称。293K 时, 它的磁晶各项异性常数  $K_1=5.0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ,  $K_2=0.66 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ , 磁晶各项异性场  $H_a=7.3 \text{ T}$ , 易磁化轴平行于 c 轴。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的各项异性主要由 Nd 亚点阵和 Fe 亚点阵贡献, 比列大致为 7:3, 两者分别由 4f 和 3d 电子轨道磁矩与晶格场相互作用引起。Fe 亚点阵的各项异性能要比  $\alpha\text{-Fe}$  大地多。在晶体中, Nd 原子所在晶位处的晶格场是不对称的, 它使 4f 电子云的形状发生不对称性变化, 从而产生各项异性。3d 与 4f 电子存在很强的交换作用, 因此在较宽的温度区域内, 3d 与 4f 的各项异性具有相同的方向, 即沿着 c 轴。但是随着温度的降低, 易磁化轴会逐渐偏离 c 轴, 即发生自旋再取向现象。在 135K 时易磁化轴要偏离 c 轴约  $30^\circ$ , 到 130K 时  $K_1$  变成负值。

为了改进  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的永磁性能, 尤其是矫顽力, 人们研究了元素取代对  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的影响。用 Pr、Tb、Dy 等元素替代 Nd, 可以有效提高材料的硬磁性, 是因为  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{R}=\text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) 具有更强的磁晶各项异性性能。而用 Al、Ga、Cr、Si 等替代 Fe 原子, 实验发现也可以一定程度提高材料的各项异性性能, 这是由于这些替代元素选择占据了不同的 Fe 亚晶格位, 改变 Fe-Fe 间的交换作用。如 Al 原子可占据 Fe 的  $J_2$  晶位, 非磁性的 Al 占据  $J_2$  晶位使平面各项异性减小, 相当于增强了单轴各项异性, 从而提高了磁体的矫顽力。论文中, 我们研究了多种替代元素对  $H_a$  的影响。结果表明引入一定量的 Al, Zr, Cu 可以增加 NdFeB 薄膜的矫顽力, 而且保持薄膜的单轴各项异性取向, 尤其是 Cu 元素的替换大大增加了薄膜的  $H_c$ 。而当用 Ag 或 Mo 替换 Fe 后, 薄膜的矫顽力有所提高, 但薄膜的单轴各项异性取向被迅速破坏。详细结果和原因分析将在第 5.2 节中讨论。

### 3.3 添加微量元素对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的影响【5-15】

添加微量元素可以提高(优化)  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的微结构和内禀磁性能, 这在块体材料的研究中已普遍应用。根据添加元素在合金晶粒结构中的位置及所起的作用, 可以把它们分为替代型元素和掺杂型元素两种。其中替代型元素占据  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶格中某些原子的晶位, 从而改善材料的内禀磁性, 而掺杂型元素不取代晶格中的晶位, 它以脱溶物的形式析出于晶粒边界, 或阻碍晶粒的长大, 使其细化, 改善晶粒的微结构和磁性能, 或利用其特殊的物理特性改进硬磁性相的结晶过程。稀土—过渡族化合物存在一个很大的范围, 同一元素少量添加可以进入主相晶格, 但超过一定含量则会主相晶粒之外, 所以很难具体说那个元素属于替代元素或是掺杂元素。

从上面的内容可以知道, 元素替代是一个复杂的过程。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶格内存在多种不同的晶位, 不同的元素有着各自的优先替代位, 表现出不同的替代结果。如 Co 易替代 Fe 的  $J_2$  晶位, 可以增强 Fe-Fe 间的正交换作用, 提高磁化强度和居里温度, 但却迅速降低了材料的磁晶各项异性性能。Al 替代  $J_2$

晶位可以增强磁晶各项异性能,却降低了磁化强度和居里温度,过量替代又可反而迅速减小材料的矫顽力。所以替代元素的选择或量的精确控制是非常重要的。在第5.2节中,我们讨论了多中元素添加对NdFeB薄膜的影响。与块体材料追求更高硬磁性能不同,我们的目的是提高薄膜的垂直取向,改善薄膜的微结构和表面形貌,特别是细化和均匀磁性晶粒。这种需要性已在绪论中阐述。在添加元素的选取和添加量的控制上,与块体材料有所不同,因为薄膜中的添加是由磁性晶粒的取向、尺寸及晶粒间相互作用决定的。另外,薄膜制备过程受多种溅射条件的影响,决定了薄膜材料会表现出与块体材料不同的添加效果。

### 3.4 NdFeB 薄膜的试制

由于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 材料的高磁能性,所以自它的发明以来,人们就寄期望它在微型化器件领域的重要应用,并对NdFeB薄膜展开了广泛的基础研究【16-27】。但由于受溅射条件和成分等诸多条件的影响,要制备出高性能的NdFeB薄膜确实不是一件容易的工作。论文工作开始,我们在玻璃基片上试制了NdFeB薄膜,考察硬磁性相生成的可能性及条件。

根据发表的研究结果,我们选择薄膜的成分为 $\text{Nd:Fe:B}=19.3:72.7:8.0$ ,膜厚为300 nm。基片温度 $T_s$ 对2:14:1硬磁相的生成有决定性影响,所以开始以 $T_s$ 为变量进行研究。图3.4.1显示了不同溅射温度下NdFeB薄膜的X射线衍射谱。从图中可以看到, $\alpha\text{-Fe}(110)$ 出现于所有的样品图谱中,且峰值很强,说明软磁性 $\alpha\text{-Fe}$ 相在薄膜磁性相中占重要成分。当温度上升到365 °C时,出现了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(004)$ 、(105)和(006)峰,表明此温度下硬磁性相已开始生成,而且结晶粒子的c轴都趋向垂直于膜面方向排列。但当温度继续升高到455 °C时,硬磁性相消失,代替的是Nd氧化物峰的形成,且温度越高出现的氧化物峰越多。这说明硬磁性相只能在一定的温度范围内生成,这与图3.4.2中所示薄膜磁性随溅射温度的变化是一致的。其中“ $\perp$ ”代表垂直于膜面的方向,“ $\parallel$ ”表示平行于膜面,本论文中皆如此表示。从图3.4.2a中可以看到,垂直方向矫顽力 $H_c$ 在400 °C附近达到最大值约2.7 kOe,更高温时减小与水平方向一致,这充分表明溅射在玻璃基片上的NdFeB薄膜,只有在合适的溅射温度下才表现为硬磁性。另外如图3.4.2b中所示,当温度小于400 °C时,垂直方向剩磁比 $S$ 大于面内,说明该剩磁状态下薄膜磁化有垂直方向上的择优取向,这与该温度下样品的X射线谱反映相一致。

图3.4.3显示的是不同溅射温度下NdFeB薄膜的SEM图像。从图中可以看到,345 °C下溅射的薄膜里基本上看不清晶粒的存在,说明该薄膜大部分应该由非晶相组成,这也能说明为什么从X射线谱上只看到了微弱的 $\alpha\text{-Fe}$ 相。420 °C下溅射的薄膜里能看到很多条状晶粒,尺寸在40 nm × 100 nm左右,而当温度继续升高时,晶粒反而变小,并形成很多聚合体。这似乎说明结晶粒子的尺寸除了受结晶温度的影响外,物质的内禀属性对晶粒的生长也有很大的作用。

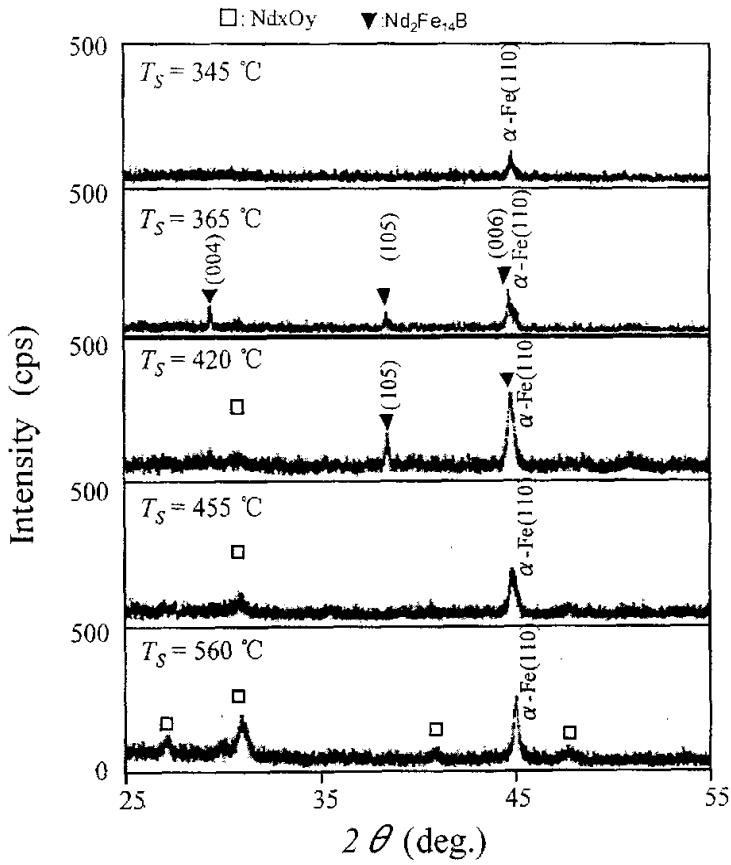


图 3.4.1 不同基片温度下 300nm 厚 Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> 薄膜的 X 射线衍射谱

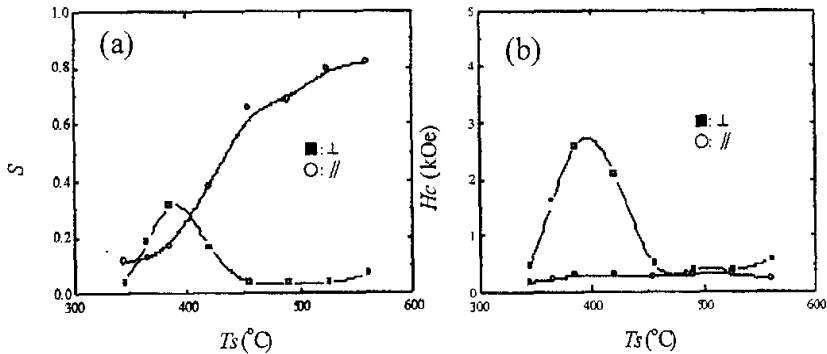


图 3.4.2 基片温度对 300nm 厚 Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> 薄膜磁性的影响: a 剩磁比 S; b 矫顽力 H<sub>c</sub>



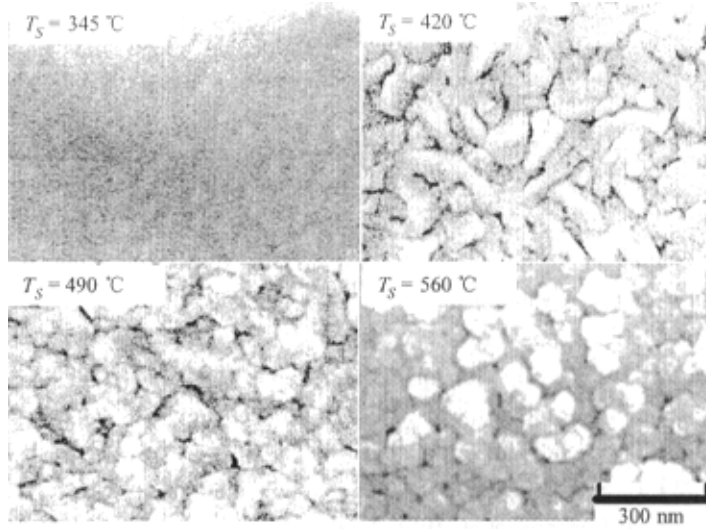


图3. 4. 3 不同基片温度下300nm厚 $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{73}\text{B}_8$ 薄膜的SEM图像

综合以上结果，我们可以知道在加热的玻璃基片上可以制备出硬磁性NdFeB薄膜，且磁畴具垂直择优取向。但由于Nd原子在高温下容易被氧化（主要是因为高温促进了基片内氧原子往薄膜内部的扩散【17,23】），加热温度必须控制在一定的范围之内，这可能造成薄膜的不完全硬磁性晶化，致使薄膜中存在大量软磁性相。而且在此条件下制备出样品的SEM观测，反映的晶粒形貌也很不适合磁记录介质要求，所以直接在玻璃基片上沉积NdFeB薄膜是行不通的，必须寻求别的解决办法。

#### 参考文献

- 【1】 J. F. Herbst, Rev. Mod. Phys. 63, (1991) 819.
- 【2】 周寿增, 董清飞, 超强永磁体—稀土铁系永磁材料, 冶金工业出版社, 1999.
- 【3】 E. Burzo, Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloy, Rep. Prog. Phys. 61, (1998) 1099.
- 【4】 高汝伟, 代由勇等, 纳米晶复合永磁材料的交换耦合相互作用和磁性能, 物理学进展, Vol. 21, (2001) 131.
- 【5】 A. Micski and B. Uhrenius, J. Appl. Phys. 75, (1994) 6265.
- 【6】 Z. H. Chen, B. G. Shen and W. S Zhan., Phys. Rev. B 51, (1995) 12433.
- 【7】 J. Fidler and J. Bernardi, J. Appl. Phys. 70, (1991) 6456.
- 【8】 J. Bernardi and J. Fidler, J. Appl. Phys. 76, (1994) 6241.
- 【9】 K. Raviprasad, N. Ravishankar and K. C. Padhyay, J. Appl. Phys. 83, (1998) 916.
- 【10】 B. Gried and K. J. Fritz, J. Appl. Phys. 70, (1991) 6447.
- 【11】 B. Cheng and M. Zhang, ISPM95, Seoul Korea, (1995) 745.

- 【12】 M. Tokunaga, IEEE Trans. Magn. 23, (1987) 2287.
- 【13】 F. E. Camp and A. S. Kim, J. Appl. Phys. 70, (1991) 6348.
- 【14】 C. J. Yang, E. B. Park, and Y. S. Hwang, J. Magn. Magn. Mater. 212, (2000) 168.
- 【15】 F. J. Cadieu, Handbook of thin film Device, edited by Maurice H. Francomoe, Vol. 4: Magnetic Thin Film Devices, Chapter One, Academic Press, (2000) 1.
- 【16】 F. J. Cadieu, et al., IEEE Trans. Magn. 22, (1986) 752.
- 【17】 K. D. Aylsworth, et al., J. Appl. Phys. 64, (1989) 5742.
- 【18】 H. Homburg, et al., J. Magn. Magn. Mater. 83, (1990) 231.
- 【19】 Y. D. Yao, et al., J. Appl. Phys. 73, (1993) 5881.
- 【20】 B. A. Kapitanov, et al., J. Magn. Magn. Mater. 127, (1993) 289.
- 【21】 Eric E. Fullerton, et al., IEEE Trans. Magn. 32, (1996) 5.
- 【22】 H. Sun, et al., J. Magn. Magn. Mater. 164, (1996) 18.
- 【23】 D. J. Mapps, et al., IEEE Trans. Magn. 33, (1997) 3007.
- 【24】 T. Shima, et al., J. Magn. Magn. Mater. 177-181, (1998) 911.
- 【25】 Y. B. Kim, et al., J. Magn. Magn. Mater. 234, (2001) 489.
- 【26】 V. Neu, et al., J. Appl. Phys. 91, (2002) 8180.
- 【27】 L. Castaldi, et al., J. Appl. Phys. 93, (2003) 9165.
- 【28】 C.L. Platt, et al., J. Magn. Magn. Mater. , (2002)

## 第4章 NdFeB/X 双层膜

从 NdFeB 薄膜的试制研究中知道, 由于 Nd 原子的极易氧化性, 直接在玻璃基片上是很难制备出具有很好硬磁性的 NdFeB 薄膜。技术上解决的办法一是采用单质基片 (如 Ta, Ti, Si, C 等), 另一个是在沉积磁性层前, 先在基片上溅射一定厚度的衬底层, 来阻止基片中氧原子向磁性层的扩散。前一种方法制备简单, 但是基片费用高, 而且不能完全解决 Nd 的氧化问题, 因为单质基片置于溅射腔室前表面已经被氧化。所以人们基本上采用后一种方法, 本论文也是如此。我们知道对于正四面体结构, 如果它的晶格常数满足  $c > a$ , 为使单位面能量最小化, 在非晶基片上该材料薄膜应该以密堆积面 (001) 平行膜面生长【1,2】, 所以 NdFeB 薄膜在玻璃基片上容易获得 c 轴的垂直取向结构, 如图 3.4.1 所示。然而衬底层使用以后, 由于它与磁性相晶格常数的差别以及原子间相互作用能的不同【1,3】, 可能会破坏  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒的自然垂直生长。实验上为了制备出织构化的 NdFeB 薄膜, 采用过的技术手段有以下几种【4-23】:

- 外延生长 (epitaxy)
- 多层膜结构 (multilayer structure)
- 选择热能化溅射 (selectively thermalized sputtering)
- 磁场热处理 (annealing under magnetic field)
- 成分调控 (composition modification)

在以上方法中, 外延生长法制备的 NdFeB 薄膜取向化程度最高。但在文献【4,10,17】中, 研究者采用的是分子束外延 (MBE) 或者使用的是单晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基片制备 NdFeB 薄膜, 而且沉积温度都在 600 度以上, 这不适合于可能的大规模应用。另外他们的薄膜厚度很多都在  $1\mu\text{m}$  左右, 根本无法作为磁记录介质。

本章的实验内容是研究在不同金属衬底层上 NdFeB 薄膜的生长情况, 希望从中发现合适的衬底材料, 使在普通的玻璃基片也能获得高度垂直取向的 NdFeB 薄膜, 而且这种取向必须在较低的溅射温度和较薄的磁性层厚度下实现。关于衬底材料的选择, 文献中没有明确的标准。我们的选取原则是衬底层材料与磁性层  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (001) 面晶格常数的失匹配系数  $f$  较小, 另外使用费用相对较低。 $f$  的定义为:

$$f = (a_0^u - a_0^m) / a_0^m = \Delta a_0 / a_0^m \quad (4-1)$$

上式中,  $a_0^u$  与  $a_0^m$  分别表示衬底层与磁性层的晶格常数。

#### 4.1 NdFeB/Ta 薄膜的结构和磁性

Ta 是水平磁记录介质中常用的添加元素, 它的单质薄膜是体心立方结构, 晶格常数  $a=3.305 \text{ \AA}$ , (110) 面平行于薄膜平面。Hannemann 等利用脉冲激光沉积法在单晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) 面上外延 50 nm Ta (110) 衬底层, 在其上成功外延生长出了高度垂直取向的 NdFeB 薄膜【4】。Piramanayagam 等用溅射的方法, 在 Ta 单晶基片上也制备出了较好垂直磁化取向的 NdFeB 薄膜【9】。但 Tsai 等人【24】却在 Ta 衬底上只获得了各向同性的 NdFeB 薄膜。本章节实验中, 我们也讨论了 Ta 衬底层对磁性层薄膜微结构和磁性的影响。Ta 衬底层的厚度为 100 nm, 溅射温度与磁性层相同, 磁性层的成分为 Nd:Fe:B=19.3:72.7:8.0。

##### 4.1.1 溅射温度的影响

图 4.1.1 显示了不同溅射温度下 NdFeB(300 nm)/Ta(100 nm)薄膜的 XRD 谱。整个图谱中只出现了 Ta 的 (110) 峰, 说明 Ta 衬底在平行于膜面方向上具有很好的取向。从图中可以知道, Ta 衬底的使用有效抑制了玻璃基片中氧原子向磁性层中扩散, 大大降低了 Nd 原子的氧化。560 °C 时薄膜中出现了 NdO (111) 峰, 这应该是腔室内残留空气中氧原子与 Nd 原子高温下反应的结果, 因为本底真空只有  $5.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 。从 XRD 谱来看, 残留氧原子对整个薄膜的硬磁性影响已很不明显。在图 4.1.1 中, 345 °C 时磁性层中没有衍射峰出现, 意味着此时薄膜基本处于非晶态结构。到 365 °C 时观测到了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (214)峰, 说明薄膜开始硬磁性晶化。随着温度继续增加, 代表不同取向的衍射峰也都逐渐出现, 薄膜的各向同性结构非常明显。当温度上升到 525 °C 时, 代表垂直取向的(004)、(006)和(008)峰逐渐增强, 而其它方向的衍射峰减弱或消失。XRD 结果表明, NdFeB 薄膜在 Ta 衬底上低温溅射时 ( $T_s < 525 \text{ °C}$ ) 表现为磁各向同性, 而到高温下 ( $T_s > 525 \text{ °C}$ ) 却表现出很强的磁垂直各向异性结构。与图 3.1.1 相比较, 我们知道 Ta 衬底层在基片温度较低时不利于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相 c 轴的自然垂直取向生长, 这可能是因为 Ta(110)晶面与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (00 $l$ )晶面的匹配关系不好的缘故。根据(4-1)式, 我们计算了两晶面间的最佳匹配关系为:  $\text{Ta}(110)[003] \parallel \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)[100]$  的  $f$  为 -12.6%,  $\text{Ta}(110)[2\bar{2}0] \parallel \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)[010]$  的  $f$  为 6.2%。根据 Frank and Van der Merwe 理论, 只有在失匹配度小于约 9 % 时, 两层膜之间才会有较好的外延生长关系。文献上用 MBE 或者 PLD 法外延制备 NdFeB 薄膜表明, 只有在一定的基片温度下,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (00 $l$ )面才会在 Ta(110)面上外延生长, 因为提高溅射温度可以增加膜中原子的扩散动力, 可以在一定程度上弥补 Ta (110) 面与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (00 $l$ )面匹配关系的不足【1,4】。在温度大于 525 °C 时, 我们也在 Ta 衬底上获得了质量较好的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (00 $l$ )晶相薄膜。但对于 300 nm 厚的薄膜, 已不能完全用外延的理论去解释薄膜的微结构取向, 还必须考虑薄膜中晶粒的形状、生长过程以及溅射条件的影响【1-3】。

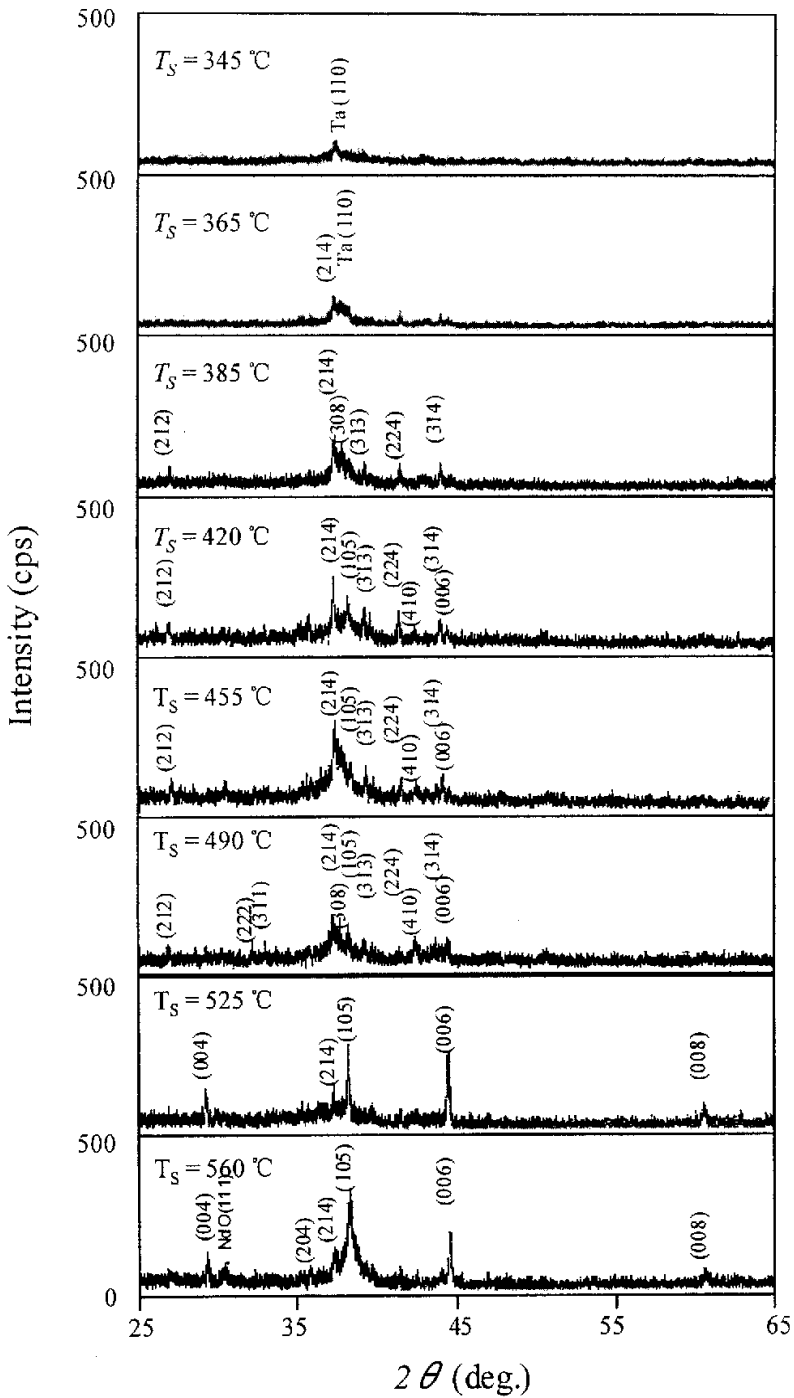


图4.1.1 不同溅射温度下 $\text{Nd}_{19.3}\text{Fe}_{72.7}\text{B}_{8.0}$  (300nm) / Ta (100nm) 薄膜的X射线衍射谱

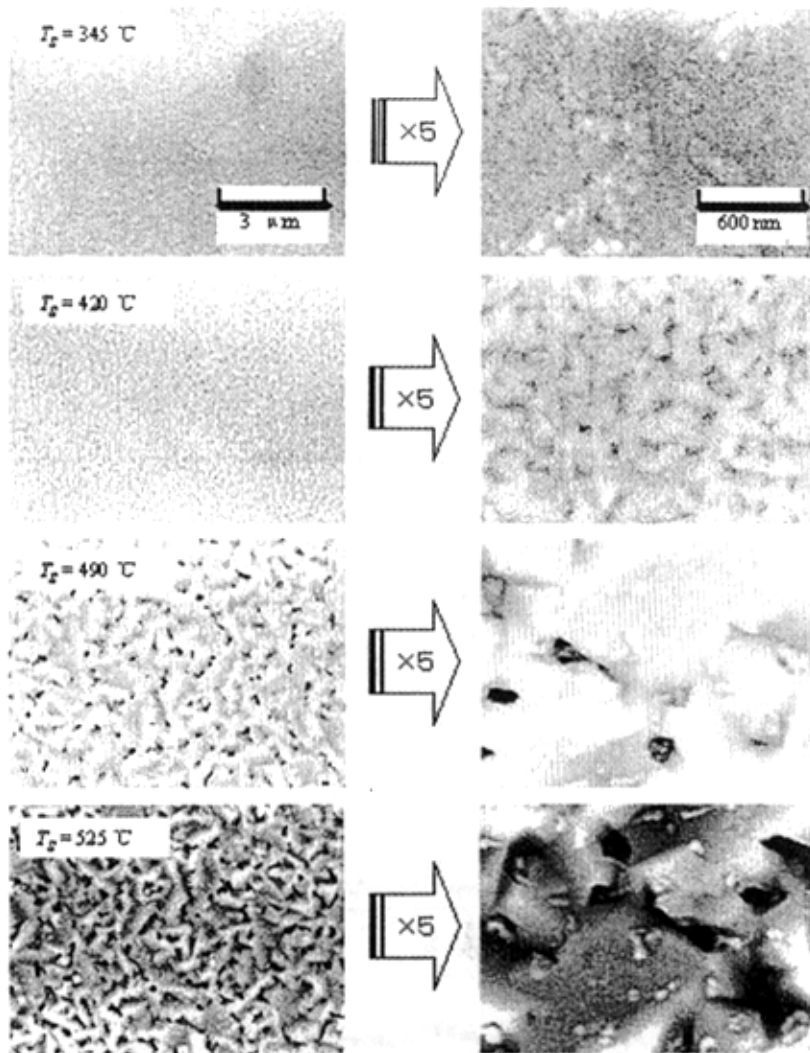


图4.1.2 不同溅射温度下Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (300nm)/Ta (100nm) 薄膜的SEM图像

图 4.1.2 显示的不同溅射温度下 NdFeB/Ta 薄膜的 SEM 图像。其中右栏是左栏中选取一个区域的 5 倍放大图像。从左栏图中可以发现，温度低于 420 °C 时薄膜表面非常平整连续。放大后，345 °C 下溅射的薄膜里没有观测到晶粒的存在，而在 420 °C 下溅射的薄膜里晶粒结构已非常明显，晶粒形状也比较规则。温度上升到 490 °C 后，薄膜形貌变得非常粗糙，整个薄膜表面由无数块状区域组成。根据 Thornton 理论【25】，当溅射温度  $T_s$  与物质熔点  $T_m$  比满足  $0.3 < T_s/T_m < 0.5$  时，薄膜中易形成柱状晶结构。所以我们认为，在高温



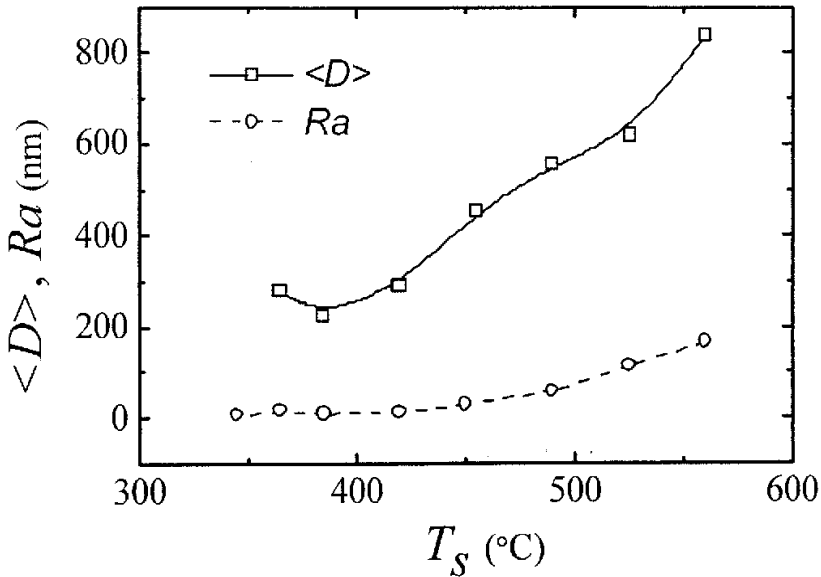


图4.1.3 不同溅射温度下AFM测得Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (300nm)/Ta (100nm)薄膜的平均晶粒尺寸<D>和粗糙度Ra

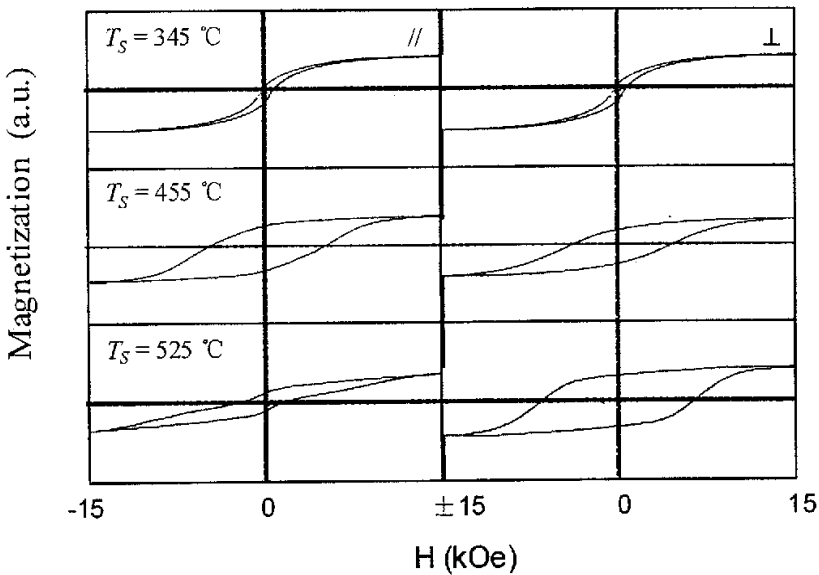


图4.1.4 溅射温度为345 °C、455 °C和525 °C时的Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub>(300 nm)/Ta(100nm)薄膜的无退场修正的磁滞回线

下 ( $450\text{ }^\circ\text{C} < T_s < 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) 溅射的 NdFeB 薄膜是由粗大的柱状晶组成的, 在晶柱间会存在有较大的缝隙。Kim 等人通过 SEM 确实观察到了 NdFeB 薄膜在 Ta 层上的柱状晶结构, 不过他们认为这种结构是由基片内热量的梯度分布引起的【12】。从放大的图像中还可以看到, 薄膜中很多地方已形成了连续性结构, 说明当薄膜溅射到一定厚度时, 部分晶柱边界开始消失, 出现了晶柱

合并。晶粒边界相减小的同时会引起晶粒间相互作用能的增加，Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 晶粒间的互相干扰可能导致了 c 轴的垂直取向【26】，也有人认为柱状晶结构可以直接产生垂直各向异性【27】。图 4.1.3 给出了不同溅射温度下 NdFeB/Ta 薄膜平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$  和粗糙度  $Ra$  的 AFM 测量结果。从图中可以看出，随着溅射温度的提高，晶粒也近似线性增长，最小的  $\langle D \rangle$  也在 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 单相临界尺寸 200nm 之上，说明 300 nm 厚的 NdFeB 薄膜里磁性晶粒均为多畴结构。 $Ra$  在温度高于 455 °C 之后逐渐增大，可能是薄膜开始以柱状晶方式生长的缘故。此时  $Ra$  在 100 nm 以上，超过了磁性层厚度的三分之一，可见薄膜的粗糙程度是非常大的。由上可知，溅射温度对晶粒形貌及尺寸有决定的作用，要想控制它的长大，必须降低溅射温度，而这又与我们需要垂直取向的 NdFeB 薄膜相矛盾。

图 4.1.4 显示了 345、455 和 525 °C 下溅射的 NdFeB 薄膜的无退磁场修正磁滞回线。从图中可以明显看出，345 °C 下沉积的薄膜是软磁性的，结合它的 XRD 谱可确定它为 NdFeB 的无定形态结构【28】；455 °C 下溅射的 NdFeB 薄膜的硬磁性已很明显，且面内与垂直方向回线的形状、矫顽力 (>4 kOe) 非常接近，表明它为典型的磁各向同性薄膜；而比较 525 °C 薄膜两方向的磁滞回线，可知该薄膜具有很高的垂直易轴取向。图 4.1.5 显示了溅射温度对 NdFeB 薄膜矩形比  $S$  的影响，对矫顽力  $H_c$  的影响表示在图 4.1.6 中。图中两磁性量表现出了相同的变化趋势。从它们的数值变化可以知道，NdFeB 薄膜

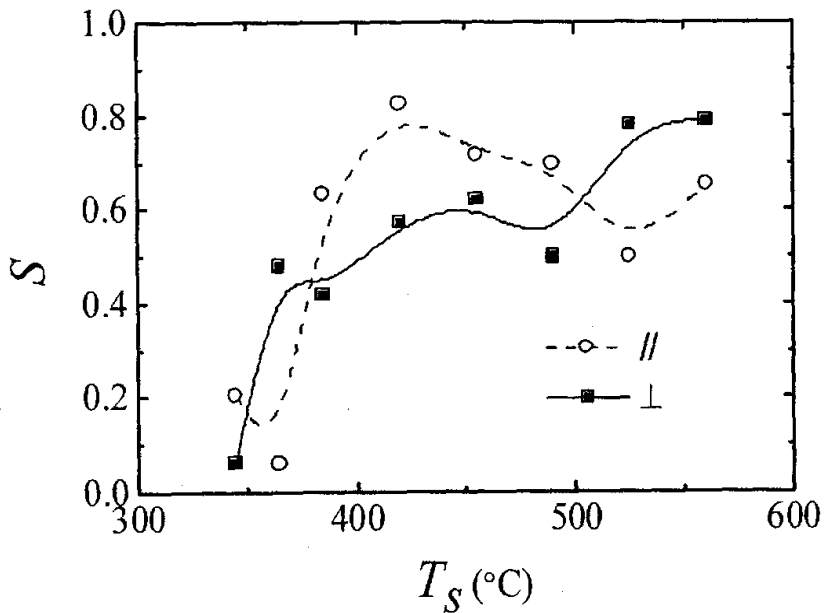


图4.1.5 溅射温度  $T_s$  对 Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (300nm) / Ta (100nm) 薄膜剩磁比  $S$  的影响

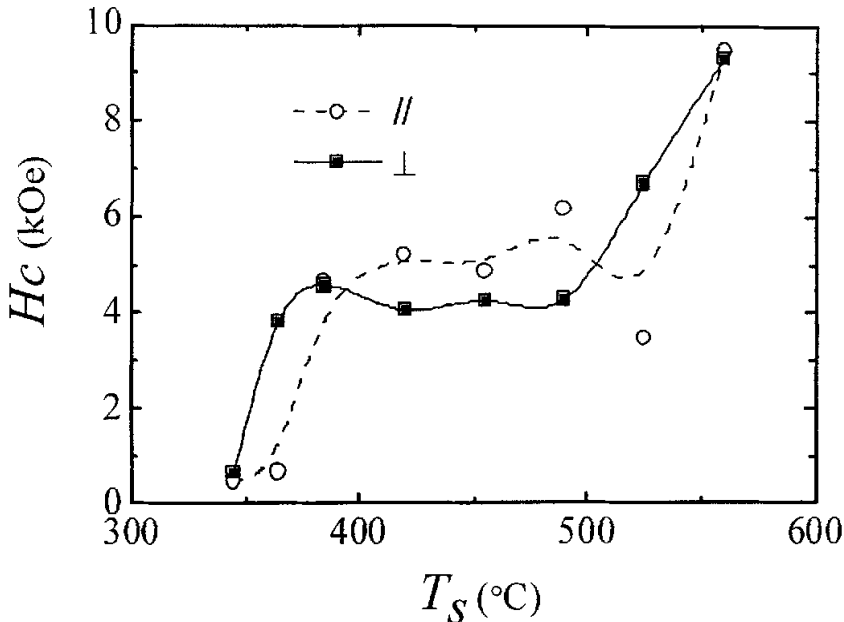


图4.1.6 溅射温度  $T_s$  对  $\text{Nd}_{19.3}\text{Fe}_{72.7}\text{B}_{8.0}$  (300nm) / Ta (100nm) 薄膜矫顽力  $H_c$  的影响

在不到 400 °C 时已经开始硬磁性晶化, 超过 500 °C 之后晶化进一步加强。由于没有修正退磁场的影响,  $T_s < 500$  °C 时垂直方向矩形比要小于水平方向, 不过此温度范围内的  $H_c$  曲线表明薄膜磁矩略微有面内择优取向。XRD 的结果表明溅射温度高于 500 °C 后薄膜应该具有很强的垂直各向异性, 但这在曲线上表现并不明显, 可能是因为我们的 VSM 没有完全磁化样品, 高温时所测的只是 NdFeB 薄膜的局部磁滞回线。如果在更高场下测量, 应该可以得到更大的矫顽力值。尽管如此, 在最大外场(1.5 T)下测得的矫顽力已达到 9 kOe, 这说明薄膜的硬磁性晶化程度已非常高。

#### 4.1.2 磁性层厚度的影响

通过前面的研究我们知道溅射温度对 Ta 衬底上 NdFeB 薄膜的 c 轴取向有决定性作用。在溅射温度大于 525 °C 时, NdFeB 薄膜具有很高的垂直单轴各向异性。在接下来实验中, 我们讨论了磁性层厚度对薄膜结构和磁性的影响, 想知道 Ta 衬底上生长的 NdFeB 薄膜能否在更接近磁记录介质厚度的范围内仍旧保持较好的 c 轴垂直取向。薄膜的溅射温度  $T_s = 525$  °C。

图 4.1.7 给出了不同磁性层厚度的 NdFeB/Ta (100nm) 薄膜的 XRD 谱。从图中看到, 只有在薄膜厚度大于 150 nm 后, 磁性层中才明显有衍射峰出现; 随着厚度增加, 出现的衍射峰也逐渐多; 在厚度小于 250 nm 时, (322)和(314)峰值强度明显高于 (00l) 峰, 到 300 nm 后 (00l) 及 (105) 峰才增强为主峰。XRD 表明磁性层在 Ta 衬底层上大致经历了三个生长过程: 在 150 nm 之

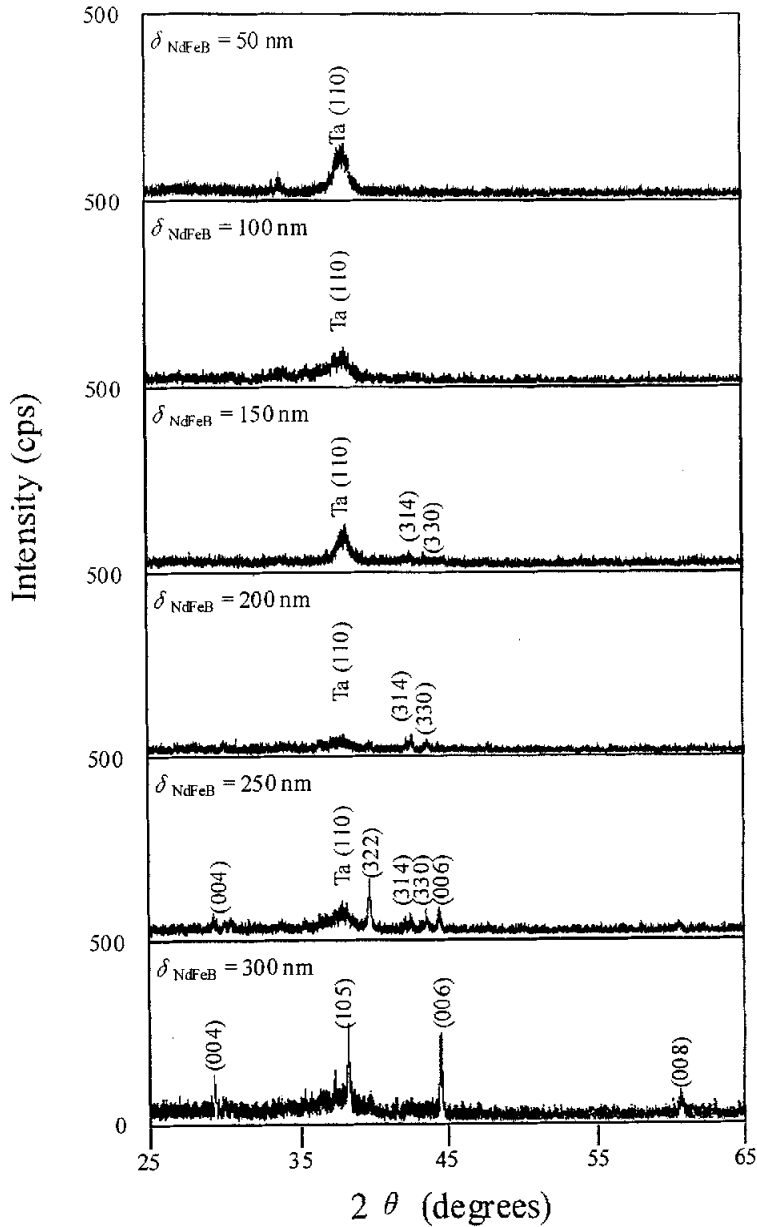


图4.1.6 不同磁性层厚度的 $\text{Nd}_{19.3}\text{Fe}_{72.7}\text{B}_{8.0}$  ( $\delta$ )/Ta (100nm) 薄膜的XRD谱。溅射温度 $T_s=525^\circ\text{C}$

前表现为低硬磁性晶化的初始层；从 150 到 250 nm，逐渐表现为增强的各向同性硬磁性结晶层；到 250 nm 后，磁性层开始以 c 轴垂直取向的方式生长。在溅射法制备的薄膜中，一般都存在一个磁性较差的初始层，这是因为溅射产生的高能粒子轰击膜面，加速了界面间原子的互扩散，从而引起磁性层成分的偏离，进而影响薄膜的磁性。不过这里定义的初始层有点过厚，作为物质磁学特性的研究，更科学的定义还应考虑薄膜磁性随膜厚的变化。由以上

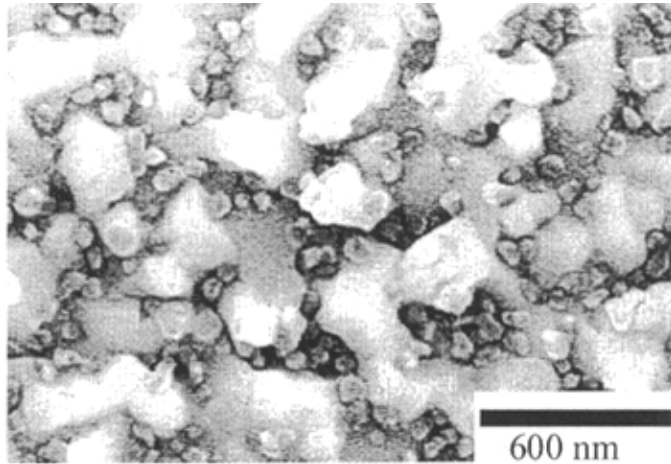


图4.1.8  $\text{Nd}_{19.3}\text{Fe}_{72.7}\text{B}_{8.0}$  (100nm) / Ta (100nm) 薄膜的SEM图像

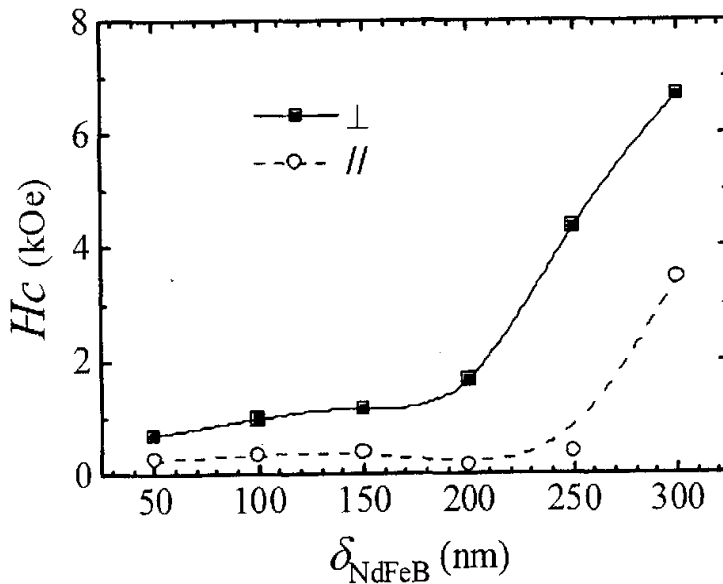


图4.1.9 磁性层厚度  $\delta$  对  $\text{Nd}_{19.3}\text{Fe}_{72.7}\text{B}_{8.0}$  / Ta (100nm) 薄膜矫顽力  $H_c$  的影响

分析可知,本实验中不存在着明显的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$  面在 Ta(110) 面上的外延生长关系,薄膜最终的垂直织构可能与晶粒的生长过程联系更大。但是 Piramanayagam 等【9】却发现随着膜厚的减小, Ta 基片上的 NdFeB 薄膜反而表现出更强的垂直各向异性,其它研究小组也有类似报道【20】。Parholf 等【11】在 Cr 衬底上溅射 NdFeB 薄膜时发现, Cr 衬底的粗糙度会严重影响  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒的取向。这告诉我们可能是由于过大的粗糙度破坏了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$  面在 Ta 衬底上的外延生长,而 AFM 测量结果确实发现 525 °C 下溅射的 NdFeB/Ta (100nm) 薄膜的平均粗糙度都在磁性层厚度的三分之一左右,且

AFM 图像上波峰与波谷的最大高度差达到了磁性层厚度的五倍以上。过大的粗糙度导致了 150 到 250 nm 间晶粒的无规生长,同时也增加了起始层的厚度。

图 4.1.8 显示的是 100 nm 厚 NdFeB 薄膜的 SEM 图像。从图中可以看到,薄膜主要由两种大小不一的粒子体系组成,大的尺寸在 200 nm 左右,小的在 50 nm 左右,它们可能代表着不同的化学成分,但无法具体确定,因为其 XRD 没能明显反映出任何衍射峰。与同一溅射温度下 300 nm 厚薄膜的 SEM 图像相比(见图 4.1.2),这里晶粒的均匀性和平整度显得更差,它可能是磁性糟糕的原因。

图 4.1.9 给出了磁性层厚度  $\delta$  与 NdFeB 薄膜矫顽力  $H_C$  的关系。如图所示,当厚度大于 200 nm 以后,矫顽力迅速增加,意味着硬磁性晶化程度在提高,这与 XRD 谱是一致的。对于 100 nm 厚的 NdFeB 薄膜,它的垂直矫顽力也超过了 1.0 kOe,标明了它硬磁性的本质,虽然 X 射线没能反映任何硬磁性晶相的存在。这说明两个相对的问题,一是 100 nm 厚的 NdFeB 薄膜结晶程度很差,因为它只有  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相磁晶各向异性场 (7.3 T) 的几十分之一;二是 X 射线的灵敏度不够高。第二个问题在后面的研究显得尤为突出,这在第 2.2.4 节中已经提到。另外,从  $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$  的比中可以发现,不同厚度下的 NdFeB 薄膜都具有垂直方向的磁矩取向优势。

#### 本节小结

从以上的实验和讨论我们知道, Ta 衬底层的使用可以有效降低磁性层中 Nd 的氧化;溅射温度对 NdFeB 薄膜的取向有很大的影响,低于 525°C 时它是各向同性的,高于 525 °C 后是各向异性的;薄膜的结构和磁性随磁性层厚度的变化很大,只有在厚度大于 200 nm 后 525 °C 下溅射的薄膜才表现出明显的垂直各向异性,且晶粒的尺寸和粗糙度都过于巨大。由此可见, NdFeB/Ta 薄膜是不适合作为磁记录介质的。所以,我们还得寻求别的材料来做衬底。

#### 4.2 NdFeB/Mo 薄膜的结构和磁性

本章节中,我们引入新的衬底 Mo,讨论 NdFeB 薄膜在其上的生长情况。在无定形玻璃基片上 Mo 应该与 Ta 一样,以 (110) 面平行于膜面方式生长。应用式(4-1),我们计算了 Mo(110)面与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$  间的最佳匹配关系为:

$$\text{Mo}(110)[003] \parallel \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)[100] \text{ 之间的 } f = -7.2\%$$

$$\text{Mo}(110)[2\bar{2}0] \parallel \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)[010] \text{ 之间的 } f = 1.1\%。$$

根据 Frank and Van der Merwe 理论【29】,如果控制好溅射条件,应该可以在 Mo(110)面上外延生长出  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$  结构。Keavney 等用 MBE 法确实在 Mo 衬底上成功制备了 c 轴垂直高度直取向的 NdFeB 薄膜,且磁性层厚度只有 30 nm【10,17】。Tsai 等也在 Mo 衬底上获得了垂直各向异性的 NdFeB 薄膜,



不过他们的溅射温度在 650 °C 以上。下面的实验中，衬底层与磁性层的溅射温度相同，衬底层的厚度为 100 nm，磁性层的成分为 Nd:Fe:B=19.3:72.7:8.0。

#### 4.2.1 溅射温度对 300 nm 厚 NdFeB 薄膜的影响

图 4.2.1 给出了不同溅射温度下 NdFeB(300 nm)/Mo(100 nm)薄膜的 XRD 谱。从图中可以看出，345 °C 时开始硬磁性结晶，到 455 °C 以后衍射峰的数目及强度已趋向稳定，说明硬磁性结晶程度已趋近完善。XRD 表明 NdFeB 薄膜是多晶无序取向的，Mo 衬底的使用并没有象预想的那样改善 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 晶粒的 c 轴取向。与 Ta 衬底相比较，Mo 与 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(00l)有更好的匹配关系，然而高溅射温度下 NdFeB 薄膜在 Ta 衬底上却获得了明显的垂直取向结构。这矛盾的结果说明匹配条件只是外延生长的必要条件，衬底层材料的本征属性对其上薄膜的生长也可能有重要影响。

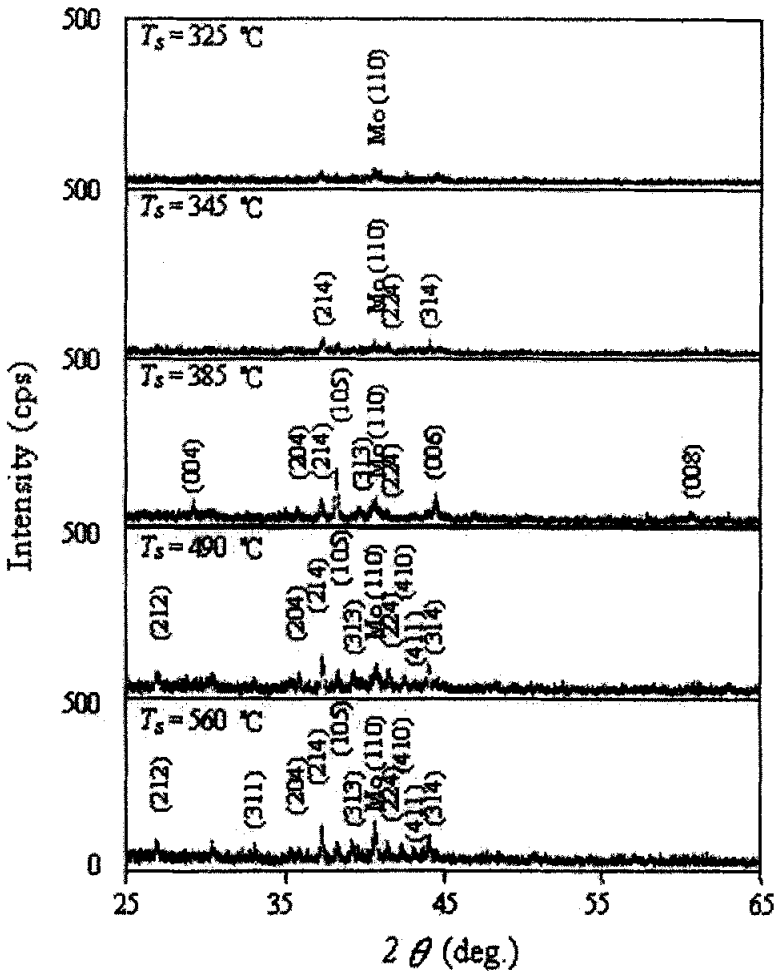


图4.2.1不同溅射温度下Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (300nm) /Mo (100nm)薄膜的XRD谱

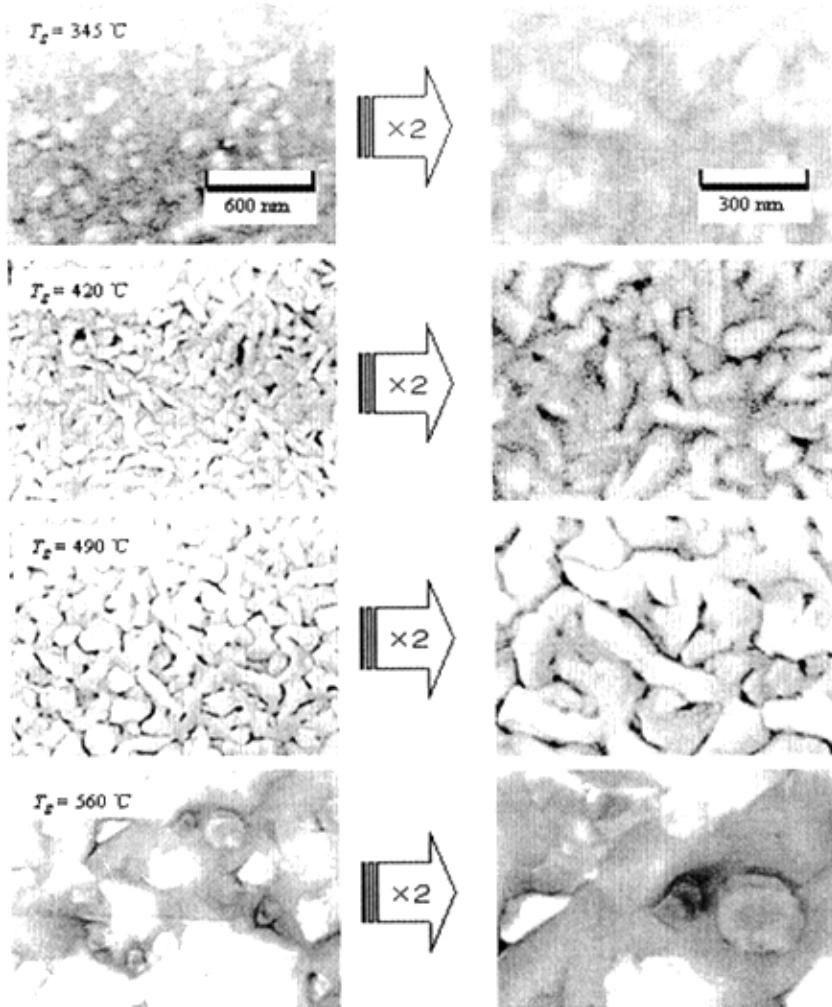


图 4.2.2 不同溅射温度下Nd<sub>19.5</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.8</sub> (300nm)/Mo (100nm) 薄膜的SEM图像

图 4.2.2 显示了不同溅射温度下 NdFeB(300nm)薄膜的 SEM 图像，其中右栏是左栏中选取一区域的 2 倍放大图像。从图中可以看到，345 °C 时薄膜中已有球状晶粒出现，嵌于非晶基质之中；随着温度升高，晶粒逐渐长大，到 420 °C 时非晶基质已基本消失，说明薄膜已有一定的晶化程度。从 SEM 图片我们可以知道，晶粒是沿着某一特定方向生长的，逐渐形成了长条状结构。到 560 °C 时已经看不清晶粒边界区域，说明此时晶粒已经长得非常巨大。而在 Ta 衬底上高温下晶粒是垂直生长的，生长的差别可能是导致 c 轴取向不同的原因。图 4.2.3 给出了薄膜平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$  和粗糙度  $Ra$  随溅射温度变

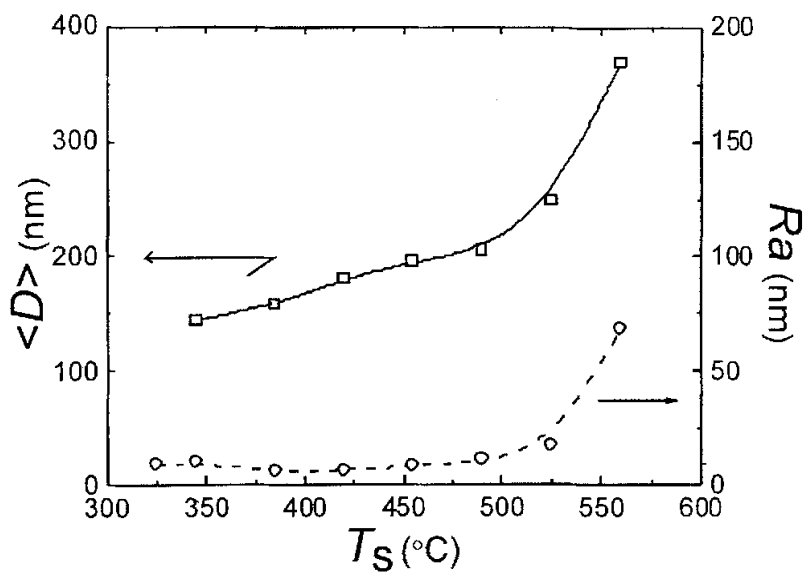


图4.2.3 不同溅射温度下Nd<sub>19</sub>Fe<sub>73</sub>B<sub>8</sub> (300nm) /Mo (100nm) 薄膜的平均晶粒尺寸<D>及粗糙度Ra

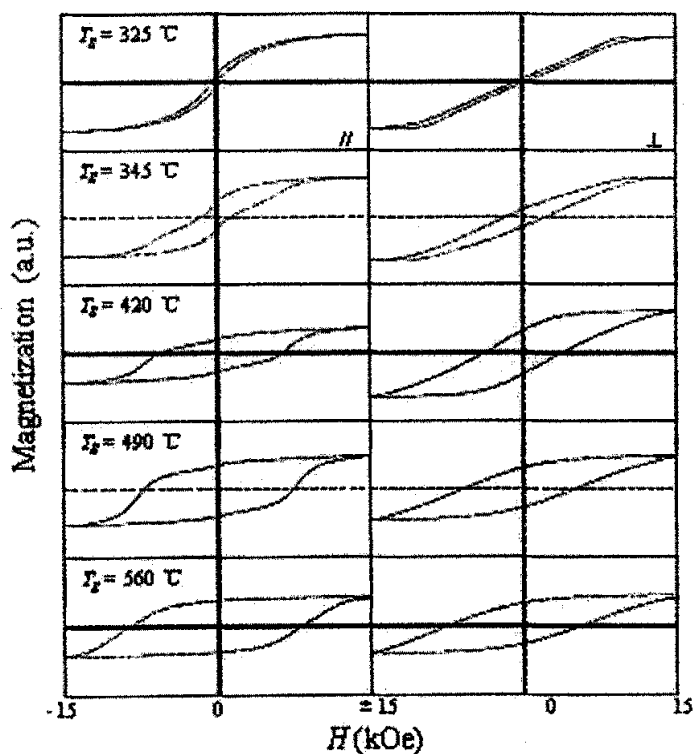


图4.2.4 不同溅射温度下Nd<sub>19.7</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.9</sub> (300nm) /Mo (100nm) 薄膜的磁滞回线

化的 AFM 测量结果。从图中可以看见，在 525 °C 以前  $\langle D \rangle$  随温度缓慢增加，而  $Ra$  基本保持 10 nm 左右；高于 525 °C 之后， $\langle D \rangle$  和  $Ra$  迅速增加，这很可能是因为薄膜在 525 °C 附近出现了晶粒的合并生长。与图 4.1.3 相比发现，在 Mo 衬底上生长的 NdFeB 薄膜的粗糙度只有 Ta 衬底上的一半，这可能说明为什么 Mo 衬底上硬磁相结晶温度可以更低。

图 4.2.4 给出了各溅射温度下 NdFeB(300nm)薄膜的无退磁场修正磁滞回线。由图可见，325 °C 时薄膜完全是软磁性的，直到 455 °C 软磁性相才基本

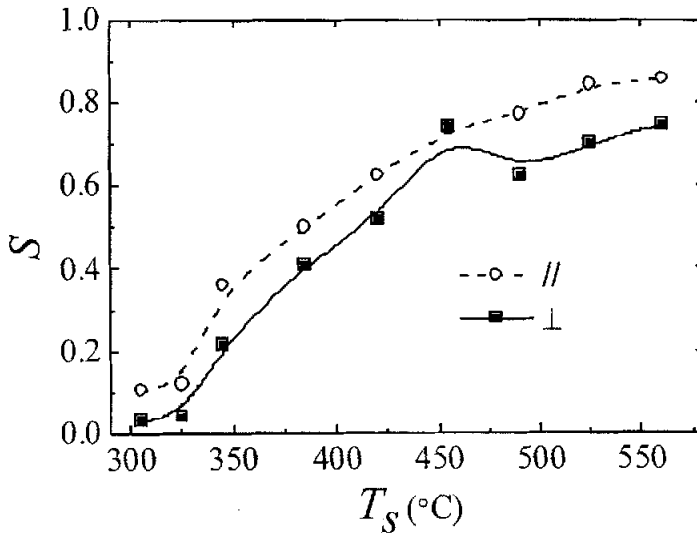


图4.2.5 溅射温度  $T_s$  与  $\text{Nd}_{19.3}\text{Fe}_{72.7}\text{B}_{8.0}$  (300nm) / Mo (100nm) 薄膜剩磁比  $S$  的关系

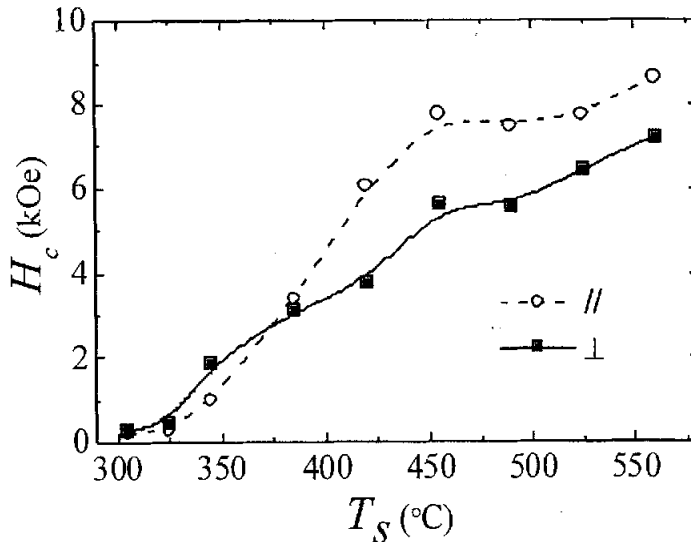


图4.2.6 溅射温度  $T_s$  与  $\text{Nd}_{19.3}\text{Fe}_{72.7}\text{B}_{8.0}$  (300nm) / Mo (100nm) 薄膜矫顽力  $H_c$  的关系

消失, 表现为面内“蜂腰”状磁滞回线的消失【30】。很明显, 所有样品都是磁各向同性的, 包括高温下垂直方向上磁化没有饱和的样品。图 4.2.5 显示了溅射温度  $T_s$  与 NdFeB(300nm) 薄膜矩形比  $S$  的关系, 与矫顽力  $H_c$  的关系表示在图 4.2.6 中。虽然部分样品没能饱和磁化, 但是它们给出了薄膜磁性随溅射温度的正确变化关系。从两图中可以看见, 各磁性参量随  $T_s$  近线性增加, 表明了溅射温度对薄膜硬磁性晶化的决定性作用。

#### 4.2.2 溅射温度对 100 nm 厚 NdFeB 薄膜的影响

在 4.1.2 节的实验中我们知道, 薄膜的厚度对 NdFeB 的织构及磁性有至关重要的影响。所以我们考虑能否通过改变磁性层厚度, 在 Mo 衬底上沉积出具有 c 轴垂直取向的 NdFeB 薄膜来。在下面的实验中, 磁性层的厚度减小到 100 nm, 然后讨论溅射温度对它结构和磁性的影响。

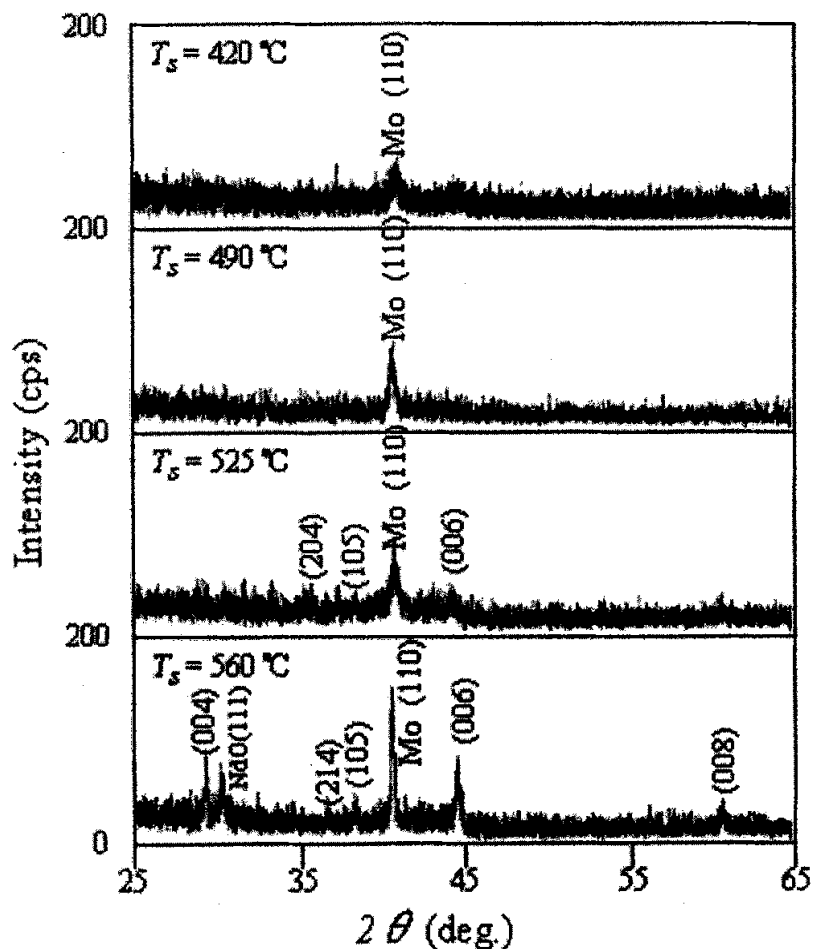


图4.2.7 不同溅射温度下Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (100nm) /Mo (100nm) 薄膜的XRD谱

图 4.2.7 给出了不同溅射温度下 NdFeB(100nm)/Mo(100nm)薄膜的 XRD 谱。可以发现，直到溅射温度上升到 525 °C 时磁性层中才有衍射峰出现，而图 4.2.1 中 420 °C 时样品已具有很强的衍射峰存在。这说明 100 nm 厚的 NdFeB 低温溅射下结晶性能不是很好。从图中我们还可以看到，高温下薄膜的衍射峰基本上为代表垂直取向的(00 $l$ )及(105)峰，表明了 c 轴有垂直方向的择优趋势，这与 300 nm 厚时完全不一样。实验结果似乎让人迷惑，不过总有其合理的物理解释，我们认为这可能源于 Mo(110)面与 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(00 $l$ )间较好的匹配关系，以及较小的粗糙度。如 4.1.1 节中所提到，在匹配不是很好的情况下，外延生长在高温下更容易实现。但这种生长是以增加薄膜的应变能为代价的，只能在一定厚度内保证能量的最小值，等磁性层厚度达到 300 nm 时，这种生长方式早以不能满足能量最小化的要求，结果被无序生长所代替。当然，这是一种很理论化的解释，更科学的应当借助 TEM 等高分辨率电镜去直接观察薄膜的生长过程【31】。

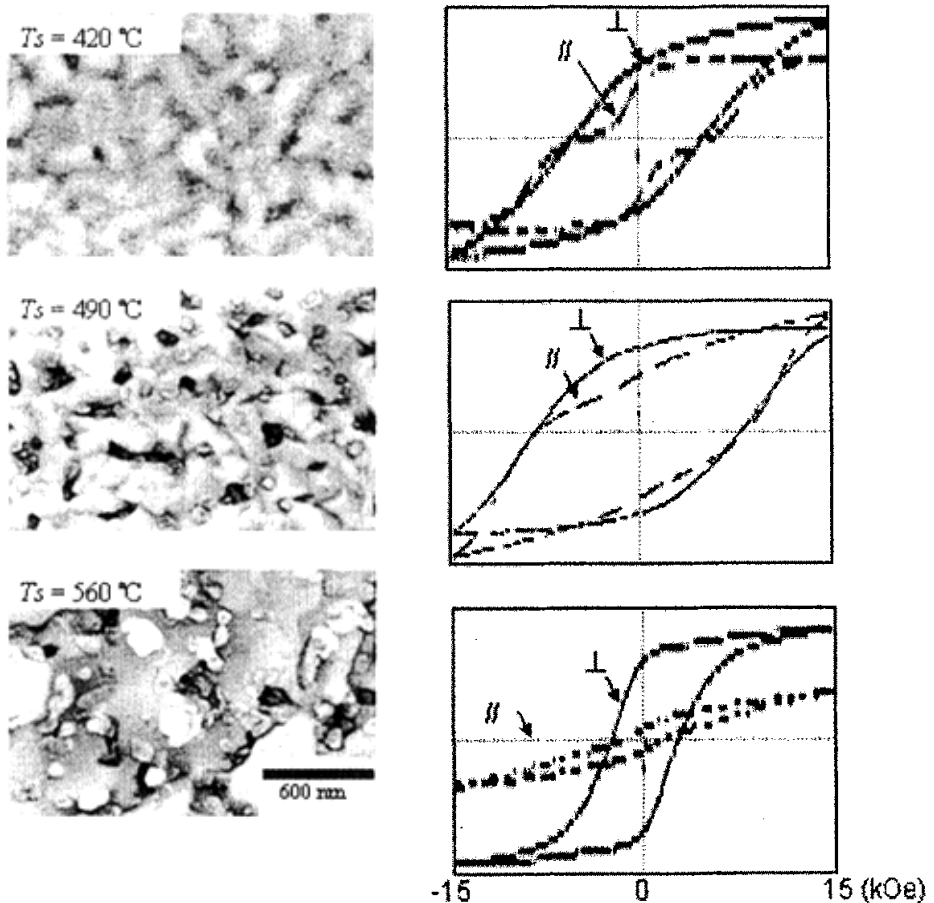


图4.2.8 不同溅射温度下Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (100nm) /Mo (100nm) 的SEM 图像和相应的无退磁场修正的磁滞回线



图 4.2.8 给出了部分溅射温度下 NdFeB(100nm)薄膜的 SEM 图像及相应无退磁场修正磁滞回线。从图中可以看到, 420 °C 时薄膜的晶粒结构已比较明显, 但晶粒间隙处还存在一定的非晶基质; 温度升高后, 晶粒尺寸很快增大, 另外还看到一些细小粒子, 它们很可能是富 Nd 的析出物, 因为薄膜成

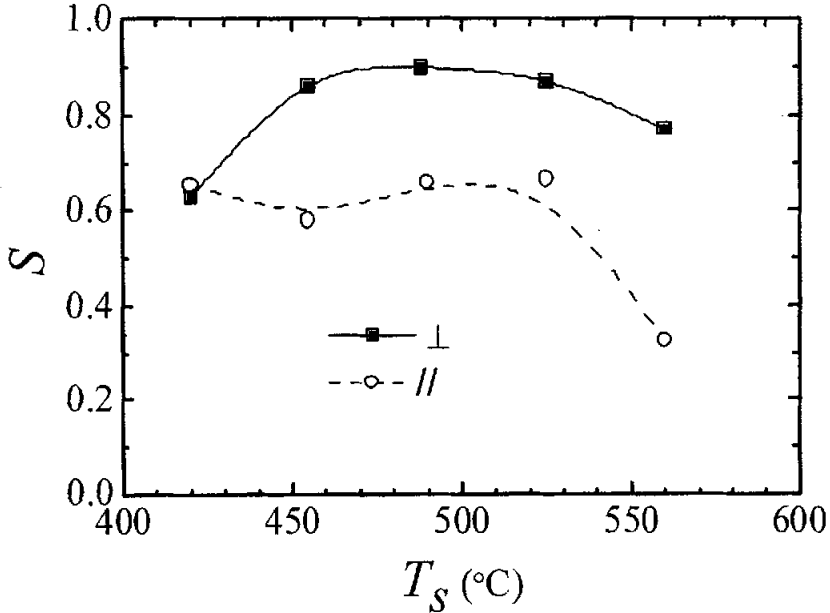


图4.2.9 溅射温度  $T_s$  与  $\text{Nd}_{19.3}\text{Fe}_{72.7}\text{B}_{8.0}$  (100nm) / Mo (100nm) 薄膜剩磁比  $S$  的关系

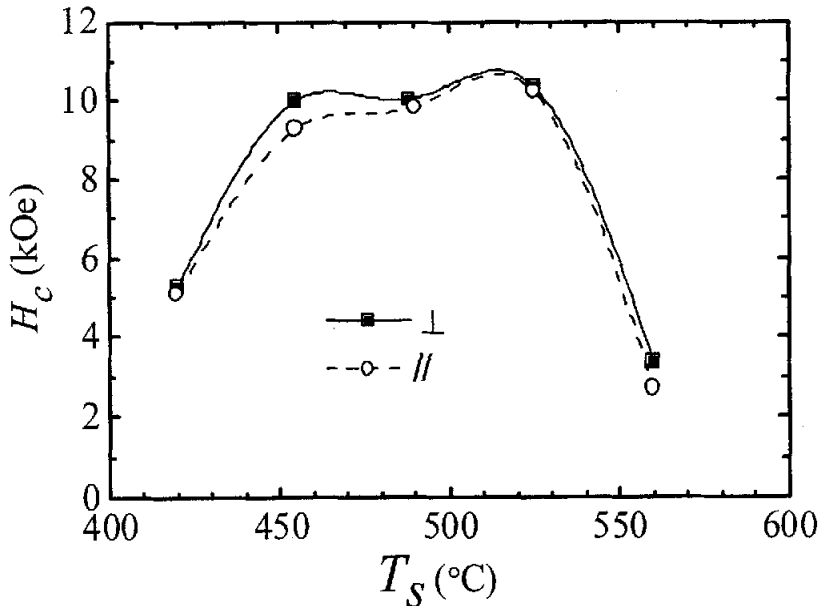


图4.2.10 溅射温度  $T_s$  与  $\text{Nd}_{19.3}\text{Fe}_{72.7}\text{B}_{8.0}$  (100nm) / Mo (100nm) 薄膜矫顽力  $H_c$  的关系

分中 Nd 的含量高出理想配比约 8 at% 左右。与图 4.2.2 相比, 300 nm 厚时晶粒的长条状外貌明显的多, 说明晶粒随膜厚在横向扩张生长, 而不是 Ta 衬底上或者文献【24】中提到的柱状生长, 这可能直接导致了晶粒取向变差。

在图 4.2.8 中还可以看到, 560 °C 下溅射的 NdFeB(100 nm) 薄膜具有明显的磁垂直各向异性, 而 420 与 490 °C 下溅射的样品各向同性很明显, 这与 XRD 的分析结果是一致的。图 4.2.9 显示了溅射温度  $T_s$  与 NdFeB(100nm) 薄膜矩形比  $S$  的关系, 与矫顽力  $H_c$  的关系表示在图 4.2.10 中。由图可见, 溅射温度达到 450 °C 之后  $S_L$  显著增加, 超过了 0.8, 高于面内约 0.2, 表明了样品磁矩的垂直取向趋势; 此时, 矫顽力也增长到 10 kOe 左右, 这可归因于结晶条件的改善, 但超过 525 °C 后  $H_c$  又突然降低, 原因可能是: 晶粒的过分长大, 多畴状态让反磁化畴容易形成, 而且织构化薄膜减弱了对畴壁的“钉扎”能力【11, 32】。关于矫顽力, 我们将在第 6.2 节中给出详细讨论。

### 本节小结

从以上的实验和讨论我们知道, 在 Mo 衬底上可以制备出强硬磁性的各向同性 NdFeB 薄膜; 通过调整溅射温度和磁性层厚度, 可以获得垂直各向异性的 NdFeB 薄膜, 但同使用 Ta 衬底类似, 这需要在较高的溅射温度下实现, 此时薄膜中晶粒过分长大, 非常不利于作为磁记录介质。因此, 我们还得继续寻找别的衬底材料。

## 4.3 NdFeB/Al 薄膜的结构和磁性

本章节实验中, 我们选用低熔点(660 °C)的 Al 作为衬底层, 讨论 NdFeB 薄膜在它上面的生长情况。在 NdFeB 块体材料的研究中, 通过掺杂适量的 Al 可以在一定程度上提高 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的单轴磁晶各向异性【33, 34】, 在 3.2.3 节中我们已经提到。所以我们试想如果以 Al 为衬底, 是否也可以提高 NdFeB 薄膜 c 轴的垂直取向。在下面的实验中, 衬底层与磁性层的溅射温度相同, 衬底层厚度固定为 100 nm, 磁性层成分为 Nd:Fe:B=19.3:72.7:8.0。

### 4.3.1 溅射温度的影响

图 4.3.1 给出了不同溅射温度下 NdFeB(300nm)/Al(100nm) 薄膜的 XRD 谱。在 X 射线谱中, 我们没有观测到来自衬底层的衍射峰, 这可能是由于溅射温度太高破坏了 Al 的结晶相。从图中可以看出, 在 385 与 525 °C 之间, 磁性层有比较好的硬磁性结晶, 而且以代表垂直取向的(00l)及(105)峰为主要衍射峰, 表明在此温度区间内 NdFeB 薄膜具有垂直磁各向异性结构。当温度上升到 560 °C 时, 与 Ta 或 Mo 衬底上的情况不同, 我们只看到了 NdO 的衍射峰。这很可能是因为 560 °C 已很接近 Al 的熔点, 衬底中 Al 原子往磁性层的过渡扩散导致磁性层成分的失调, 从而阻碍了硬磁性相的形成【35】。

图 4.3.2 显示了不同溅射温度下 NdFeB/Al 薄膜的 SEM 图像, 其中右栏是左栏中选取一区域的 5 倍放大图像。从图中可以看到, NdFeB 薄膜晶粒基

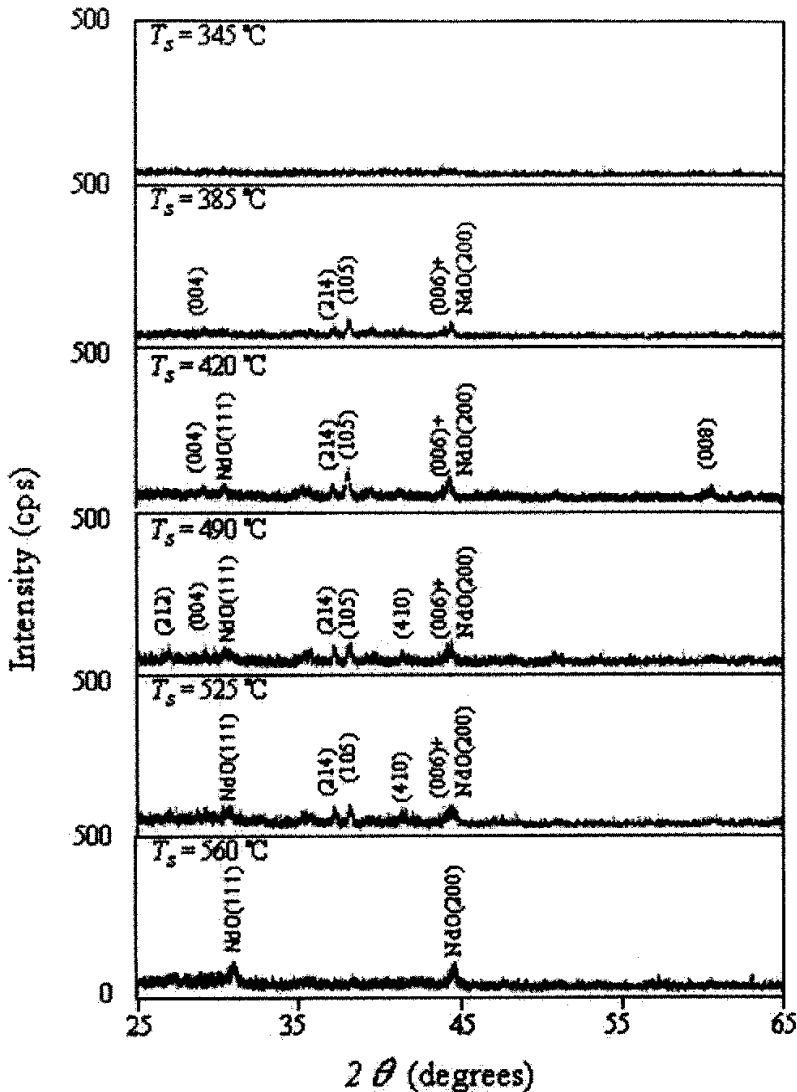


图4.3.1不同溅射温度下Nd<sub>193</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (300nm) /Al (100nm) 薄膜的XRD谱

本为均匀、规则的球形颗粒，面内排列也非常紧密，这与 Ta 或 Mo 衬底上的完全不一样。从左栏图像可以看出，随着温度的增加，粒子尺寸在逐渐减小，而且分布更加均匀。从放大的图像中我们可发现，左栏图片中的粒子其实是由很多更小的晶粒组成，即形成了所谓的团簇结构。图 4.3.3 给出了溅射温度与 NdFeB(300nm)/Al(100nm)薄膜的平均晶粒尺寸<D>及粗糙度 Ra 的关系 (AFM 测量结果)。从图中可以发现，<D>与 Ra 均随温度的增加而逐渐减小，到 455 °C 时趋于一稳定值，这与前面的实验结果完全相反。在制备纳米晶高性能 NdFeB 块体材料中，研究人员发现引入适量的 Al 不仅可以增加 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的单轴磁晶各向异性性能，还可以在在一定程度上细化晶粒【34】。所以，Al 衬

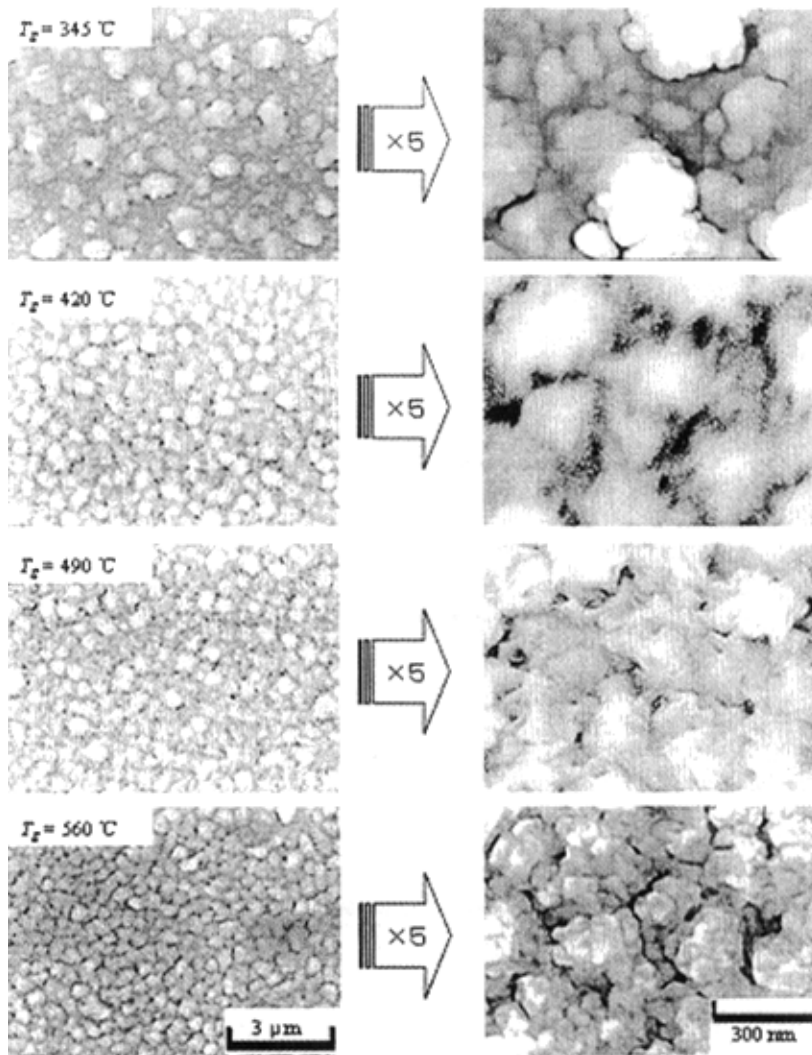


图4.3.2 不同溅射温度下Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (300nm) /Al (100nm) 薄膜的SEM图像

底下 NdFeB 薄膜的特殊晶粒形貌应该是大量越过界面扩散到磁性层中的 Al 原子参与的结果。增加溅射温度会加速 Al 原子的扩散 (因为扩散系数  $D \propto \log T_s/T_m$ ,  $T_s$  是溅射温度,  $T_m$  是熔点), 从而加强了这种细化晶粒的作用。Ta 或 Mo 衬底表现不出这种效应, 一方面是因为它们本征化学属性的不同, 另一个它们的熔点太高 (Ta:2996 °C; Mo:2610 °C), 致使原子的扩散能力很弱。由此可见, 使用低熔点金属材料作衬底, 虽然有温度稳定性不足的问题, 但它们对薄膜晶粒形貌的改善能力正是磁记录介质所追求的。Al 的这种能力给我们留下了很深的印象, 在第 5.2.3 节中我们还将继续讨论 Al 的价值。

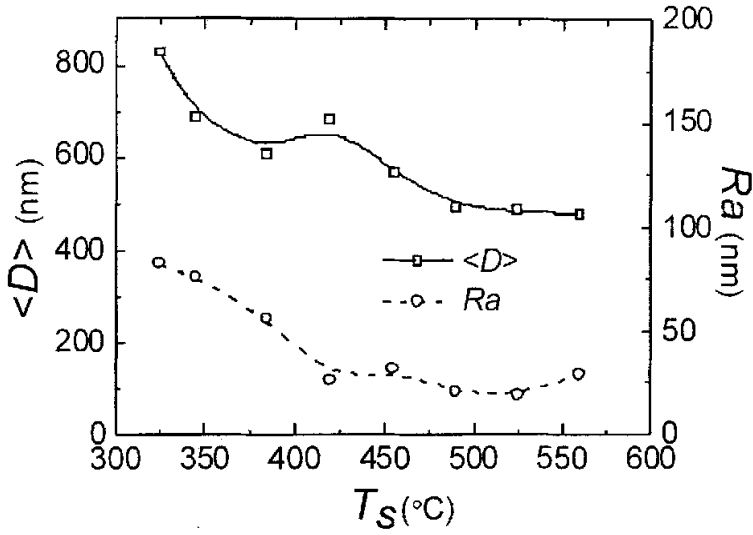


图4.3.3 不同溅射温度下Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (300nm) /Al (100nm) 薄膜的平均晶粒尺寸<D>及粗糙度Ra

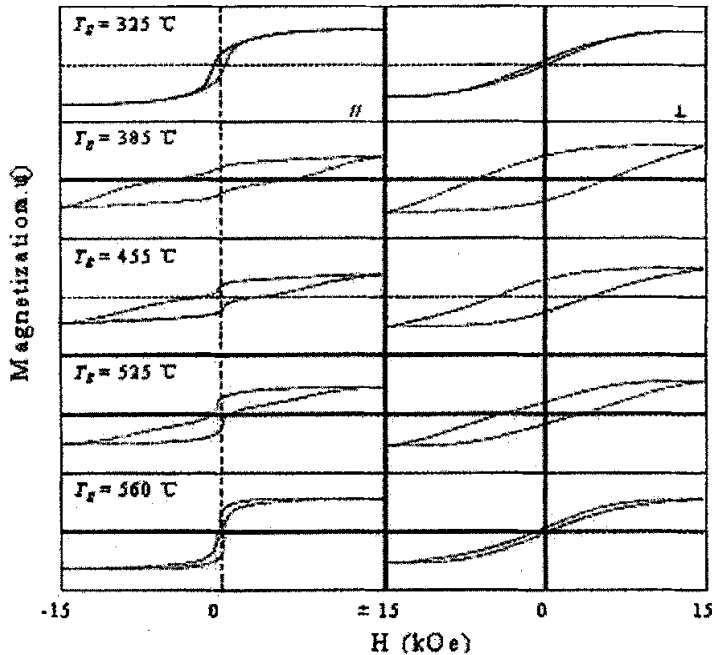


图4.3.4 不同溅射温度下Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (300nm) /Al (100nm) 薄膜的无退磁场修正的磁滞回线

图 4.3.4 给出了不同溅射温度下 NdFeB(300nm)薄膜的无退磁场修正的磁滞回线。可见在 385 °C 到 525 °C 范围内薄膜具是硬磁性的，且表现为垂直各向异性。从面内回线的“蜂腰”结构可知，不同温度下的 NdFeB 薄膜中都存在

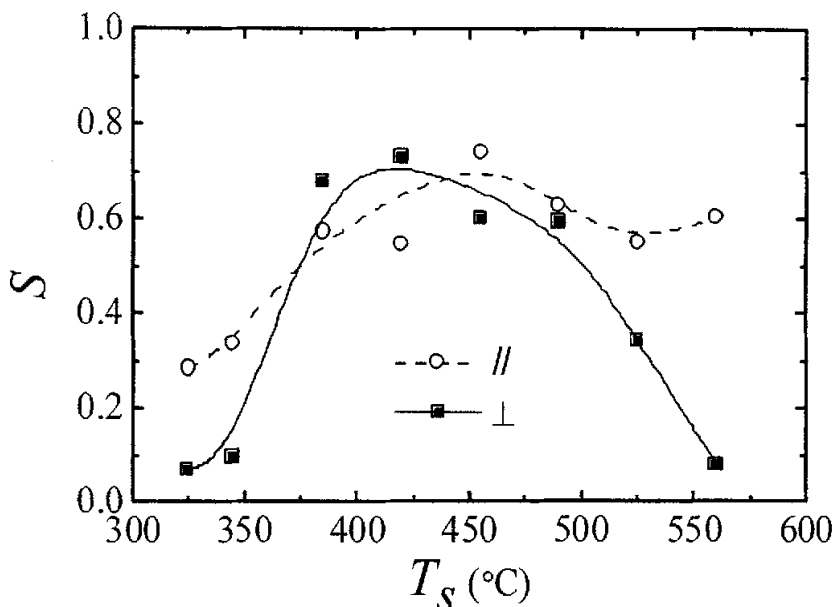


图4.3.5 溅射温度 $T_s$ 与Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (300nm) /Al (100nm) 薄膜剩磁比S的关系

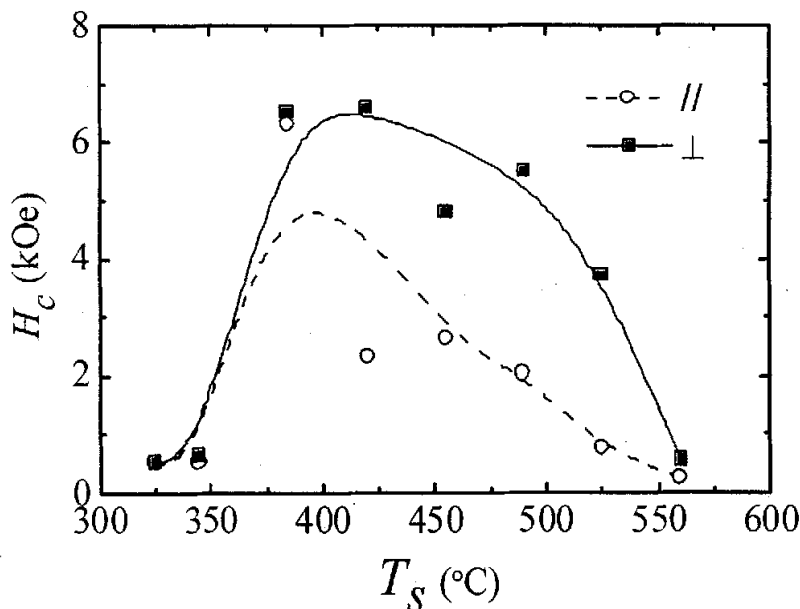


图4.3.6 溅射温度 $T_s$ 与Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub> (300nm) /Al (100nm) 薄膜矫顽力 $H_c$ 的关系

有一定量的软磁性相，这也很可能与 Al 原子的扩散有关。图 4.3.5 与图 4.3.6 分别显示了溅射温度  $T_s$  与 NdFeB(300nm)薄膜矩形比  $S$  及矫顽力  $H_c$  的关系。从两图中可以发现，溅射温度不到 400 °C 时， $S$  与  $H_c$  就已达到了最大值 0.7 与 6.5 kOe，明显快于在 Ta 或 Mo 衬底上的情况，这表明 Al 原子的参与在某种程度上还增加了硬磁性相的结晶动力。溅射温度超过 490 °C 后，矫顽力和



垂直方向矩形比迅速降低，到 560 °C 时矫顽力只有 500 Oe，说明过多 Al 原子的渗入会迅速恶化磁性。由上可知在 Ta 衬底上，385 °C 至 490 °C 是比较合适的溅射温度范围。

### 4.3.2 磁性层厚度的影响

在上面的实验中，我们在 Al 衬底上制备出了具有 c 轴垂直取向的 NdFeB 薄膜。接下来要我们研究磁性层厚度对 NdFeB 薄膜结构和磁性的影响，进一步考察 NdFeB/Al 作为记录介质的可行性。溅射温度控制在 420 °C。

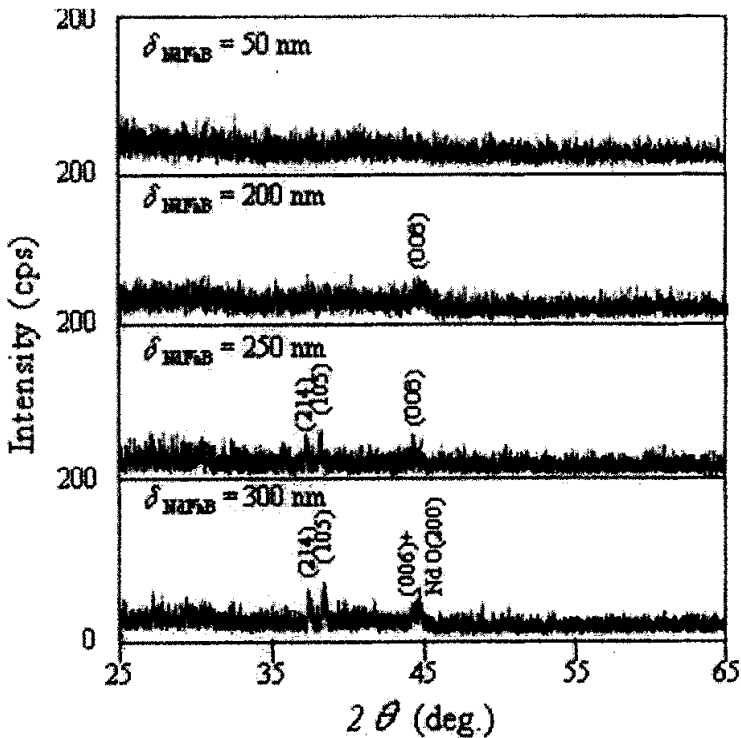


图4.3.7 不同磁性层厚度的Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub>( $\delta$ )/Al(100nm)薄膜的XRD谱

图 4.3.7 给出了不同磁性层厚度的 NdFeB/Al(100nm)薄膜的 XRD 谱。结果发现厚度小于 200 nm 时，图中基本上没有任何衍射峰，200 nm 时才有微弱的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(006)峰，这也可能包含 NdO(200)峰的贡献。在相同的本底真空下，Ta 或 Mo 衬底上的磁性层里只有在高于一定的溅射温度下才会有 NdO(111)峰出现，而且都没有 NdO(200)峰。可见 Al 衬底上 Nd 原子的氧化问题仍比较严重。我们曾观察 Al 单层薄膜的 AFM 图像，发现它的柱状结构生长非常明显，而且各晶柱之间的缝隙都在 40—50 nm 之间。溅射时基片中的氧原子很可能通过这些缝隙扩散到磁性层中，从而加剧了 Nd 原子的氧化。再加上 Al 原子的大量扩散，更加扩大了 Al 上低质量硬磁性层的存在范围。另外，磁性层中出现的衍射峰都以代表垂直取向的 (006) 及 (105) 峰为主，

说明薄膜的垂直织构并没有随厚度发生变化。图 4.3.8 显示的是磁性层为 100 nm 时 NdFeB/Al(100nm)薄膜的 SEM 图片。薄膜的球状颗粒结构在图中表现的很明显，与 300 nm 厚同一溅射温度下样品的 SEM 基本相同，颗粒尺寸要小很多，大概只有后者的四分之一，说明晶粒的生长方式也没有随着膜厚改变。另外还可以看见在晶粒的周围分布了很多非晶相，可能是薄膜中软磁性相的主要来源。

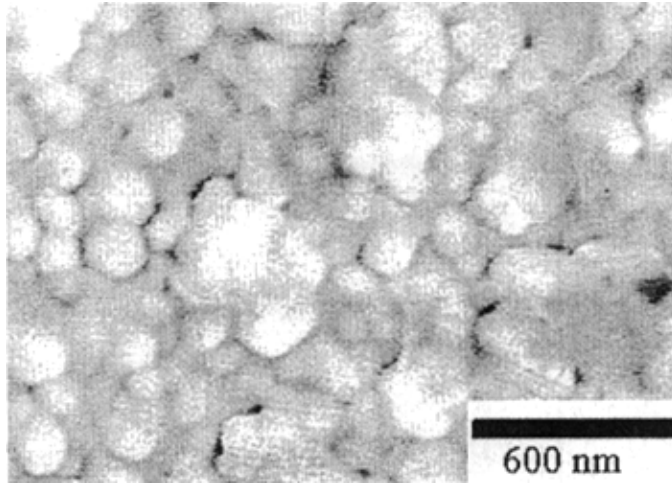


图4.3.8 Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub>(100 nm)/Al(100nm)薄膜的SEM图片

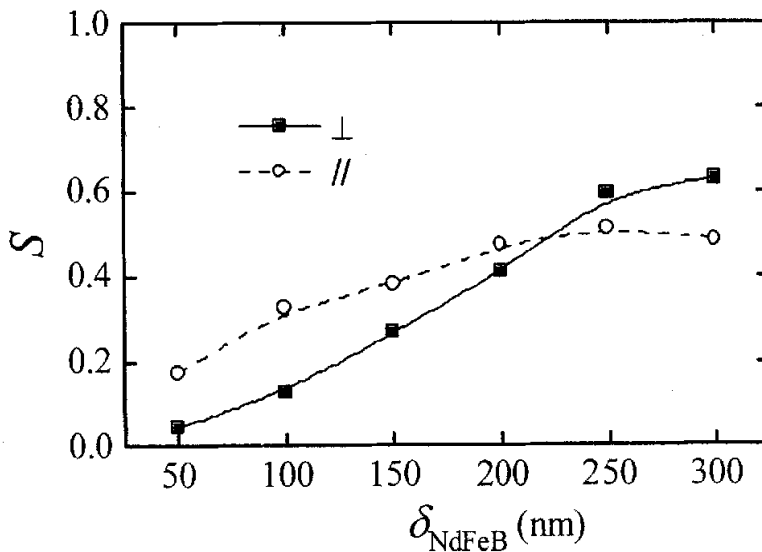


图4.3.9 磁性层厚度  $\delta$  与Nd<sub>19.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>8.0</sub>/Al (100nm) 薄膜剩磁比S的关系

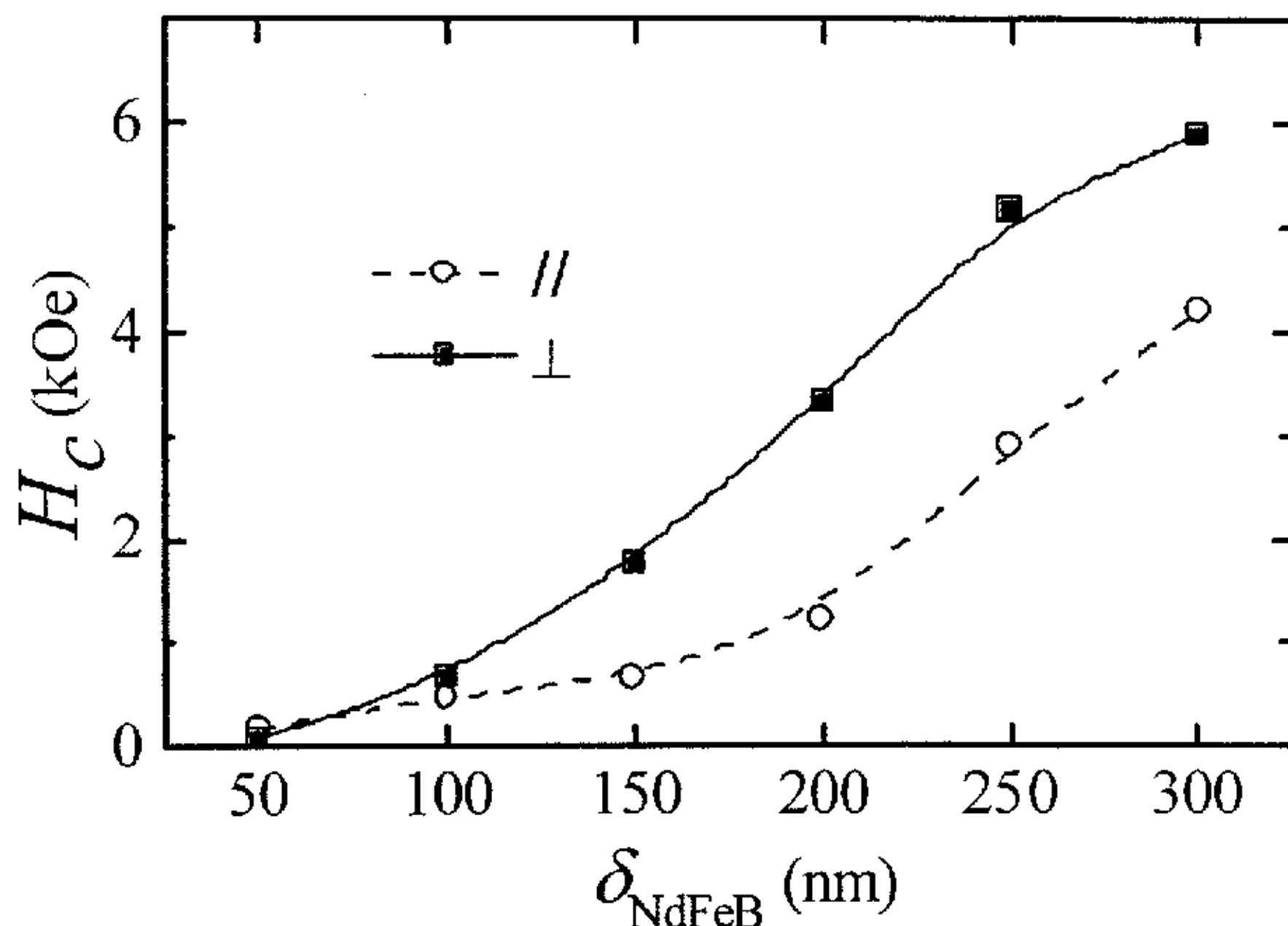


图4.3.10 磁性层厚度  $\delta$  与  $\text{Nd}_{19.3}\text{Fe}_{72.7}\text{B}_{8.0}/\text{Al}$  (100nm) 薄膜矫顽力  $H_c$  的关系

图 4.3.9 与图 4.3.10 分别显示了磁性层厚度与 NdFeB 薄膜矩形比  $S$  与矫顽力  $H_c$  的关系。由图可见, 随着厚度的增加,  $S$  与  $H_c$  都线性增大, 而且一直有  $H_{c\perp} > H_{c\parallel}$ , 说明不同厚度的 NdFeB 薄膜都具有垂直方向各向异性。从上面的讨论可以知道, 薄膜的织构和膜中晶粒的生长方式均不受膜厚的影响, 所以膜薄时磁性差可能是由于 Al 原子对磁性的扩散稀释引起的。当磁层厚度减小到 100 nm 时,  $H_c$  已经降到 1 kOe 以下,  $S$  也小于 0.3, 这是磁记录介质接受不了的。

#### 本节小结

从以上的实验和讨论, 我知道了在 Al 衬底上可以制备出垂直取向的 NdFeB 薄膜, 且不随磁性层厚度而变化。由于 Al 原子的扩散参与, NdFeB 薄膜中的晶粒得到了有效地均匀和细化。但是我们却没法控制 Al 原子的含量和它对磁性的稀释作用, 以至于在磁记录介质所需的磁性层厚度范围内得不到足够的硬磁性质。所以总体看来, Al 也不适合于作的 NdFeB 薄膜的衬底材料, 我们的寻找工作得继续。

#### 4.4 NdFeB/W 薄膜的结构和磁性

在本章节里我们吸取了 Al 衬底的教训, 采用高熔点的 W 来作衬底层, 当然主要原因还是由于  $\text{W}(110)$  与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$  有较好的匹配关系, 虽然这种想法在前面的实验中已备受打击。为了不绕圈子, 实验一开始我们就把磁性层的厚度控制在 50 nm, 这比较适合作为磁记录介质, 同时也勉强可以进行物性研究。

### 4.4.1 溅射温度的影响

图 4.4.1 显示了不同溅射温度下 NdFeB(50nm)/W(100nm)薄膜的 XRD 谱。由图中我们发现 W 衬底存在两种不同的初级晶相结构：简单立方 (200) 和体心立方 (110)，从它们的衍射峰强度比可知体心立方相的绝对位置。溅射温度上升到 400 °C 后，除了氧化物峰外，(105) 和 (006) 峰开始出现，到 455 °C 时仍旧很明显，表明了此温度段内 NdFeB 薄膜的垂直取向结构。当温度高于 490 °C 时，磁性相峰又消失了。这种温度变化，有点类似于在 Al 衬底上的情况。但此时的磁性层只有 50 nm，这在前面的各衬底上都基本上是软磁性薄膜，而在 W 衬底上却明显是具有 c 轴垂直取向的硬磁性 NdFeB 薄膜。W 衬底的特殊性已开始显现。

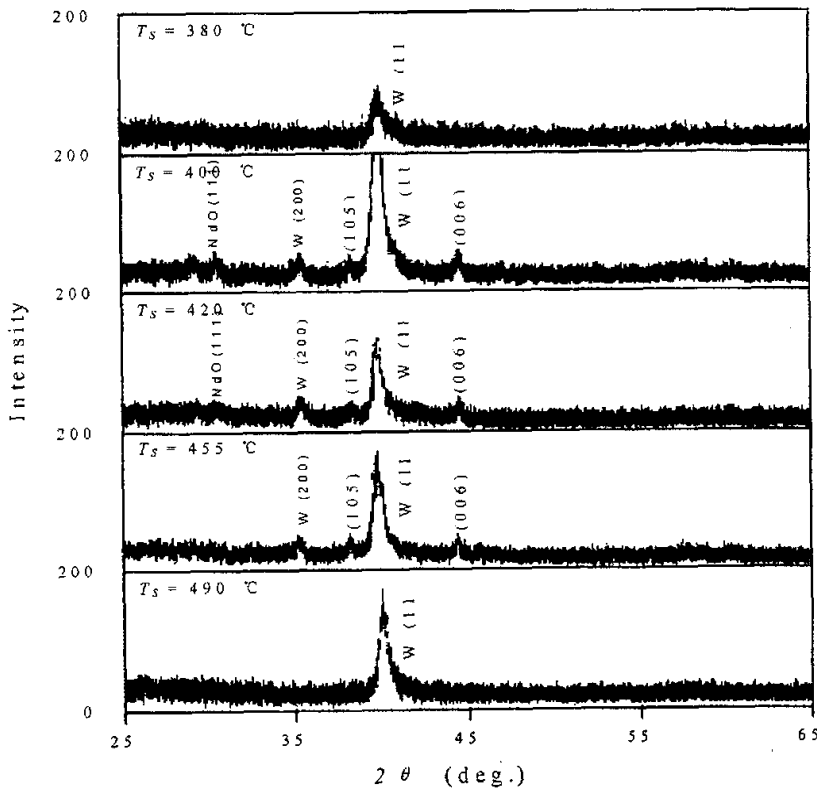


图 4.4.1 不同溅射温度下 Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的 XRD 谱

图 4.4.2 给出了以上不同温度下 NdFeB(50nm)/W(100nm)薄膜的 SEM 图像。可见在 385 °C 时薄膜已是块状颗粒结构，颗粒的分散性比较明显；随着温度升高，颗粒迅速长大，也变得更加粗糙；超过 420 °C 后，膜中晶粒形貌变化已不大，基本表现为大块状颗粒和角落里分布的小颗粒。由于此温度下溅射的薄膜具有很强的硬磁性，结合图 4.4.1 我们认为大颗粒主要由 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相组成，而小颗粒则很可能为氧化物 NdO。图 4.4.3 显示了 NdFeB(50nm)/W

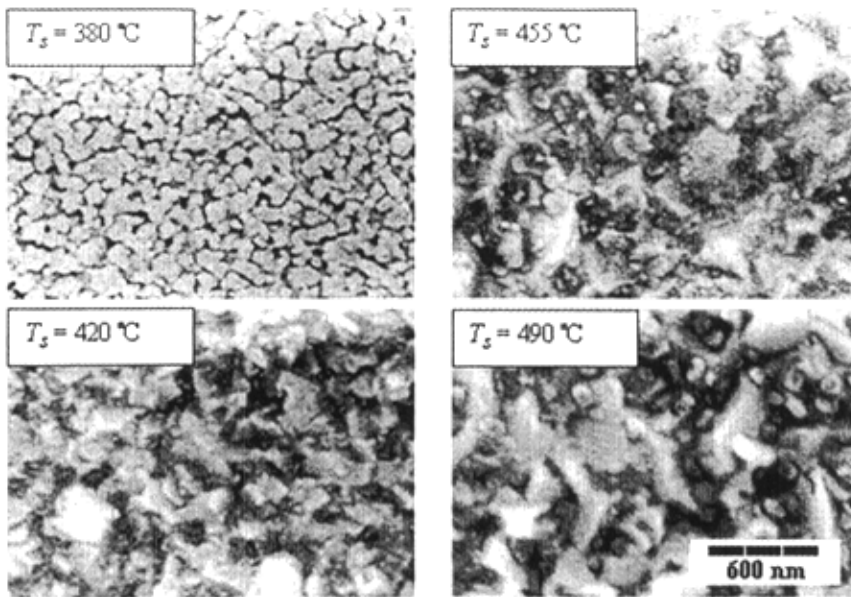


图4.4.2 不同溅射温度下Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>7.7</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的SEM图像

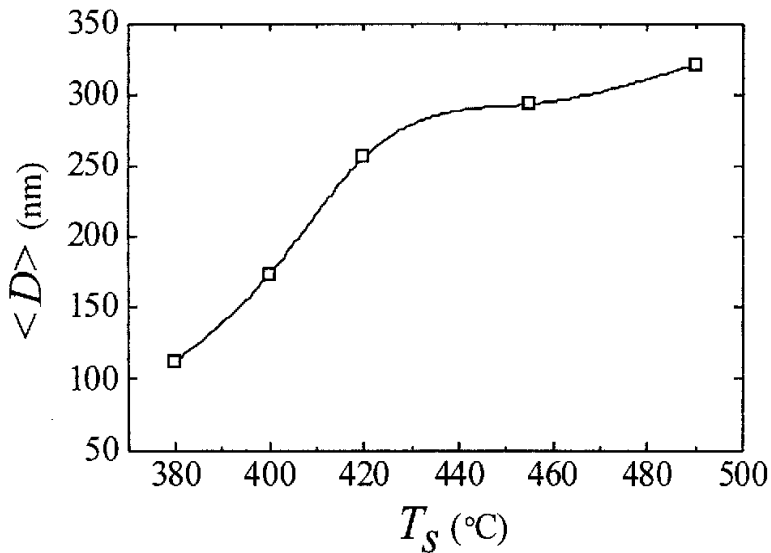


图4.4.3 不同溅射温度下Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>7.7</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的平均晶粒尺寸<D>

(100nm)薄膜的平均晶粒尺寸<D>随溅射温度的变化。可见在 420 °C 后晶粒的长大趋于缓慢，这可能是受 NdO 相抑制的结果。

图 4.4.4 给出了不同溅射温度下 NdFeB(50nm)/W(100nm)薄膜的无退磁场修正的磁滞回线。可见在 420 到 455 °C 下溅射的 NdFeB 薄膜具有高度的垂直磁各向异性，且垂直方向回线的矩形比  $S$  与凝结场  $H_n$  都比较大，初步显现

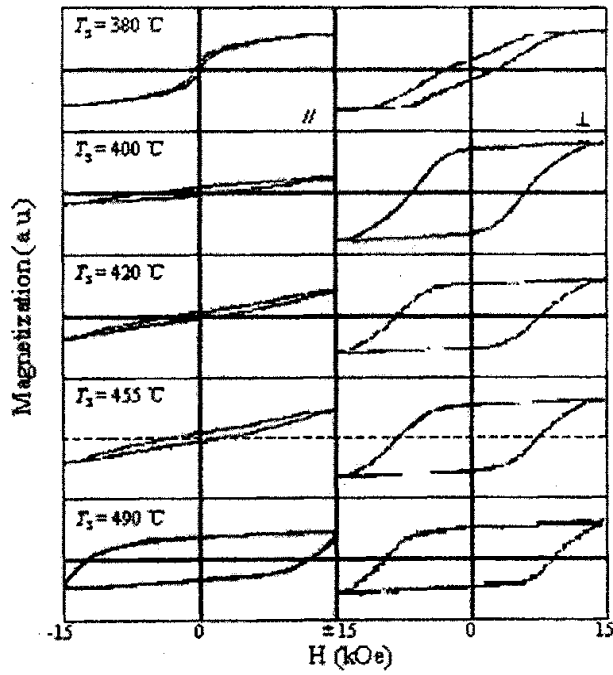


图4.4.4 不同溅射温度下Nd<sub>223</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的无退磁场修正的磁滞回线

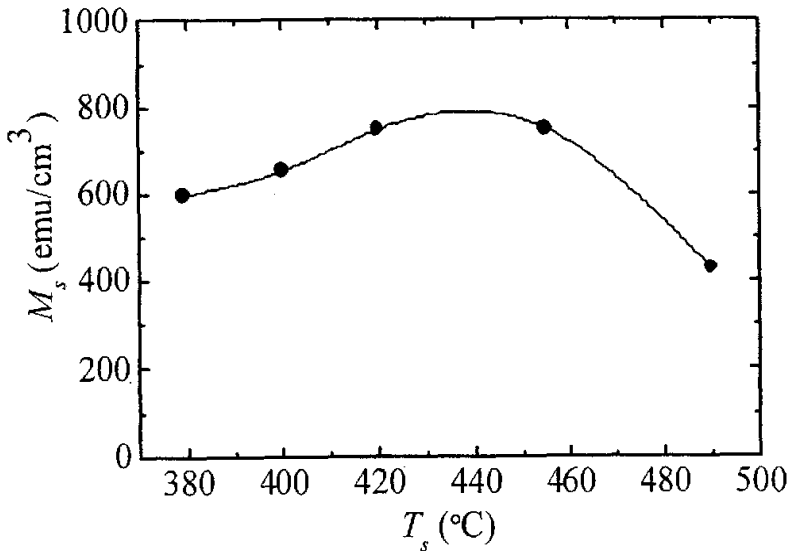


图4.4.5 Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)薄膜的饱和磁化强度 $M_s$ 与溅射温度 $T_s$ 的关系



了 NdFeB 薄膜作为垂直磁记录介质的可能性；高于 490 °C 后，薄膜转化为磁各向同性，而且矫顽力增长巨大。图 4.4.5 显示了薄膜的饱和磁化强度  $M_s$  与溅射温度的关系。这里需首先申明的是，虽然我们的 VSM 没能完全饱和磁化样品，但从具有垂直各向异性薄膜的磁滞回线上看，1.5T 下回线已基本接近饱和，所以由此给出的  $M_s$  的值是有参比性的。由图可见， $M_s$  开始随着  $T_s$  增加，意味着硬磁性晶化在提高，到 420 °C 时达到最大值 750 emu/cm<sup>3</sup>，表明晶化程度已趋于完善，因为饱和磁化强度是材料的内禀属性，由成分和晶相共同决定的。到 490 °C 时开始  $M_s$  降低，主要是因为此样品磁化离饱和和太远的缘故（见图 4.4.4）。另外，实验获得的最大饱和磁化强度近乎只有正分 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相 1300 emu/cm<sup>3</sup> 的一半，表明硬磁性相晶粒只占整个薄膜体积的一半多，这是由于薄膜中 Nd 含量高于理想配比约 10 at.%，会有大量的富 Nd 相存在，另外初始层的影响也比较大，特别是现在膜厚只有 50 nm。尽管如此，对于磁记录介质来说，磁化强度在 700 emu/cm<sup>3</sup> 左右对实现 1Tb/in<sup>2</sup> 的记录目标已足够了【36】。

图 4.4.6 显示了溅射温度  $T_s$  与 NdFeB(50nm)薄膜矩形比  $S$  的关系，与矫顽力  $H_c$  的关系表示在图 4.4.7 中。由图可见， $S_{\perp}$  随温度迅速上升，到 400 °C 时达到最大值 0.8，而后保持稳定； $S_{\parallel}$  在 455 °C 后才开始增加，到 490 °C 时接近  $S_{\perp}$ ，说明样品已完全转变为磁各向同性。 $S_{\perp}/S_{\parallel}$  比值在 420 °C 时达到最大，这可定性说明在此温度下溅射的样品具有最佳的 c 轴垂直取向。 $H_c$  曲线反映了类似的结果。从两图可以看出，NdFeB 薄膜在 400 °C 到 490 °C 间有非常高的垂直各向异性。但 420 °C 时薄膜的面内矫顽力也有 2 kOe，这说明薄膜 c 轴在垂直方向上具有一定的分散角度。由以上磁性结果可知 NdFeB/W 双层

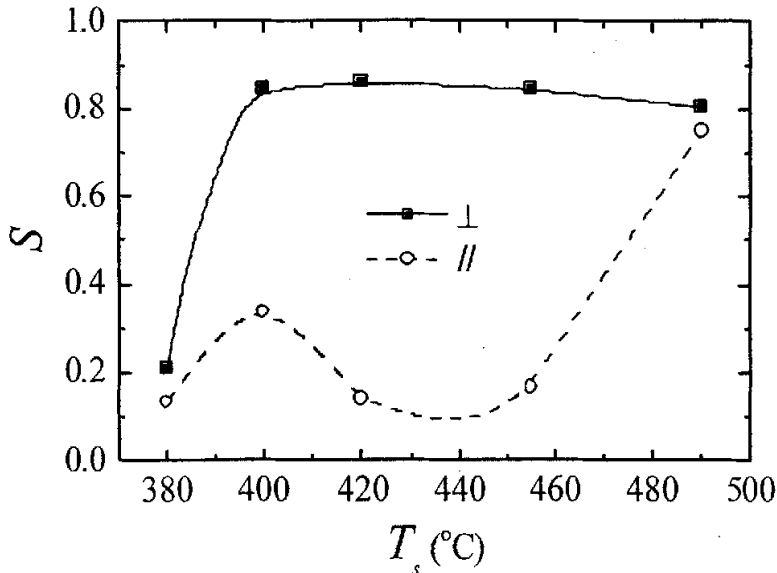


图4.4.6 溅射温度  $T_s$  与 Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>5.1</sub> (50 nm) 薄膜剩磁比  $S$  的关系

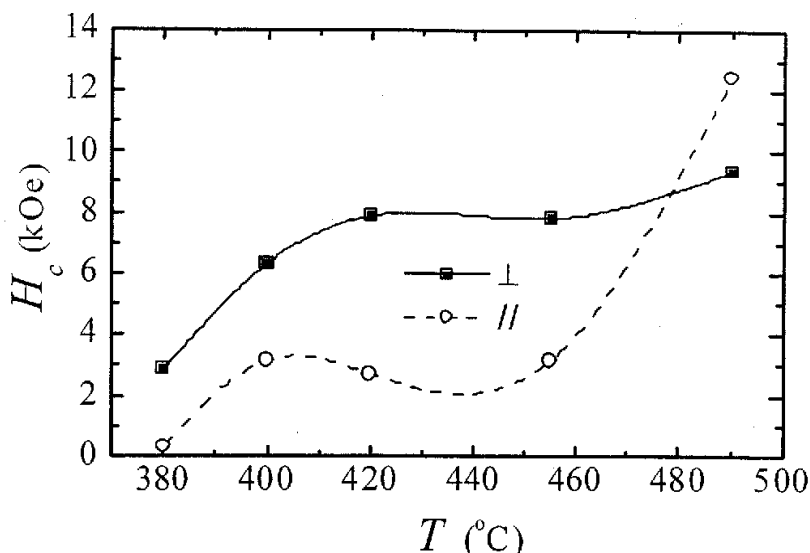


图4.4.7 溅射温度 $T_s$ 与 $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm)薄膜矫顽力 $H_c$ 的关系

膜有作为磁记录介质的潜力，同时也为我们指明了研究方向。

#### 4.4.2 成分的影响

NdFeB 是一个复杂的三元系结构，成分对它薄膜微结构和磁性有着重要的影响，这也是本节研究的任务。实验中，我们首先固定 B 成分讨论 Nd 含量的影响，然后固定 Nd 成分讨论 B 含量的影响。溅射温度控制在 420 °C，磁性层的厚度为 50 nm。

##### a. Nd 含量的影响

图 4.4.8 显示了不同 Nd 含量 X 下  $\text{Nd}_x\text{Fe}_{92.0-x}\text{B}_{8.0}$  (50 nm)/W(100 nm)薄膜的 XRD 谱。可见当 Nd 含量增加到 19 at.% 时，磁性层中才有 (006) 峰出现，随着 X 继续的增加，XRD 没有明显变化，表明 Nd 的含量对薄膜的织构没有多大的影响。但 Kim 等【12】在研究 Ta 衬底上 NdFeB 薄膜的生长时发现，Nd:Fe 成分比为 27:73 时 c 轴的垂直取向会达到最佳化，认为这是由于此时薄膜实现了柱状晶生长。而本实验中磁性层只有 50 nm 厚，我们不认为 c 轴的取向是由晶粒的生长方式唯一决定地，它受界面和溅射条件的影响更多。对于正分  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相，其各原子的比例大致为 12:82:6，而本实验中 Nd 的需要量在 19.3 at.% 以上，比理想配比高出很多。这在 NdFeB 薄膜的研究中是常出现的情况【6,14-18】，研究人员通常把它归咎于三个原因：一是 Nd 原子的氧化和扩散损失，二是薄膜颗粒的不完全晶化，最后一个可能是形成别的富 Nd 相。在们这里，前两种原因可能更主要，因为我们的本底真空度不够高，而薄膜厚度只有 50 nm，初始层占的比重很大，这在  $M_s$  的测量值上反映很明显。

图 4.4.9 给出了不同 Nd 含量 X 下  $\text{Nd}_x\text{Fe}_{92.0-x}\text{B}_{8.0}$  (50 nm)/W(100 nm)薄膜

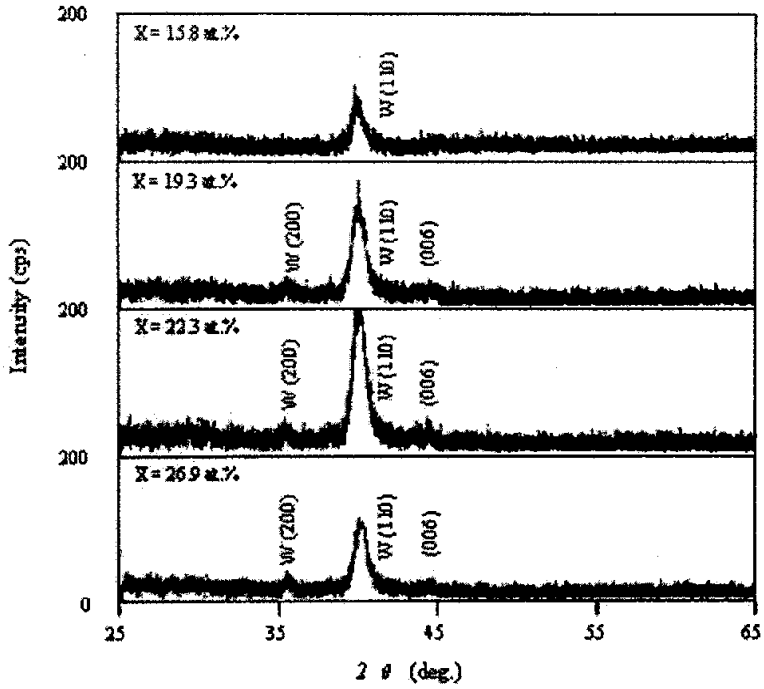


图4.4.8 不同Nd含量X下的Nd<sub>x</sub>Fe<sub>92.8-X</sub>B<sub>8.8</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的XRD谱

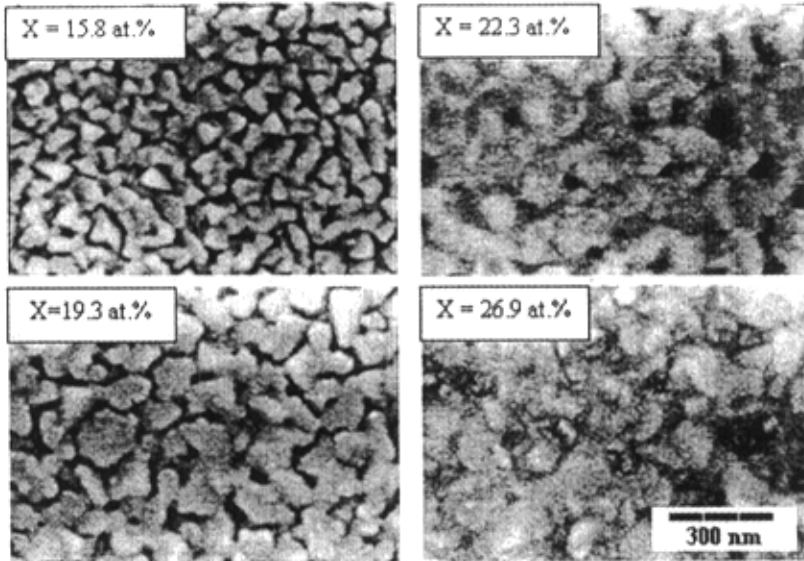


图4.4.9 不同Nd含量X下的Nd<sub>x</sub>Fe<sub>92.8-X</sub>B<sub>8.8</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的SEM图像

的 SEM 图像。薄膜的颗粒结构在图上反映的很明显。膜中颗粒的尺寸随着 Nd 含量的增加而增大,且形状也变得更加粗糙。X 增加到 22.3 at.% 时,晶粒的表面和缝隙处开始出现一些非晶相,到 26.9 at.% 后一些细小的粒子开始从这些非晶相中凝结出来,它们应该是富 Nd 的析出物。图 4.4.10 给出了 NdFeB 薄膜平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$  与 Nd 含量 X 的关系。可见  $\langle D \rangle$  随 X 成线性增加,这在别人的实验中也有发现【12,13】。研究人员认为剩余 Nd 原子的存在可以提高硬磁主相的晶化动力,类同于升高溅射温度,因而会促使晶粒长大【37】。在我们反复的成分影响实验中,也证明过量的 Nd 原子确实有改善薄膜晶化

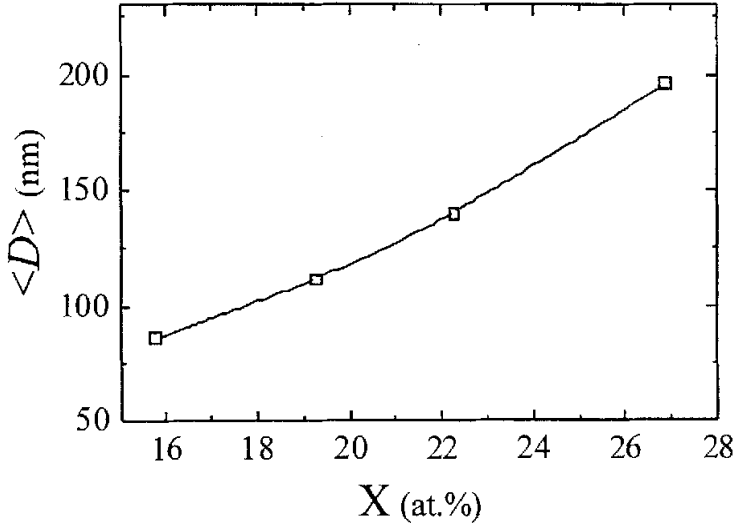


图4.4.10 Nd含量X对Nd<sub>x</sub>Fe<sub>92.0-x</sub>B<sub>8.0</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 的影响

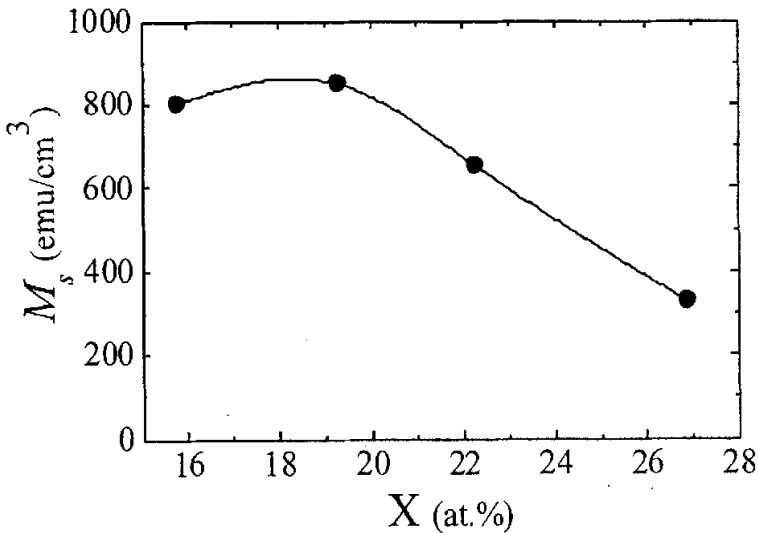


图4.4.11 Nd含量X对Nd<sub>x</sub>Fe<sub>92.0-x</sub>B<sub>8.0</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜饱和磁化强度M<sub>s</sub>的影响

的作用。但是作为记录介质，另一方面又要千方百计减小晶粒的平均尺寸，所以过多Nd含量是不可取的。

图 4.4.11 给出了Nd 含量 X 对  $Nd_xFe_{92.0-x}B_{8.0}$  (50 nm) 薄膜饱和磁化强度  $M_s$  的影响。Nd 含量的增加对  $M_s$  起到两方面的作用：一是Nd 原子参与硬磁性晶化，可以提高  $M_s$ ；另一方面由于Nd 室温下是非磁性的，过多引入又会稀释薄膜的磁性，导致  $M_s$  的降低。图中曲线先增后减，正是这两种作用竞争的结果。需注意的是虽然  $X=19.3$  at.% 时， $M_s$  达到最大，并不表示此时薄膜

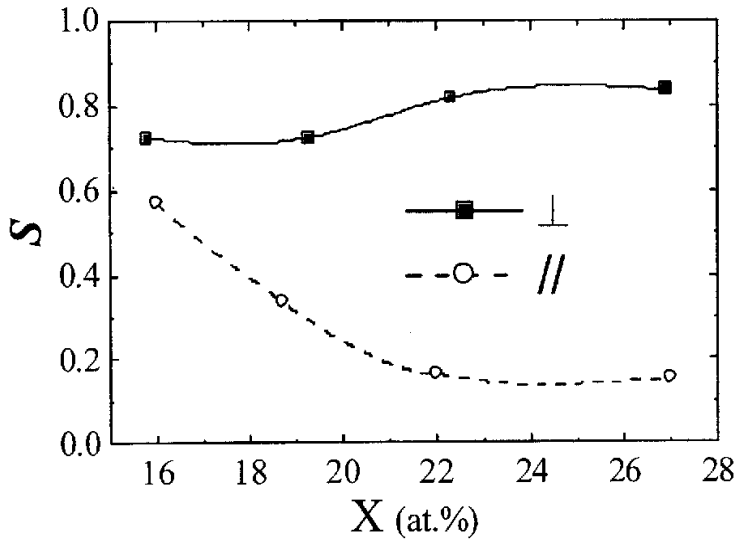


图4.4.12 Nd含量X与 $Nd_xFe_{92.0-x}B_{8.0}$  (50 nm)/W(100 nm)薄膜剩磁比S的关系

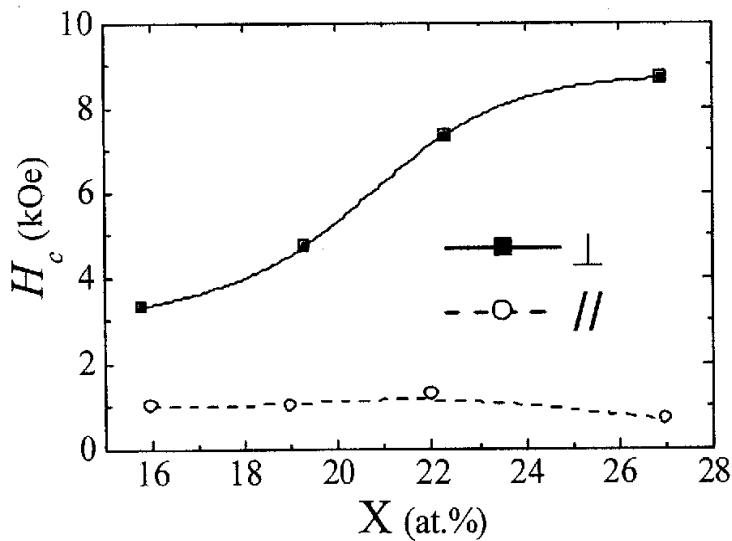


图4.4.13 Nd成分X与 $Nd_xFe_{92.0-x}B_{8.0}$  (50 nm)/W(100 nm)薄膜矫顽力 $H_c$ 的关系

的硬磁性结晶已完成，因为在它的水平磁滞回线上还有标志软磁性相的“蜂腰”存在。图 4.4.12 和图 4.4.13 分别给出了我们更关心的薄膜矩形比  $S$  与矫顽力  $H_c$  随 Nd 含量  $X$  的变化。从  $S \sim X$  曲线上可见， $S_{\perp}$  与  $S_{\parallel}$  随着  $X$  分别增加与减小，表明薄膜磁矩垂直取向的加强，从前面的讨论知道这并不是薄膜结构变化导致的，而是硬磁性晶化程度提高的结果。在 22.3 at.% 附近  $S_{\perp}/S_{\parallel}$  达到最大，说明此时软磁性相已完全消失，薄膜磁矩基本沿垂直方向易轴磁化。由  $H_c \sim X$  曲线上可见，随 Nd 含量增加， $H_{c\perp}$  逐渐增大，而  $H_{c\parallel}$  基本保持不变，意味着硬磁性结晶程度在不断提高，而并不是有论文中提到的剩余 Nd 原子提高了  $c$  轴的取向程度【13】，因为这一点在 XRD 中没有表现出来。另外前面提到富 Nd 相析出于硬磁性相晶粒的周围，可以弱化硬磁晶粒间的交换作用，这也有助于提高矫顽力【12】。

从上面的讨论可以知道，Nd 含量对 NdFeB 薄膜的  $c$  轴取向没有多大影响，但对薄膜的晶粒形貌和宏观磁性有着明显的作用。权衡各参量，可以得出  $X = 22.3$  at.% 是本实验条件下比较合适的 Nd 含量选择。但我们也相信，如果能提高溅射台的本底真空，它的含量还可以进一步降低。接下来我们讨论 B 成分的影响，Nd 含量控制在 22.3 at.% 左右。

#### b. B 含量的影响

图 4.4.14 给出了不同 B 含量  $Y$  下  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{77.7-Y}\text{B}_Y(50\text{nm})/\text{W}(100\text{nm})$  薄膜的 XRD 谱。由图可见，不含 B 时薄膜中 Nd、Fe 原子形成了六角  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(006)$  相；加入 0.9 at.% 的 B 后，硬磁性相立即出现，且表现为  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$  面，可以看出 W 衬底是极其有利于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$  面生长的。随着 B 含量得增加，XRD 谱没有明显变化，说明 B 的含量对薄膜中晶粒的  $c$  轴垂直取向也没有多大影响。这对我们的实验是非常有利的，因为溅射法沉积薄膜很难精确稳定薄膜的化学成分，特别是 B 等轻元素的成分【12】。

图 4.4.15 显示了不同 B 含量  $Y$  下  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{77.7-Y}\text{B}_Y(50\text{nm})/\text{W}(100\text{nm})$  薄膜的 SEM 图像。可见  $Y=0$  时，膜中晶粒非常粗大，且分布极其不均；加入 B 原子后，晶粒开始缩小，均匀度也大幅提高，并有向方形状发展的趋势；在  $Y=9.3$  at.% 时，晶界处有非晶相出现，应该是富 B 的析出物。有文献【38】认为这些析出物可以提高 NdFeB 薄膜的  $c$  轴取向，而在我们的实验中它的作用表现的并不明显。图 4.4.16 给出了薄膜的平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$  随 B 含量的变化关系。由图可见随 B 含量的增加， $\langle D \rangle$  逐渐减小，说明 B 原子能起到抑制晶粒生长的作用，这可能与 B 类金属的本质属性有关。在成熟的水平磁记录介质 CoCr 基以及 FePt 等合金薄膜的研究中【39-41】，研究人员通常添加 B 来改善晶粒的形貌，而且结果证明都非常有效。这给我们后面细化晶粒的研究提供了一条有价值的思路。

图 4.4.17 给出了 B 成分  $Y$  对  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{77.7-Y}\text{B}_Y(50\text{nm})$  薄膜饱和磁化强度  $M_s$  的影响。B 对  $M_s$  的影响应该与 Nd 差不多，具有两方面的作用。由图可见，

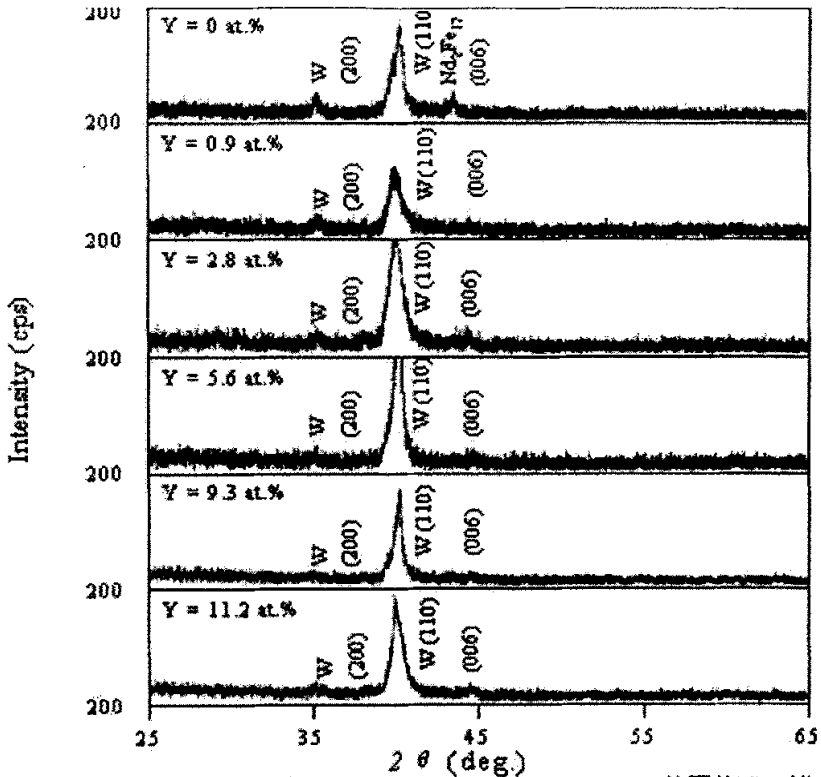


图4.4.14 不同B含量Y下Nd<sub>223</sub>Fe<sub>77.7-Y</sub>B<sub>Y</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的XRD谱

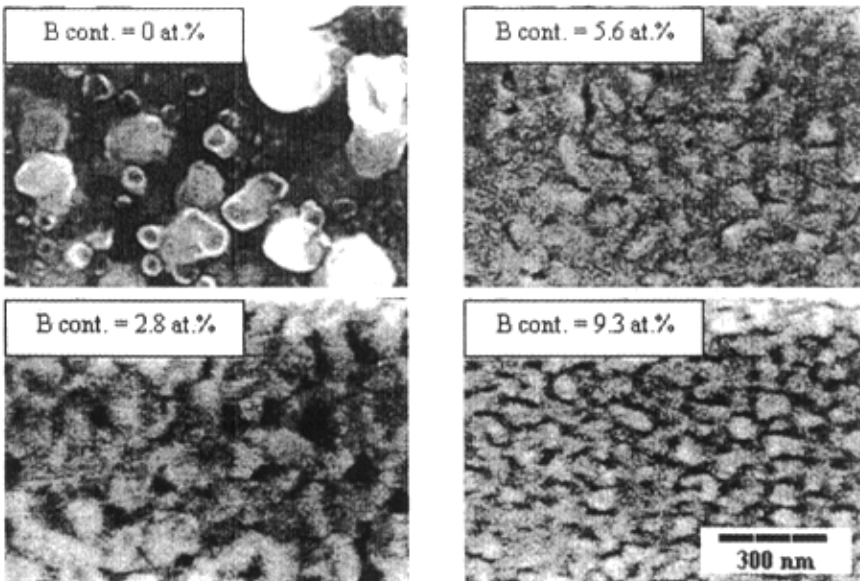


图4.4.15 不同B成分Y下Nd<sub>223</sub>Fe<sub>77.7-Y</sub>B<sub>Y</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的SEM图像

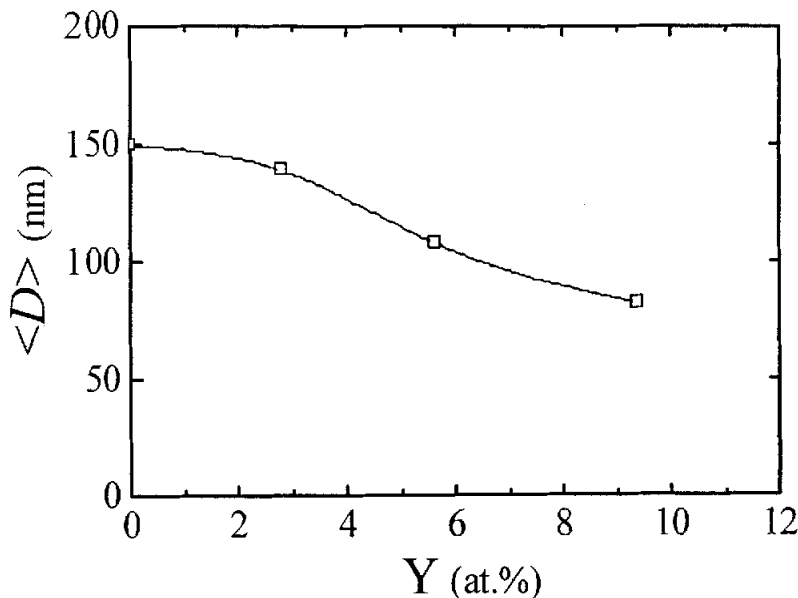


图4.4.16 不同B成分Y下Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>77.7-Y</sub>B<sub>Y</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的平均晶粒尺寸<D>

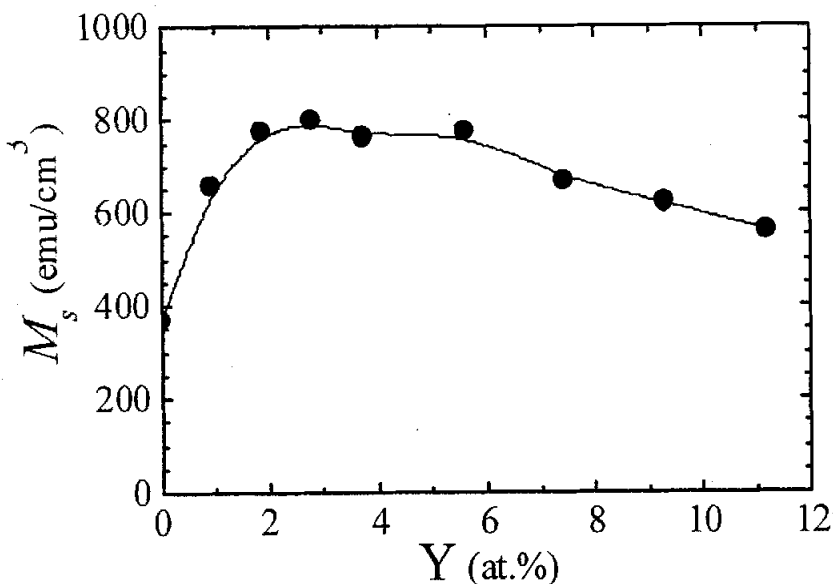


图4.4.17 B成分Y对Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>77.7-Y</sub>B<sub>Y</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜饱和磁化强度Ms的影响

Y=1.9 at.%时 Ms 就达到了最大测量值,说明此时薄膜的硬磁性结晶程度已非常高,但并不表示晶化已完成,这很可能是后面更高B含量样品的不饱和磁化造成的。因而直到5.6 at.% (理想B含量), Ms 都保持在最大值左右。再继续增大B的含量 (>5.6 at.%), 会稀释磁性从而逐渐减小 Ms。从图中可以看出, B对磁性的稀释作用比Nd明显要来得弱,这也进步暗示了B作为细化



晶粒添加剂的可行性。图 4.4.18 和图 4.4.19 分别显示了 B 成分 Y 对  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{77.7-\text{Y}}\text{B}_{\text{Y}}$ (50nm)薄膜矩形比  $S$  和矫顽力  $H_c$  的影响。从  $S \sim X$  曲线上可见, 随 B 成分的增加,  $S_{\perp}$  迅速提高, 而  $S_{\parallel}$  逐渐降低, 说明垂直取向的硬磁性相很快代替了面内取向的软磁性相, 成为薄膜的主相; 到  $Y=3.8$  at.% 时, 两方向矩形比基本达到稳定值, 表明薄膜的硬磁结晶已接近完成; 当 B 含量超过 7.6

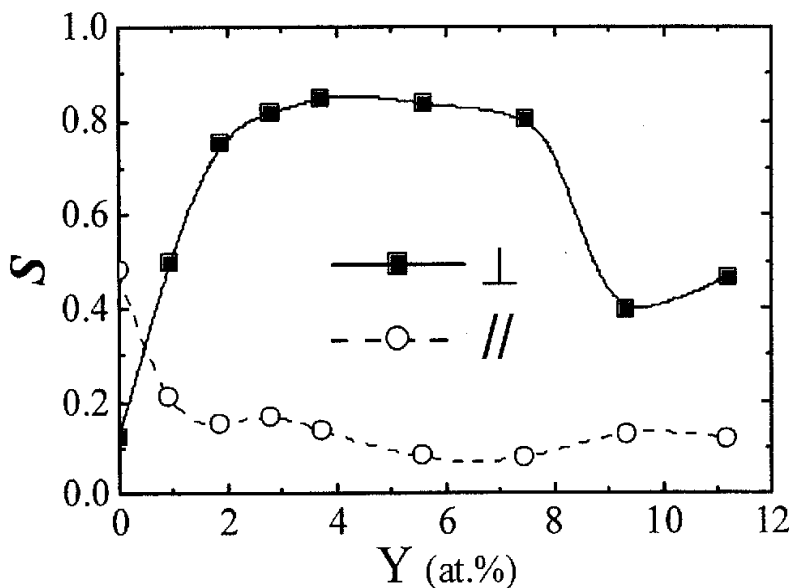


图4.4.18 B成分Y对 $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{77.7-\text{Y}}\text{B}_{\text{Y}}$ (50 nm)/W(100 nm)薄膜剩磁比 $S$ 的影响

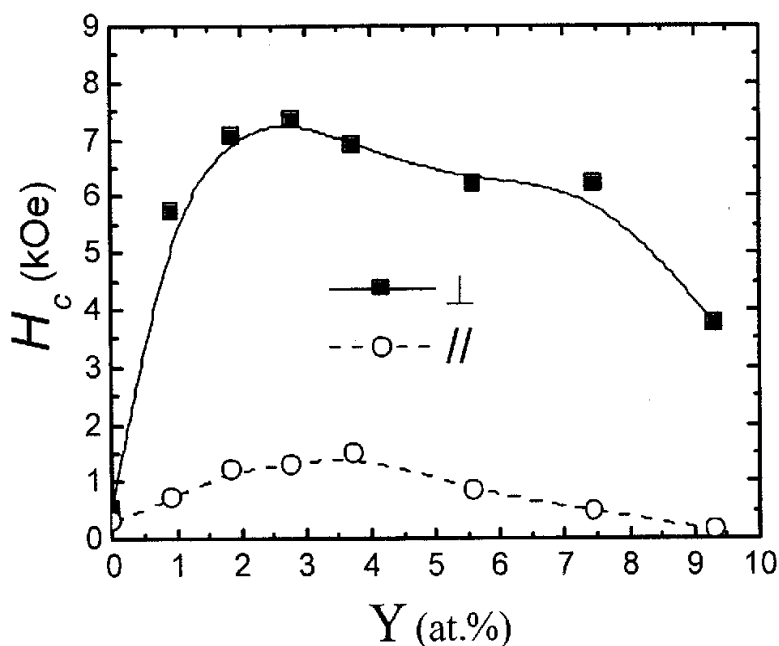


图4.4.19 B成分Y对 $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{77.7-\text{Y}}\text{B}_{\text{Y}}$ (50 nm)/W(100 nm)薄膜矫顽力 $H_c$ 的影响

at.%后,  $S_{\perp}$  开始显著降低,  $S_{\parallel}$  逐渐上升, 意味着薄膜中又凝结出了新的软磁性相, 可能为  $\text{Fe}_x\text{B}_y$  化合物, 它已经出现在 SEM 图像里。比重的变化, 是假定: ① B 含量对硬磁性晶粒的 c 轴取向度没有很大影响, 因为 (006) 峰宽变化不明显; ② 软磁性相对  $S_{\perp}$  的贡献可以忽略, 因为垂直方向的退磁场远大于它与硬磁晶粒间的交换场。 $H_c \sim Y$  曲线的变化充分印证了我们对  $S \sim X$  曲线的分析。到  $Y=3.8$  at.% 时, 面内矫顽力  $H_{c\parallel}$  逐渐达到最大值 1.5 kOe, 说明硬磁性结晶已非常完备, 同时也表明 c 轴存在一定的分布。在  $Y=2.8-7.5$  at.% 之间,  $H_{c\perp}$  缓慢减小, 这可能是晶粒间交换耦合作用加强的结果, 因为 B 的增加细化了晶粒。从图 4.4.18 和图 4.4.19 可以知道, B 含量在 1.9 到 7.5 at.% 之间 NdFeB 薄膜都具有很高的磁垂直各向异性。

从以上薄膜的成分实验中可以知道, 在 W 衬底上可以很容易 c 轴垂直取向的 NdFeB 薄膜, 这种取向优势可以在很大成分范围内 ( $19.3 \text{ at.\%} < X < 26.9 \text{ at.\%}$ ,  $1.9 \text{ at.\%} < Y < 7.5 \text{ at.\%}$ ) 保持稳定。通过调整成分, 可以有效控制晶粒的生长及分散程度, 同时获得很高的矩形比 ( $S_{\perp} > 0.8$ ) 和矫顽力 ( $H_{c\perp} > 6.0 \text{ kOe}$ )。进一步显示了 NdFeB/W 薄膜作为磁记录介质的能力。

#### 4.4.3 磁性层厚度的影响

在这一小节里, 我们将讨论磁性层厚度对 NdFeB/W(100 nm) 薄膜结构和磁性的影响。根据前面的实验结果, 磁性层成分选择为 Nd:Fe:B=22.3:72.6:5.1, 溅射温度为 420 °C。

图 4.4.19 给出了不同厚度下 NdFeB/W(100 nm) 薄膜的 XRD 谱。从图中可以看见, 磁性层到 30 nm 厚时, 就隐约可以观察到  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (006) 峰; 随厚度增加, (006) 峰值缓慢加强; 但到 100 nm 时, 又出现了 (105) 峰, 说明此时 c 轴的取向度开始变差; 到 300 nm 时这种趋势更加明显, (105) 峰已取得了绝对位置, 同时出现了氧化物峰 NdO(111)。XRD 谱表明 NdFeB 薄膜在 W 衬底上可以获得很好的 c 轴垂直取向结构, 但这种取向优势会随膜厚的增加而有所减弱。这种变化的原因将在第 5.1.1 节中详细讨论。

图 4.4.20 显示了不同厚度下 NdFeB/W(100 nm) 薄膜的 SEM 图像。由图可见, 厚度为 20 nm 时薄膜中已有晶粒出现, 嵌于非晶基质之内; 到 30 nm 时薄膜的晶粒结构已很明显, 晶粒形状也比较规则, 直到 50 nm 薄膜的晶粒形貌都没有多大变化; 厚度增加到 100 和 300 nm 后, 晶粒尺寸和粗糙程度显著增大, 并逐渐发展成椭球状晶粒, 可能是晶粒一直沿垂直方向生长的结果。图 4.4.21 给出了薄膜平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$  随磁性层厚度的变化关系。从图可见, 膜厚在 20 至 50 nm 之间  $\langle D \rangle$  基本上在 100 nm 左右, 此后开始大幅增加, 意味着膜厚对晶粒尺寸的决定作用。不过对于本实验没有太大的影响, 因为我们的膜厚需要在 50 nm 以下。

图 4.4.22 给出了不同厚度 NdFeB 薄膜的无退磁场修正的磁滞回线。由图可以看出, 在 20 nm 时薄膜还基本为软磁性的; 到 30 nm 后薄膜的垂直易



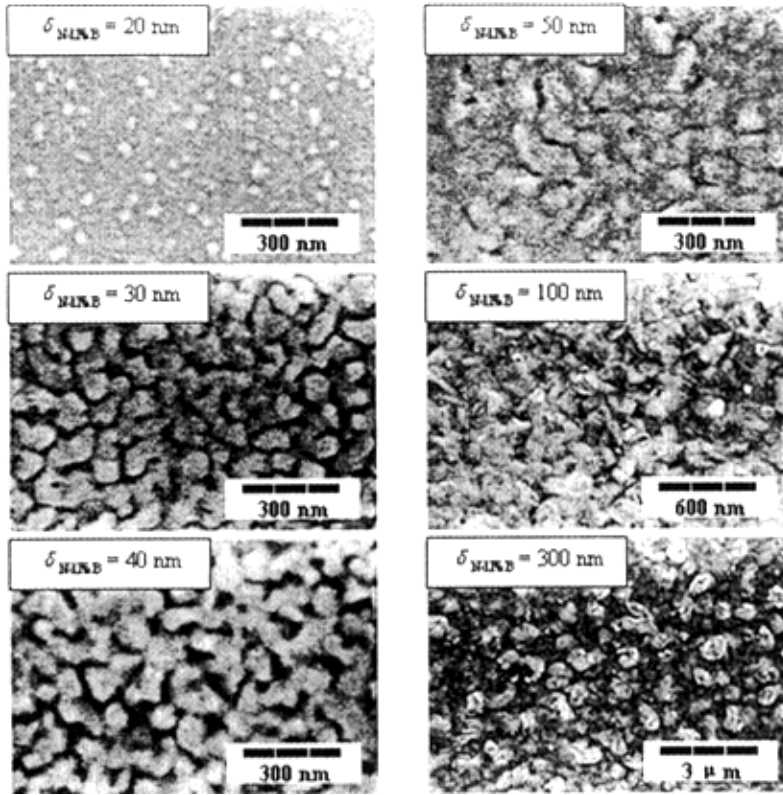


图4.4.20 不同厚度下Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>/W(100 nm)薄膜的SEM图像。

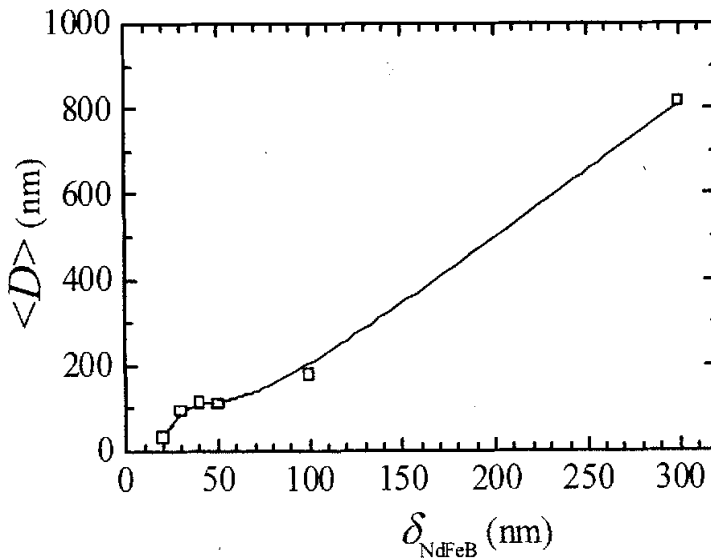


图4.4.21 不同厚度下Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>/W(100 nm)薄膜的平均晶粒尺寸<D>

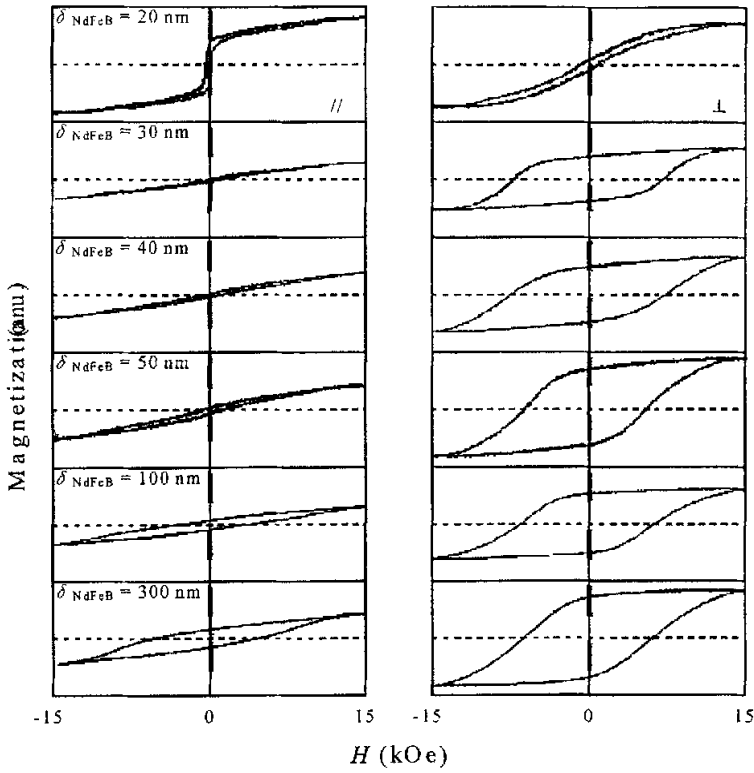


图4.4.22 不同厚度下Nd<sub>223</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>/W(100 nm)薄膜的无退磁修正磁滞回线。T<sub>s</sub>=420 °C

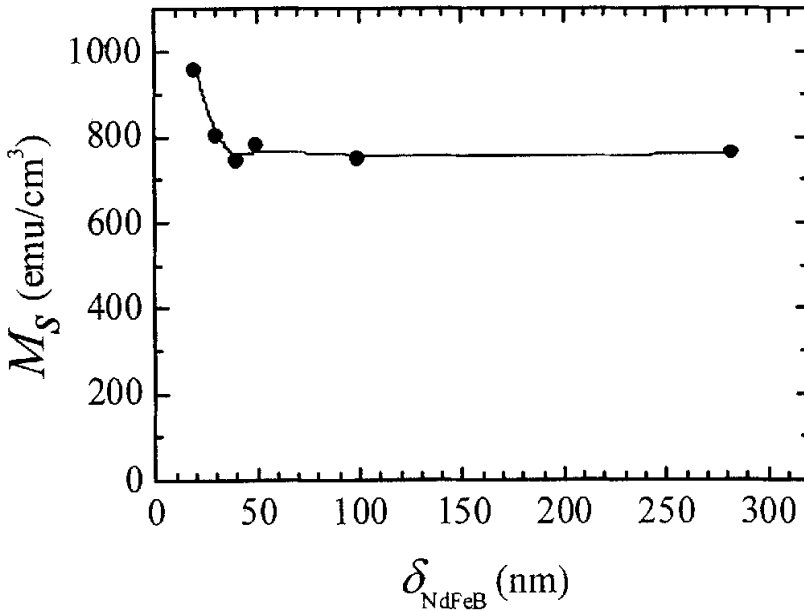


图4.4.23 厚度对Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>/W(100 nm)薄膜磁化强度M<sub>s</sub>的影响

图 4.4.24 显示了厚度对 NdFeB 薄膜矩形比  $S$  的影响，插图为  $S_{\perp}/S_{\parallel}$  随变化。由图可见随膜厚增加，垂直方向矩形比  $S_{\perp}$  迅速提高，到 40 nm 时达到最大值 0.83，后保持稳定；面内矩形比  $S_{\parallel}$  则先很快减小，到 50 nm 后逐渐升高。从插图可见， $S_{\perp}/S_{\parallel}$  在 30 nm 时达到最大值，这说明此厚度下的薄膜具有最高的  $c$  轴垂直取向度。图 4.4.25 显示了厚度对 NdFeB 薄膜矫顽力  $H_c$  的影响，插图为  $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$  随厚度的变化。由图可见， $H_{c\perp}$  随膜厚先快速增加到 40 nm 时

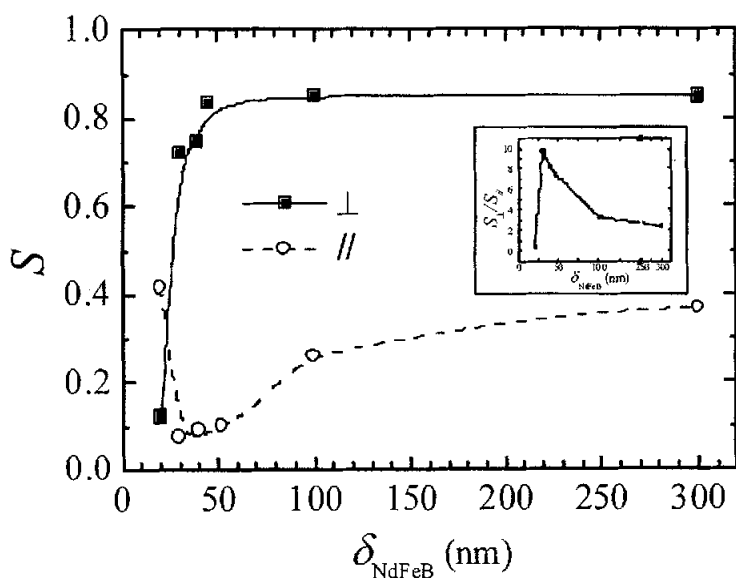


图 4.4.24 厚度对  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  薄膜矩形比  $S$  的影响，插图为  $S_{\perp}/S_{\parallel}$  随厚度的变化。

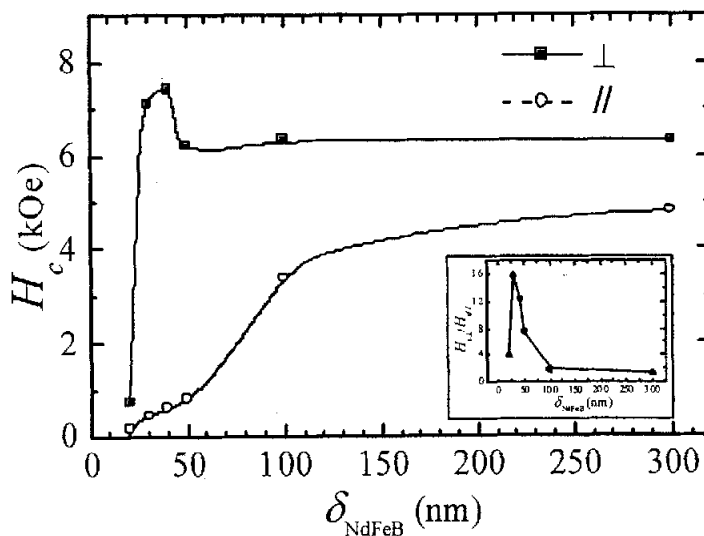


图 4.4.25 厚度对  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  薄膜矫顽力  $H_c$  的影响，插图为  $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$  随厚度的变化。

的最大值 7.3 kOe, 在 50 nm 时下降为 6.2 kOe, 后基本维持不变, 这种变化表明薄膜在 40 nm 后垂直各向异性开始下降;  $H_{c\parallel}$  随膜厚则逐渐提高, 到 100 nm 后增值变缓。另外由插图见,  $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$  在 30 nm 时达到峰值, 说明薄膜此时具有最佳的垂直各向异性。以上磁性结果都表明, 薄膜厚度在 30 nm 时具有最佳的 c 轴取向, 随着厚度的继续增加, 它的取向变差。

从以上结构和磁性的讨论中我们知道, NdFeB 薄膜在 W 衬底上大致经历了三个生长阶段: 20 nm 以前为非晶态主相起始层, 表现为软磁性; 20—50 nm 间以  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$  面垂直生长, 表现出高度的垂直单轴各向异性取向, 以 30 nm 取向程度最高; 50 nm 后逐渐转为以  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(105)$  面垂直生长, 表现为单轴各向异性程度的逐渐降低。NdFeB 薄膜的这种生长过程在文献中【9,11】也有多次报道, 在 5.1.1 节中将从能量最小化的角度出发给出合理的解释。由此不难看出, W 是制备 NdFeB 垂直记录介质比较理想的衬底材料。

#### 4.4.4 W 衬底的影响

在元素周期表中, W 是 Ta 和 Mo 的邻位元素, 初级晶胞都为体心立方, 它们的物理或化学性质应该很接近。但同作为 NdFeB 薄膜的衬底时, 却表现出了明显的不同效果, 这让人有点难以理解。在接下来的实验中, 我们改变了 W 衬底的溅射条件来研究 W 微观结构改变对薄膜微结构和磁性的影响。希望能够发现 W 促进  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$  面生长的原因, 同时也去寻找 W 衬底的最佳溅射条件。实验上, 我们首先研究 W 衬底溅射温度的影响, 然后讨论了 W 衬底厚度的影响。磁性层成分为 Nd:Fe:B=22.3:72.6:5.1, 磁性层溅射温度为 420 °C, 厚度控制在 50 nm。

##### a. W 衬底溅射温度的影响

图 4.4.26 显示了不同衬底层溅射温度下 NdFeB(50 nm)/W(100 nm) 薄膜的 XRD 谱。由图可见, 室温下溅射的 W 衬底的体心立方(110)峰强度相对很弱, 而简单立方(200)峰则比较强。我们曾专门研究 W 单层膜的 XRD 谱, 发现 W 的简单立方相确实容易在低温下生成。此时的磁性层没有显现任何衍射峰。温度增加到 140 °C 后, W(110)峰值显著加强,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$  峰也开始出现。到 280 °C 后, W(110)峰与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$  峰又明显进一步得到加强。此后随温度继续增加, 二者都有点减弱趋势。图 4.4.27 给出了 W(110)峰强度随溅射温度的变化。可见在 280 °C 附近, W(110)峰强度有最大值, 说明此时的 W 衬底的(110)取向最佳。温度继续升高, W 衬底与非晶玻璃间的巨大应力可能造成(110)峰强度的降低。整个 XRD 谱都表明,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$  峰与 W(110)峰的强弱是息息相关的, 这意味着  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$  面与 W(110)面间存在某种直接的生长关系。

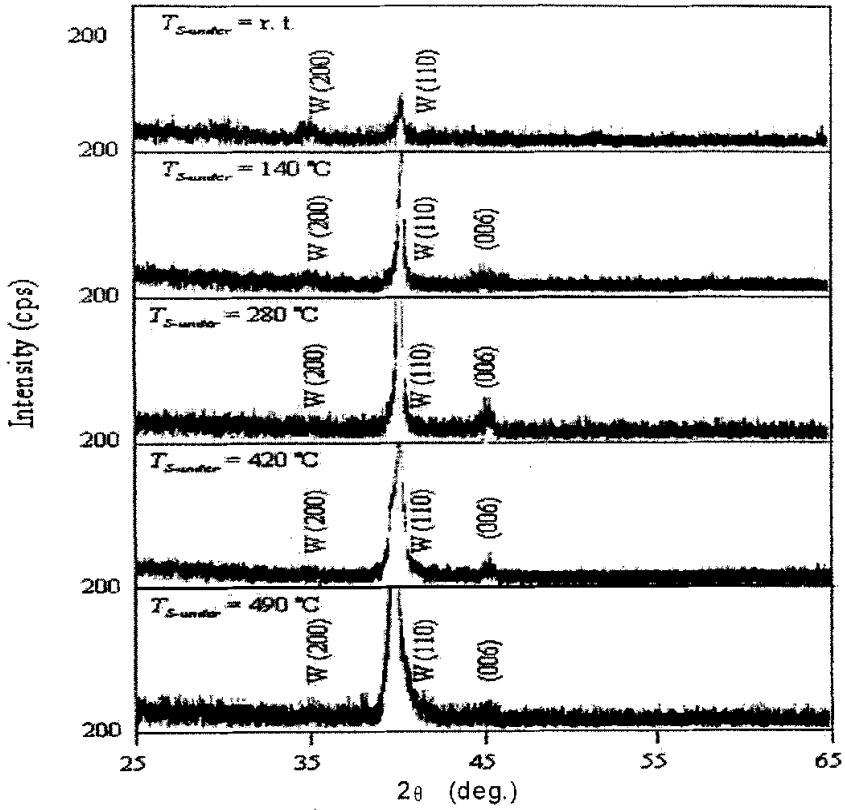


图4.4.26 不同衬底层溅射温度下Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的XRD谱

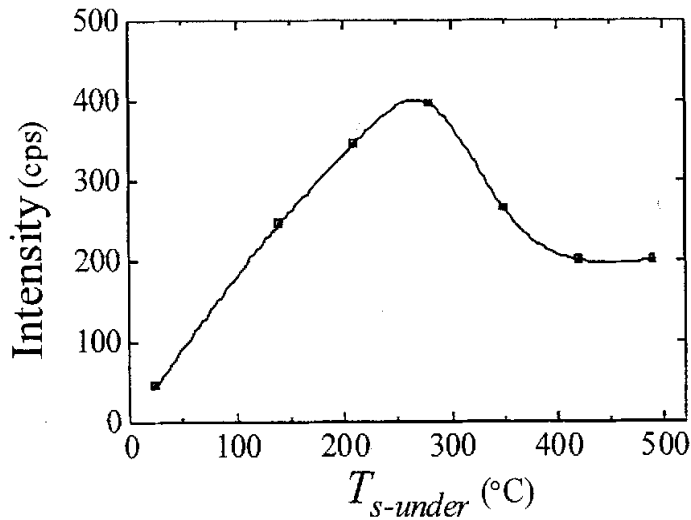


图4.4.27 W(110)峰强度随溅射温度的变化



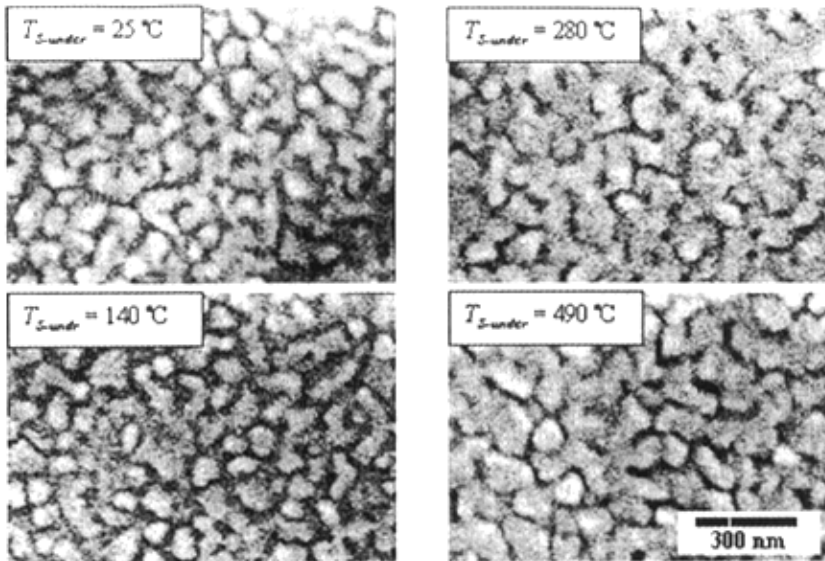


图4.4.28 不同衬底层溅射温度下Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.8</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的SEM图像

图4.4.28 显示了不同衬底层溅射温度下NdFeB(50 nm)/W(100 nm)薄膜的SEM 图像。可见薄膜的晶粒形貌没有随 W 的溅射温度发生改变,说明衬底层的溅射温度对 NdFeB 薄膜的晶粒生长没有多大的影响。这里 W 的最大溅射温度小于它的 0.3 倍熔点 ( $T_m=3387\text{ }^\circ\text{C}$ ), 根据 Thornton 理论 W 层应该形成纤维状结构 (fibre structure), 此时溅射温度对它直径的影响不大【25】, 这也可能是在其上生长的磁性层晶粒不发生明显变化的原因。图 4.4.29 给出了 280 °C 下溅射的 W(100 nm)衬底的 AFM 图片。由图可见这种纤维结构的排列非常紧密, 表面的粗糙度也非常小 ( $R_a \leq 1.5\text{ nm}$ ), 统计得它的平均直径在 100 nm 左右, 与图 4.4.30 中的磁性层的平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$  大体相等。这说明磁性层中的晶粒生长与 W 衬底中的纤维结构存在一致性。这种晶粒的生长关系和 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (00 $l$ )面与 W(110)面间的依赖关系, 加上平滑的衬底层, 三者可能说明了为什么在 W 衬底上很薄的 NdFeB 薄膜就能表现出很强的垂直磁晶各向异性能来。

图 4.4.30 还表明了 NdFeB 薄膜的饱和磁化强度  $M_s$  随 W 溅射温度有略微的增加, 这说明 NdFeB 薄膜的硬磁性结晶条件得到了改善。图 4.4.31 和图 4.4.32 分别显示了 NdFeB 薄膜矩形比  $S$  和矫顽力  $H_c$  随 W 溅射温度的变化。由图可见, 随 W 溅射温度的提高,  $S_{\perp}$  和  $H_{c\perp}$  都开始增大, 而  $S_{\parallel}$  和  $H_{c\parallel}$  则逐渐下降, 这说明薄膜的硬磁晶化程度和易轴垂直取向程度都同时得到了提高; 到 280 °C 后各参量都趋于稳定, 表明薄膜的晶化和取向度已达到了最高。从以上磁性的变化可以知道, W 衬底不仅影响 NdFeB 薄膜的 c 轴取向, 还对它的结晶程度有作用, 这与 X 射线的分析结果是一致的。

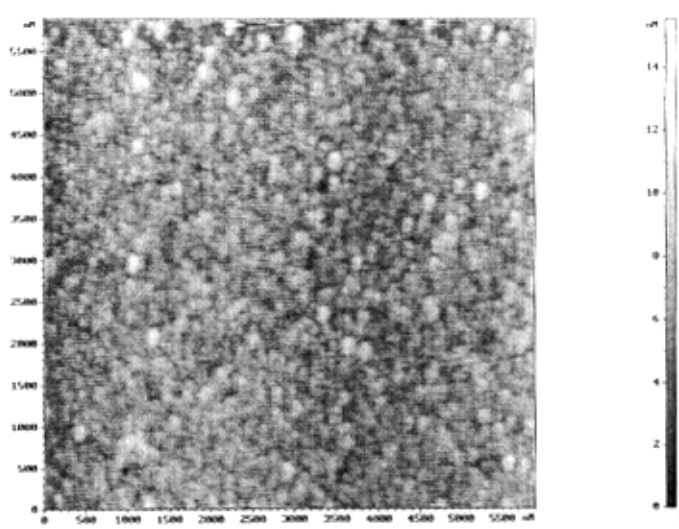


图4.4.29 280 °C下溅射的W(100 nm)衬底的AFM图片

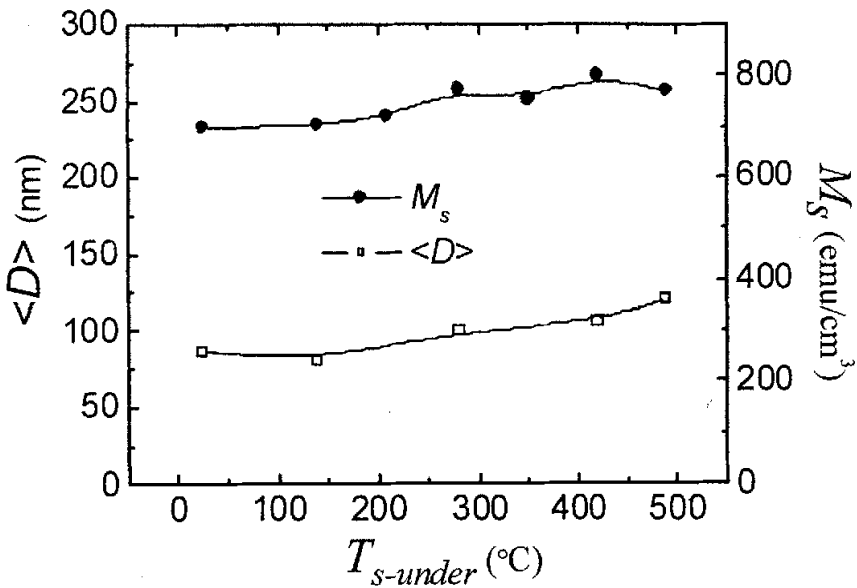
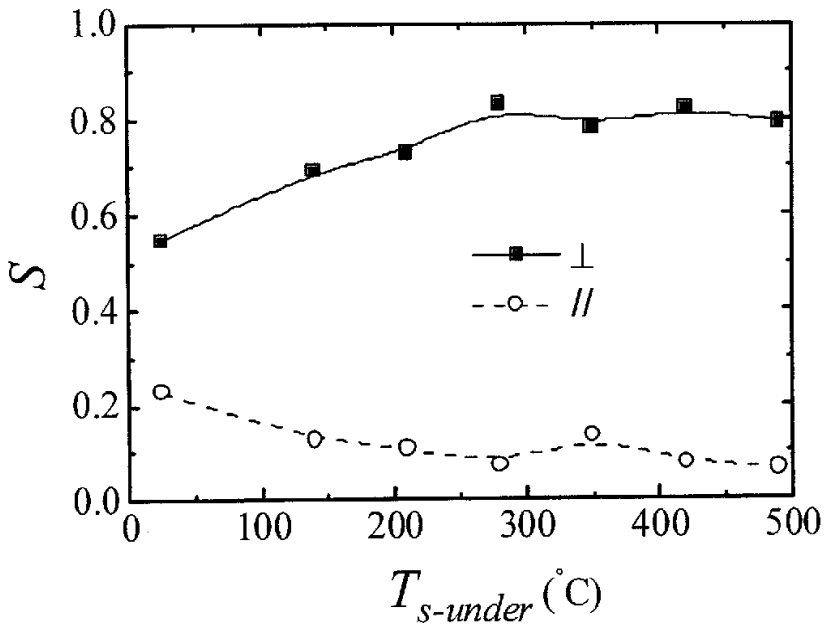
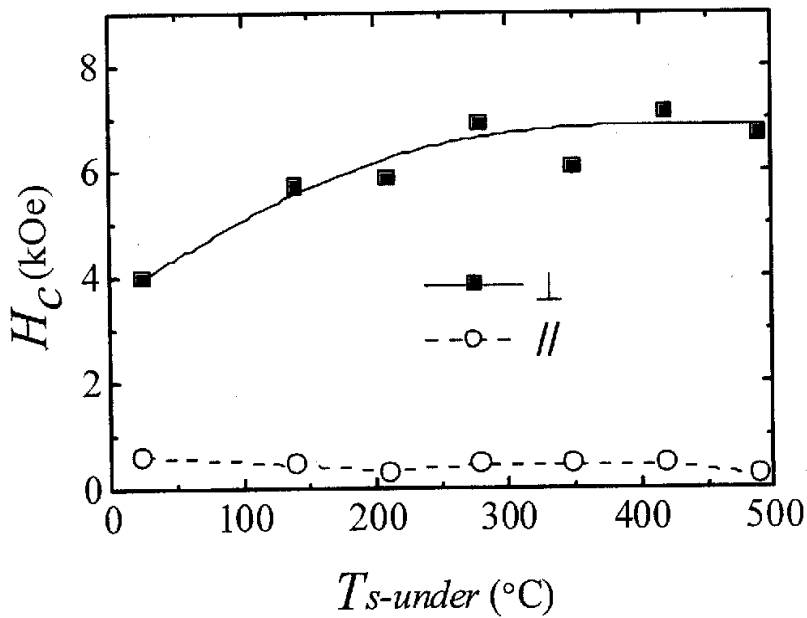


图4.4.30 Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(100 nm)薄膜的平均晶粒尺寸<D>及饱和磁化强度 $M_s$ 随W溅射温度的关系

综合以上结果我们可以知道, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (00l)面与 W(110)面间有种依附生长关系, 而 W 衬底表面的高均匀粒度分布和高平滑度对这种生长关系的存在也应有很大的贡献. 这种生长关系还可以在在一定程度上提高硬磁性相的晶化质量. 实验结果表明, 280 °C 是制备 W 衬底比较合适的溅射温度.



4.4.31 W衬底溅射温度对Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)薄膜矩形比S的影响



4.4.32 W衬底溅射温度对Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)薄膜矫顽力 $H_c$ 的影响

## b. W 衬底厚度的影响

改变膜厚对薄膜中晶粒的尺寸及微观取向都有很大的影响,这对于我们进一步研究 W 衬底上 NdFeB 薄膜的生长是非常有帮助的。接下来的实验中,我们先在 280 °C 沉积不同厚度的 W 衬底,然后升高基片温度到 420 °C 沉积 50 nm 的 NdFeB 薄膜,研究和讨论 W 衬底层厚度对 NdFeB 薄膜结构和磁性的影响。

图 4.4.33 显示了不同厚度 W 衬底层上 NdFeB(50 nm)/W 薄膜的 XRD 谱。由图可见,10 nm 的 W 衬底没能显现任何衍射峰,磁性层中只出现了氧化物 Nd(111)峰,说明 10 nm 厚的 W 衬底不能起到完全阻止基片中氧原子向磁性层中的扩散;W 层厚度增加到 25 nm 后,W(110)与 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (006)峰结队出现,到 50 nm 时,两峰的强度已相对比较较大;随着 W 厚度进步增加,发现 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (006)峰明显变宽,这可能是应力增大造成的,因为 SEM 观察磁性层的晶粒大小基本没发生变化(见图 4.4.36)。图 4.4.34 给出了单位厚度 W(110)峰衍射强度随 W 衬底层厚度的变化。从图可以看出,它在 50 至 100 nm 间有最大值,这说明 W 衬底在此厚度范围内具有最佳的(110)取向,随着厚度的进一步增加,它的取向值变差。这也可能是造成 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (006)峰质量变差的原因。

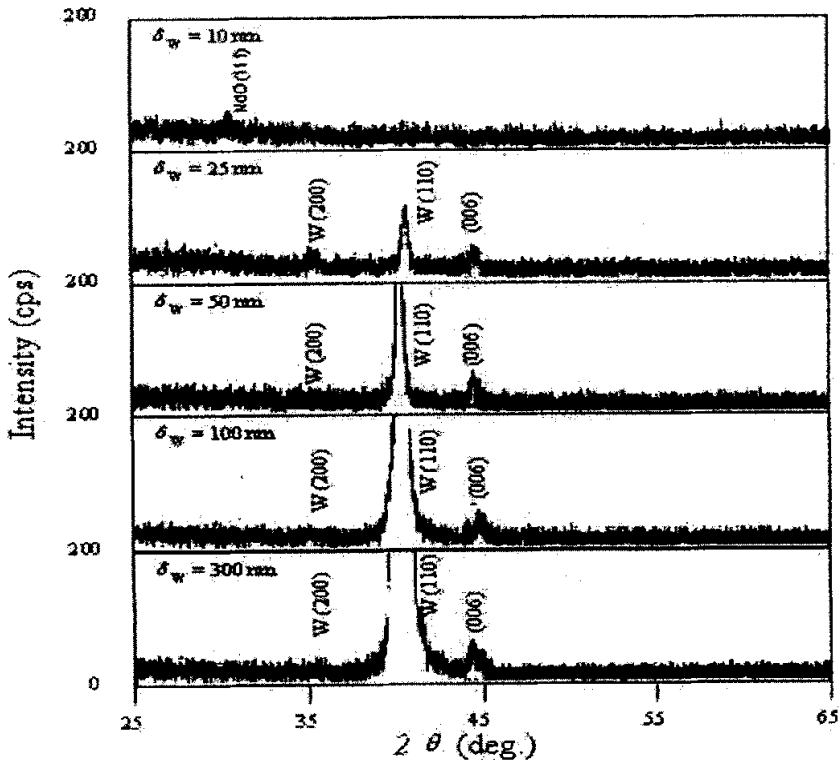


图4.4.33 不同厚度W衬底层上Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W薄膜的XRD谱

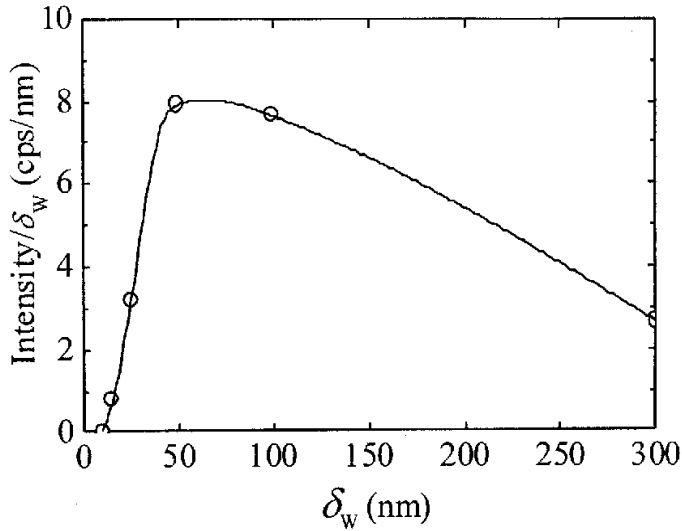


图4.4.34 W衬底层厚度对单位厚度W(110)峰强度的影响

图 4.4.35 显示了不同厚度 W 衬底层上 NdFeB(50 nm)薄膜的 SEM 图像。可见 10 nm 时，磁性层中已有不规则的结晶颗粒出现，根据 XRD 它们很可能为 NdO 相。W 衬底增加到 50 nm 时，磁性层的晶化程度已比较高，扁平状晶粒结构非常明显，且晶粒大小分散度也较小。随着 W 继续增厚到 100 和 300 nm 时，磁性层晶粒形状变得很不规则，晶粒尺寸也更加分散。图 4.4.36 给出了薄膜平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$  随 W 衬底厚度的变化。从图可见，随 W 增加磁性层的晶粒尺寸迅速增大，意味着硬磁性晶化程度的快速提高；到 50 nm 后，

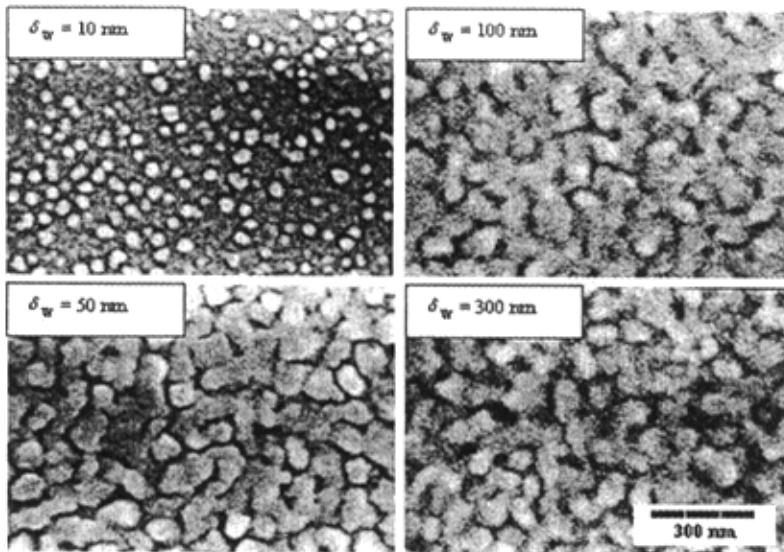


图4.4.35 不同厚度W衬底层上Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)W薄膜的SEM图像

$\langle D \rangle$ 基本达到稳定值 100 nm 左右。由于我们认为 W 衬底是纤维结构的, 这种结构的粒径尺寸是不随膜厚变化的。但在最初的几十纳米里由于受元素扩散和应力的影响, W 的结晶程度会比较差, 随着厚度的增加结晶程度逐渐提高, 这在它的 XRD 谱上已经显明。W 层的粒径尺寸也伴随着增加, 到 50 nm 时达到了稳定值 100 nm 左右, 因为此时 W(110)峰的半高宽 B 达到了最大值。根据谢乐公式知道, 它应该对应最大的晶粒尺寸。不过由于我们不能修正应力对衍射峰的宽化影响, 所以不可以用它来计算具体的晶粒尺寸, 但可以反映晶粒尺寸的变化趋势。磁性层与衬底中晶粒的相同变化规律, 可以说明 NdFeB 层中晶粒是在 W 层晶粒的基层上连续生长的。这种生长关系也充分反映在晶粒形貌上: 50nm 左右的 W 具有最佳的(110)取向, 在此上生长出了扁平状的 NdFeB 晶粒; W 厚于 100 nm 后 (110)取向变差, 在此上生长出了形状无规的 NdFeB 晶粒。

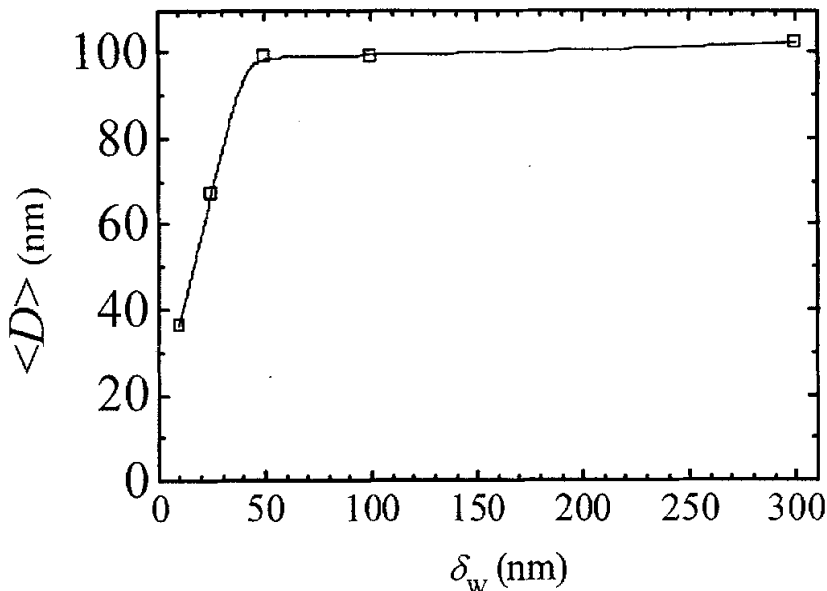


图4.4.36 W衬底厚度对Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)薄膜平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 的影响

图 4.4.37 显示的是 W 衬底厚度对 NdFeB(50 nm)薄膜饱和磁化强度  $M_s$  的影响。可见在 50 nm 前,  $M_s$  随 W 层厚度有略微的增加, 这应该是硬磁性结晶程度提高的结果。到 100 nm 后  $M_s$  减小, 这是样品的饱和磁化程度降低引起的。图 4.4.38 和图 4.4.39 分别显示了 NdFeB 薄膜矩形比  $S$  和矫顽力  $H_c$  随 W 厚度的变化。由图可见, W 衬底厚于 25 nm 后其上生长的 NdFeB 薄膜具有高度的垂直单轴各向异性。 $S_{//}$ 与  $H_{c//}$ 在 W 层大于 75 nm 后开始缓慢增大, 说明薄膜的易轴垂直取向程度有所降低。另外, W 层从 100 增至 200 nm 时,  $H_{c\perp}$ 增加了近 2 kOe。从 XRD 知道此区间内 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(006)峰衍射强度并没有增加, 而是半高宽变宽, 所以我们认为可能是薄膜应力的增大加强了对反磁化畴壁的钉扎作用, 而且取向度的降低也可以增加对畴壁的钉扎能力, 这都

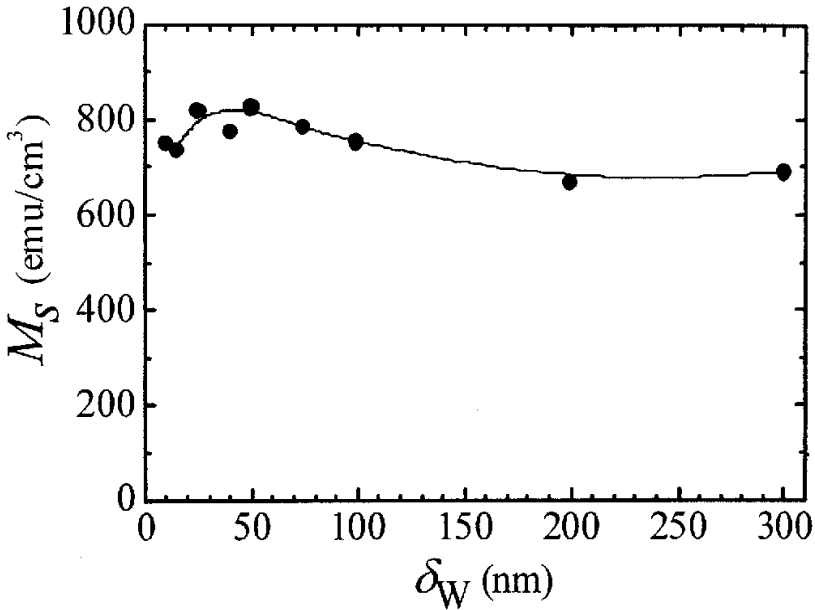


图4.4.37 W衬底厚度对Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)薄膜饱和磁化强度  $M_S$  的影响

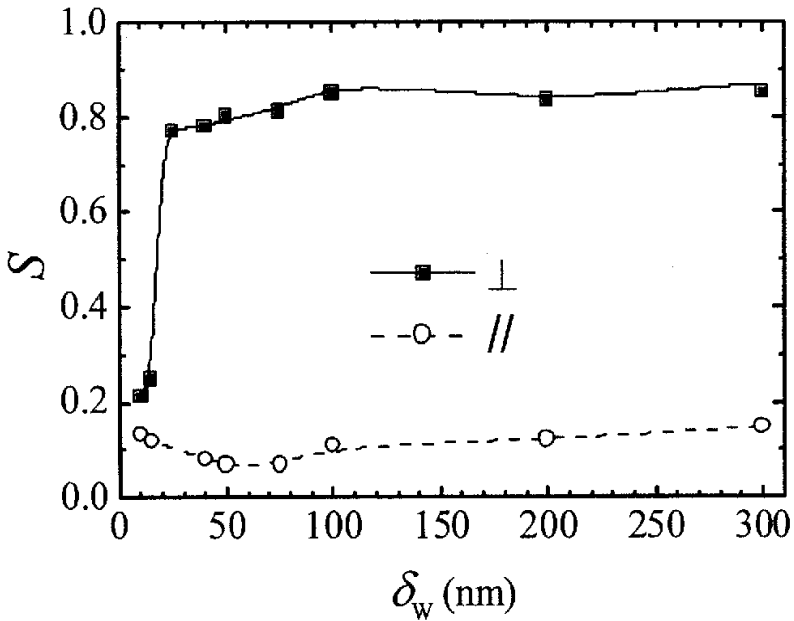


图4.4.38 W衬底厚度对Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)薄膜矩形比S的影响

可以增加  $H_{c\perp}$ 。关于矫顽力的讨论将在第 6 章中进行。综合考虑以上结构和磁性的结果，可以得出 W 衬底厚度在 50 至 100 nm 之间是比较合适的选择。

通过 W 衬底影响的研究，我们知道了 W(110)面对磁性层中 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 晶粒 c 轴垂直生长的重要性。W 衬底的结晶程度、晶面取向及粒径大小直接决

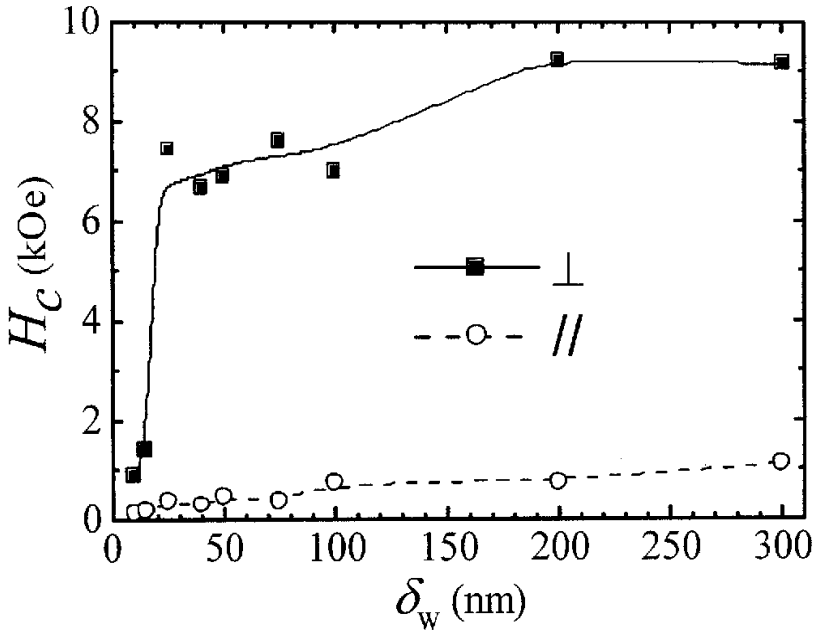


图4.4.39 W衬底厚度对Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)薄膜矫顽力H<sub>c</sub>的影响

定着磁性层中晶粒的晶化、取向和粒子形貌。因而要制备 NdFeB 垂直磁记录介质，首先必须沉积出高质量的(110)取向的 W 衬底层。实验结果告诉表明，溅射温度选择在 280 °C 附近以及厚度控制在 50 至 100 nm 之间是有利于去制备高质量的 W 衬底。

#### 4.4.5 热处理的影响

前面的实验都是通过原位(in-situ)基片加热来获得 NdFeB 的硬磁性，它受溅射条件和衬底层的共同影响很大【5】。另外实验上还常用非原位(ex-situ)热处理的方法来晶化 NdFeB 薄膜，它所受影响条件比较少，一般获得的 NdFeB 薄膜都是磁各向同性的。但是也有文献报道用热处理的方法获得了垂直各向异性的 NdFeB 薄膜【42,43】。在接下来的实验中，我们也对沉积态的 NdFeB 薄膜进行了热处理，想知道它与原位法制备的薄膜结构和磁性的异同以及此时 W 衬底的作用。磁性层成分为 Nd:Fe:B=22.3:72.6:5.1，它与 W 衬底层的厚度分别为 50 与 60 nm，均在室温下溅射。为了防止 NdFeB 薄膜在热处理时被来自残留腔室中的空气氧化，我们又在磁性层上溅射了一层 5 nm 厚的保护层。热处理时间固定为 60 min，我们主要讨论热处理温度对薄膜结构和磁性的影响。

图 4.4.40 显示了沉积态和 600 °C 热处理后 W(5 nm)/NdFeB(50 nm)/W(60 nm)薄膜的 XRD 谱。可见沉积态的磁性层没有显示任何衍射峰，表明它为非晶态的结构。600 °C 热处理后，同时出现了 (214)、(105) 和 (006) 峰且强度接近，说明了 c 轴的杂乱取向。可知 W 衬底在热处理中起不到改善磁性层



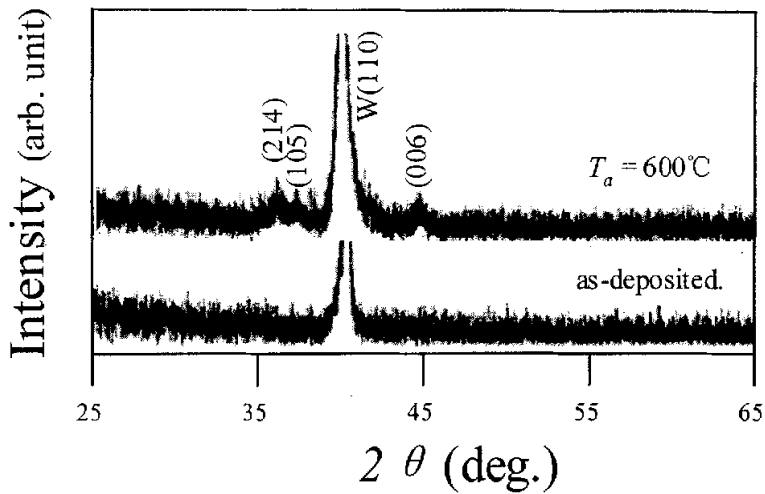


图4.4.40 沉积态和600 °C热处理W(5 nm)/Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(60 nm)薄膜的XRD谱

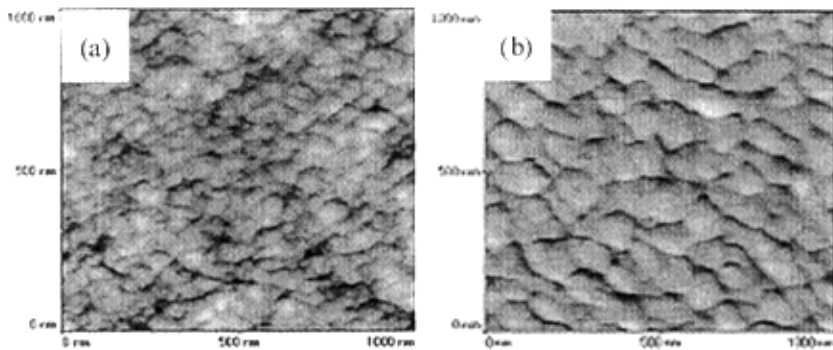


图4.4.41 600 °C热处理W(5 nm)/Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(60 nm)薄膜的AFM图像(a); 420 °C原位溅射Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(60 nm)薄膜的AFM图像(b)

取向的作用。另外，硬磁性晶相的出现也说明了5 nm保护层的有效性。图4.4.41给出了600 °C热处理W(5 nm)/NdFeB(50 nm)/W(60 nm)薄膜的AFM图像(a)，作为比较我们也给出了420 °C原位溅射的NdFeB(50 nm)/W(60 nm)薄膜的AFM图像(b)。由图可见，热处理样品的晶粒比较细小，尺寸在40—50 nm之间，而原位溅射的样品的晶粒尺寸相对粗大，尺寸在80—100 nm之间。这种差别是可以理解的，因为两者粒子的晶化过程是不一样的。热处理中晶粒是由非晶态基质中无数凝结核同向长大而成，通过调整热处理时间和温度可以有效控制它们的生长；原位溅射的薄膜中晶粒是沿着W衬底表面连续性堆积生长的，它受溅射条件和界面能的影响比较大，往往为了获得足够的磁学特性，必须牺牲对晶粒生长的控制。图4.4.42显示了热处理温度 $T_a$ 对NdFeB(50 nm)薄膜矩形比 $S$ 和矫顽力 $H_c$ 的影响。可见到600 °C后，薄膜的晶化程度已很完全，此时硬磁性也最强；继续升高温度，导致晶粒的过分长

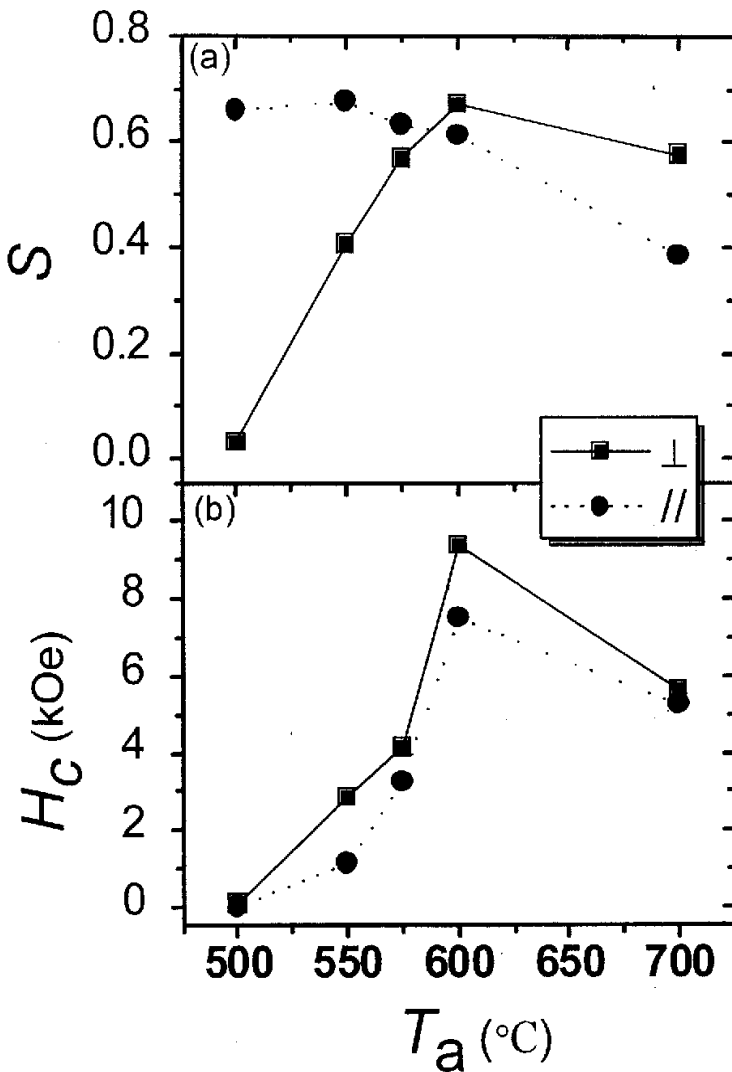


图4.4.42 热处理温度 $T_a$ 对 $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm)薄膜矩形比 $S$  (a)和矫顽力 $H_c$  (b)的影响

大，引起了矫顽力的降低【12】。需指出的是 600 °C 样品的饱和磁化程度很低，它真实的矫顽力应该会远大于目前的 9.5 kOe，要比原位生长的 NdFeB 薄膜的矫顽力高出许多。这种矫顽力反比于织构的现象在前面已遇到很多次，在 6.2 节中将详细讨论它的原因。

以上实验结果说明热处理可以用来制备强硬磁性的 NdFeB 薄膜，但在本实验条件下不能使薄膜织构化，因而不可以用来直接制备磁记录用介质。但是 Castakdi 等人【43】曾报道通过调整溅射气压可获得不同 Nd:Fe 比例的沉积态 NdFeB 薄膜，然后进行适当温度的热处理便可获得明显的垂直各向异性织构，Terazawa 等【44】也有类似的报道，但他们都没能解释其成因。另外还有研究组【42,45-47】报道先在一定温度下（300—400 °C）制备非晶态的

NdFeB 薄膜，再热处理薄膜可获得很强的垂直织构。他们认为沉积态的薄膜中形成了柱状 NdO 相结构，热处理时 NdO 间的非晶相发生硬磁性晶化，由于受 NdO 的隔离作用，自然生成了柱状晶结构，从而表现出很强的垂直各向异性。在讨论 NdFeB 薄膜的热稳定实验中，我们发现对已有明显垂直取向的样品进行适当温度的热处理确实可以增加它的垂直各向异性（在第 5.3 节中将详细讨论），这是因为热处理提高了 NdFeB 薄膜的晶化程度，而我们对室温至 300 °C 下沉积薄膜热处理发现并没有出现文献报道的 c 轴垂直取向结构，还是各向同性的。可见热处理制备垂直取向薄膜的方法对设备和制备条件的依赖性比较大，不能普遍推广使用。

#### 4.4.6 保护层的影响

众所周知，NdFeB 的抗氧化能力特别低，是由于稀土元素 Nd 亲氧能力特别强的缘故。NdFeB 置于氧气中会逐渐分解成 Nd 氧化物 (NdO 或者 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、 $\alpha$ -Fe 与 Fe<sub>3</sub>B【48】。工业上为了提高 NdFeB 的抗氧化能力，常用两种方法：① 掺入合金元素减小晶界相中 Nd 的含量，或者生成抗氧化能力很高的新晶界相；② 涂金属或有机钝化层避免腐蚀。作为磁记录介质研究，NdFeB 薄膜的厚度只在几十纳米左右，理论上它的氧化问题应该更严重。下面的实验中我们就研究了 NdFeB 薄膜的氧化问题。在 W 衬底上沉积完 NdFeB 薄膜后，等基片温度冷却到室温，我们再在 NdFeB 薄膜表面溅射了不同厚度

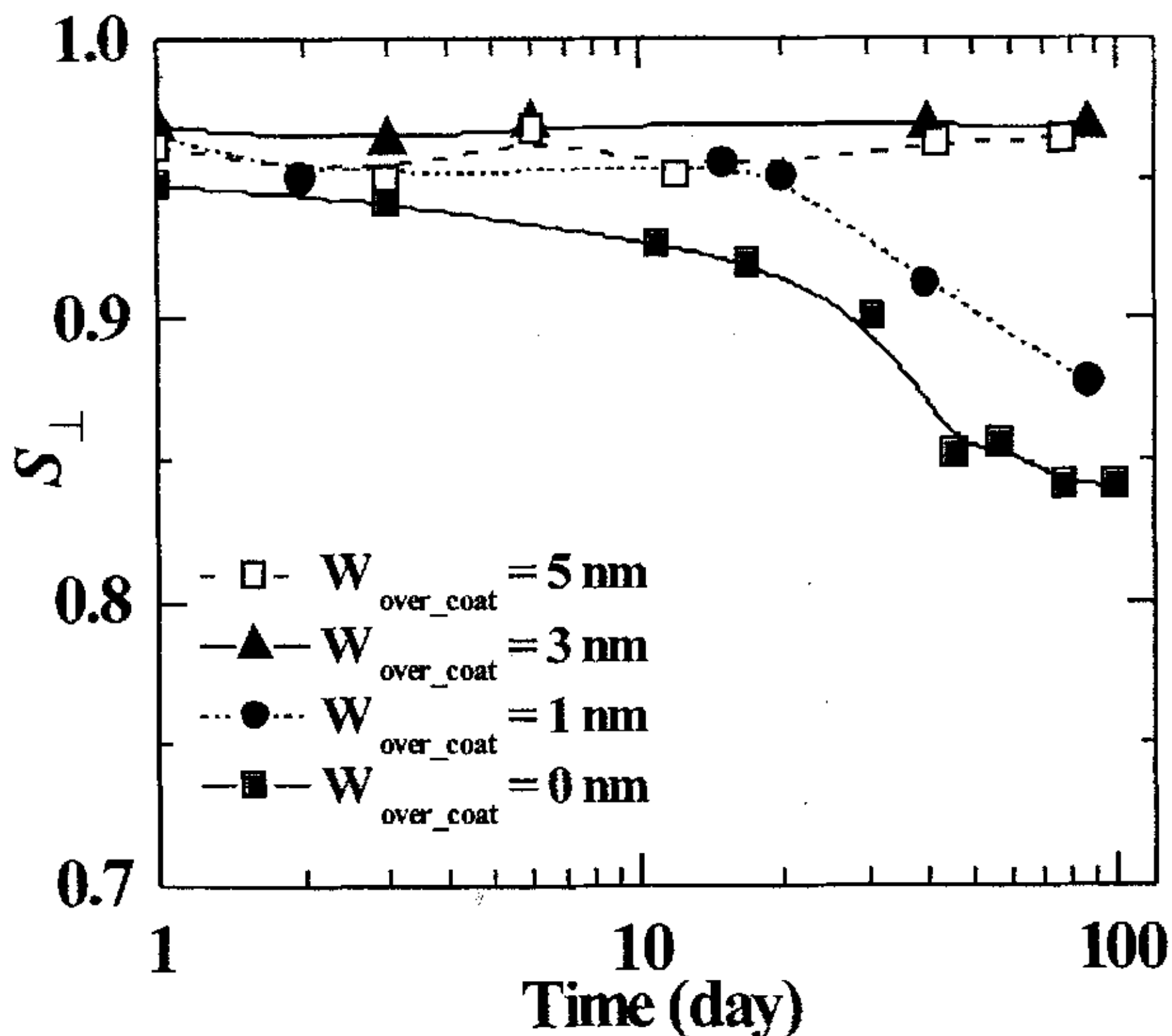


图4.4.43 W (x)/Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(60 nm)薄膜的垂直矩形比S<sub>⊥</sub>随时间的变化关系。溅射温度：W衬底 280 °C；NdFeB 420 °C.

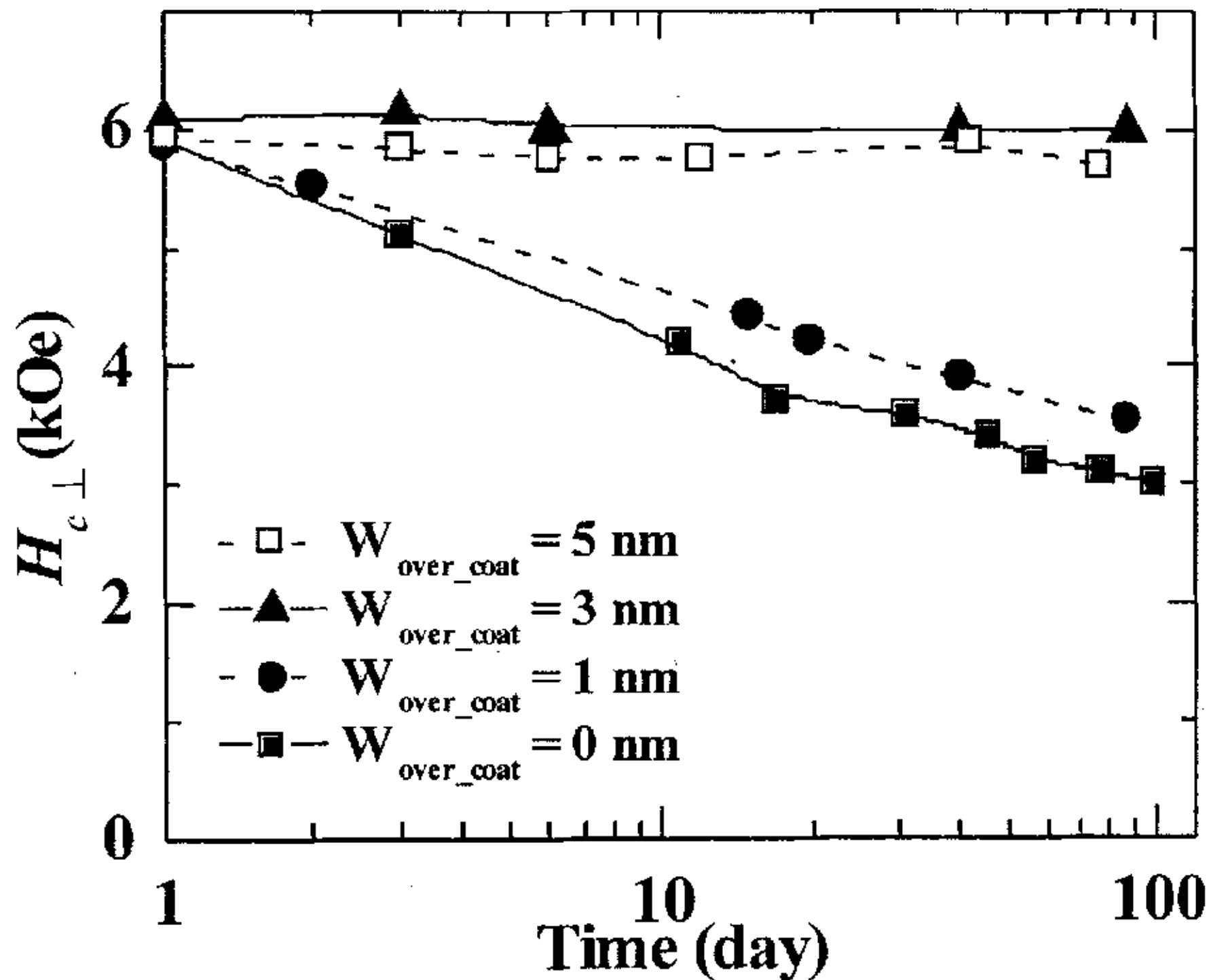


图4.4.44 W(x)/Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(50 nm)/W(60 nm)薄膜的垂直矫顽力 $H_{c\perp}$ 随时间的变化关系。溅射温度: W衬底 280 °C; NdFeB 420 °C.

的 W 保护层, 然后考察 NdFeB 薄膜在室温下空气中的时间稳定性。

图 4.4.43 与图 4.4.44 分别显示了具有不同厚保护层的 NdFeB 薄膜的垂直方向矩形比  $S_{\perp}$  和矫顽力  $H_{c\perp}$  随时间的变化关系。从图中可以看出, 有 3 nm 和 5 nm 厚保护层的 NdFeB 薄膜的  $S_{\perp}$  和  $H_{c\perp}$  基本不随时间变化, 说明这些薄膜有足够的抗氧化能力; 而保护层为 1 nm 和没有的 NdFeB 薄膜的  $H_{c\perp}$  随时间线性减小, 但它们的  $S_{\perp}$  直到 20 天后才大幅降低。这是因为: 富 Nd 相发生氧化反应后进一步向晶粒内部扩散, 在晶粒外围生成了顺磁性的 NdO (or Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和软磁性的  $\alpha$ -Fe 及 Fe<sub>3</sub>B, 这些新生成物都是纳米晶结构, 根据 Schrefl 等的理论模拟表明【49,50】,  $\alpha$ -Fe 及 Fe<sub>3</sub>B 相的磁矩会与硬磁性主相的磁矩由于强交换耦合作用而成一致取向, 表现为  $S_{\perp}$  变化很小, 但当软磁性相的尺寸超过硬磁畴壁的两倍 (20 nm 左右), 耦合作用会大大减弱, 垂直方向的退磁场会致使  $S_{\perp}$  迅速减小。矫顽力的线性降低是因为软磁相的增多减小了反磁化畴形成的成核场  $H_n$ 【51,52】。

有文献【8】报道说平滑的表面会提高 NdFeB 薄膜的抗氧化能力, 但由于我们的 NdFeB 薄膜是颗粒结构的, 氧原子会沿着晶界缝隙而进入薄膜内部, 所以尽管它的粗糙度很低, 实验结果还是表明 NdFeB 暴露在空气中是极其容易被氧化的。另外, 我们知道 3 nm 的 W 保护层在 NdFeB 晶粒表面形成一层均匀连续的薄膜, 有效阻止了氧原子进入薄膜内部。但大量实验还表明薄膜的粗糙度很大时, 如高温下溅射的样品, 3 nm 厚 W 层起不到足够的保护

作用,所以在后面的实验中我们都在NdFeB薄膜上溅射了5 nm厚的W保护层。

### 本节小结

通过以上的实验和讨论我们知道了,再W衬底上可以制备出高度垂直取向的NdFeB薄膜。这种取向优势会随溅射温度和磁性层厚度发生变化:455 °C之前薄膜的c轴高度垂直取向,在490 °C之后c轴开始无序排列;磁性层30 nm厚时,NdFeB薄膜的垂直各向异性最强,到50 nm后各向异性取向逐渐降低。W衬底的研究表明,W(110)面的质量及其粗糙程度对磁性层中Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(00l)晶面的生长有决定性作用。另外NdFeB薄膜的氧化实验证明,5 nm厚的W可以对磁性层起到有效的保护作用。各实验结果表明W衬底的使用让NdFeB作为垂直磁记录介质成为可能,但对于高密垂直记录介质,我们还必须看到:30 nm磁性层还是有点过厚;磁性晶粒过于庞大。所以到这里,我们的研究工作还只能说是开了头。

### 参考文献

- 【1】 M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*, second edition, Academic Press, 1999.
- 【2】 麻蒨立男著,陈昌存等译,《薄膜技术基础》,电子工业出版社,1988。
- 【3】 James M. Howe, *Interfaces In Materials: Atomic Structure, Thermodynamics and Kinetics of Solid-Vapor, Solid-Liquid and Solid-Solid Interfaces*, John Willy & Sons, INC., 2000.
- 【4】 U. Hannemann, et al., *Appl. Phys. Lett.* 82, (2003) 3710.
- 【5】 F. J. Cadieu, in *Physics of Thin Films*, edited by M. H. Francombe and J. L. Vossen, Academic Press, 1992.
- 【6】 T. Shima, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 177, (1998) 911.
- 【7】 M. Yu, et al., *J. Appl. Phys.* 83, (1998) 6611.
- 【8】 S. Parhofer, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 163, (1996) 32.
- 【9】 S. N. Piramanayagam, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 212, (2000) L12.
- 【10】 D. J. Keavney, *J. Appl. Phys.* 81, (1997) 4441.
- 【11】 S. Parhofer, et al., *J. Appl. Phys.* 83, (1998) 2735.
- 【12】 Y. B. Kim, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 234, (2001) 489.
- 【13】 V. Neu, et al., *J. Appl. Phys.* 91, (2002) 8180.
- 【14】 A. J. M. Geursen, *Appl. Surf. Sci.* 96-98, (1996) 887.
- 【15】 F. Zasadzinski, et al., *J. Appl. Phys.* 61, (1987) 4278.
- 【16】 H. Sun, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 164, (1996) 18.
- 【17】 D. J. Keavney, et al., *IEEE Trans Magn.* 32, (1996) 4440.
- 【18】 J. L. Tsai, et al., *J. Appl. Phys.* 91, (2002) 8177.
- 【19】 K. D. Aylesworth, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 98, (1991) 65.
- 【20】 F. J. Cadieu, et al., *IEEE Trans Magn.* 22, (1986) 752.

- 【21】 K. D. Aylesworth, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 82, (1989) 48.
- 【22】 L. Castaldi, et al., *J. Appl. Phys.* 93, (2003) 9165.
- 【23】 A. Nakanishi, *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197, (1999) 295.
- 【24】 J. L. Tsai, et al., *IEEE Trans Magn.* 33, (1997) 3646.
- 【25】 J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7, (1977) 239.
- 【26】 T. Araki, et al., *J. Appl. Phys.* 85, (1999) 4877.
- 【27】 J. L. Tsai, et al., *IEEE Trans Magn.* 37, (2001) 2582.
- 【28】 R. K. Mishra, *J. Appl. Phys.* 62, (1987) 967.
- 【29】 F. C. Frank and J. H. Van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. A* 198, (1949) 205.
- 【30】 白建民博士学位论文, 兰州大学, 2002。
- 【31】 H. Lemke, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 148, (1995) 426.
- 【32】 U. Hannemann, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245, (2002) 1994.
- 【33】 潘树明 等, *中国科学 A5*, (1991) 538。
- 【34】 A. Micski and B. Uhrenius, *J. Appl. Phys.* 75, (1994) 6265.
- 【35】 刘小晰博士学位论文, 兰州大学, 1999。
- 【36】 W. Roger, et al., *IEEE Trans Magn.* 38, (2002) 1711.
- 【37】 J. Wecker and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* 62, (1987) 990.
- 【38】 S. Yamashita, et al., *J. Appl. Phys.* 70, (1991) 6627.
- 【39】 T. Kanbe, et al., *IEEE Trans Magn.* 35, (1999) 2667.
- 【40】 A. Ajan and I. Okamoto, *J. Appl. Phys.* 92, (2002) 6099.
- 【41】 M. L. Yan, et al., *J. Appl. Phys.* 91, (2002) 8471.
- 【42】 A. S. Lileev, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245, (2002) 1300.
- 【43】 L. Castaldi, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 242, (2002) 1284.
- 【44】 K. Terazawa, et al., *Proceedings of the XVI International Workshop on Rare Earth magnetic Applications, Japan Institute of Metals*, (2000) 393.
- 【45】 N. V. Kornilov, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 127, (1993) 289.
- 【46】 B. A. Kapitanov, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 127, (1993) 289.
- 【47】 L. K. E. B. Serrona, et al., *Appl. Phys. Lett.* 82, (2003) 1751.
- 【48】 E. Burzo, *Rep. Prog. Phys.* 61, (1998) 1099.
- 【49】 T. Schrefl, et al., *Phys. Rev. B* 49, (1994) 6100.
- 【50】 H. Kronmuller, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29, (1996) 2274.
- 【51】 J. D. Livingston, *IEEE Trans Magn.* 23, (1987) 2109.
- 【52】 H. Kronmuller, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 74, (1988) 291.



## 第5章 W/NdFeB/W 薄膜

在前面的研究中通过使用 W 衬底层, 我们获得了 c 轴高度垂直取向的 NdFeB 薄膜。但作为垂直磁记录介质的研究, 要求磁性层的厚度和膜中晶粒的尺寸必须得到进一步减小, 特别是后者。幸好, 此时溅射台检修后本底真空提高了一个量级, 达到了  $< 6.0 \times 10^{-7}$  Torr, 这给我们实验工作带来了转机。因为本底真空关系到起始层的厚度、Nd 的含量以及溅射温度, 这些都直接决定了磁性层的厚度及晶粒的大小和分布。所以本章首要的任务是继续调整磁性层的厚度和溅射条件, 争取实现记录介质需要的磁性层厚度以及初步控制晶粒的生长。接下来的工作是进一步减小磁性晶粒的尺寸及其粒径分布, 并减小晶粒间的相互作用。未来高密度垂直磁记录要求磁记录介质平均晶粒尺寸在 10 nm 左右或者更低, 同时具有足够强的单轴各向异性性能【1-3】, 这对我们来说是个极大的挑战。作为学术性研究, 实验上我们引入了不同的新元素, 观察它们对 NdFeB 薄膜结构和磁性的影响, 希望从中发现晶粒细化的有力者。本章的最后, 我们考察了 NdFeB 薄膜的热稳定性问题, 这一点对于低居里温度 (585 K) 的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相对来说是相当重要的。

### 5.1 W/NdFeB/W 薄膜的结构和磁性

上面已经提到本底真空度对 NdFeB 薄膜的结构和磁性有很大影响, 这在前面的实验中已表现的非常明显, 所以很有必要重新研究实验参数的影响。本节中我们首先讨论了磁性层厚度的影响, 接着讨论了溅射温度和薄膜成分的影响。所有实验中, W 衬底的厚度皆控制为 60 nm, 溅射温度为 280 °C。W 保护层为 5 nm, 在室温下溅射。

#### 5.1.1 磁性层厚度的影响

在这里, 我们只研究了 5 至 50 nm 厚的 NdFeB 薄膜, 以便与论文目标更接近。图 5.1.1 给出了不同厚度  $\text{W}(5\text{nm})/\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}(\delta)/\text{W}(60\text{ nm})$  薄膜的 XRD 谱。其中磁性层的溅射温度为 420 °C。由图可见, 30 和 50 nm 厚的 NdFeB 薄膜均显现出了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$  峰, 强度明显大于图 4.4.19 中同厚度薄膜的衍射峰。对于 15 nm 厚的磁性层, 普通一次  $\theta$ - $2\theta$  扫描没能观察到任何衍射峰, 但对该薄膜  $2\theta$  在 48~51° 间五次扫描叠加后发现 (椭圆插图中), 除了有硬磁性的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$  峰外, 我们还观察到了软磁  $\alpha\text{-Fe}(110)$  峰。对 10 和 5 nm 厚 NdFeB 薄膜进行同样 X 射线扫描叠加后 (图中没给出), 也发现了  $\alpha\text{-Fe}(110)$  峰, 但没有硬磁性相峰, 所以我们认为  $\alpha\text{-Fe}$  主要来自于起始层。这可能是由于界面原子的互扩散导致磁性层成分失调以及缺陷和粗糙度等引起的【4,5】。XRD 谱表明本底真空提高后, 起始层的厚度得到了有效的抑制, 磁性层在不到 15 nm 就表现出了很高的 c 轴垂直织构。从而进一步证明 W(110) 面是极其

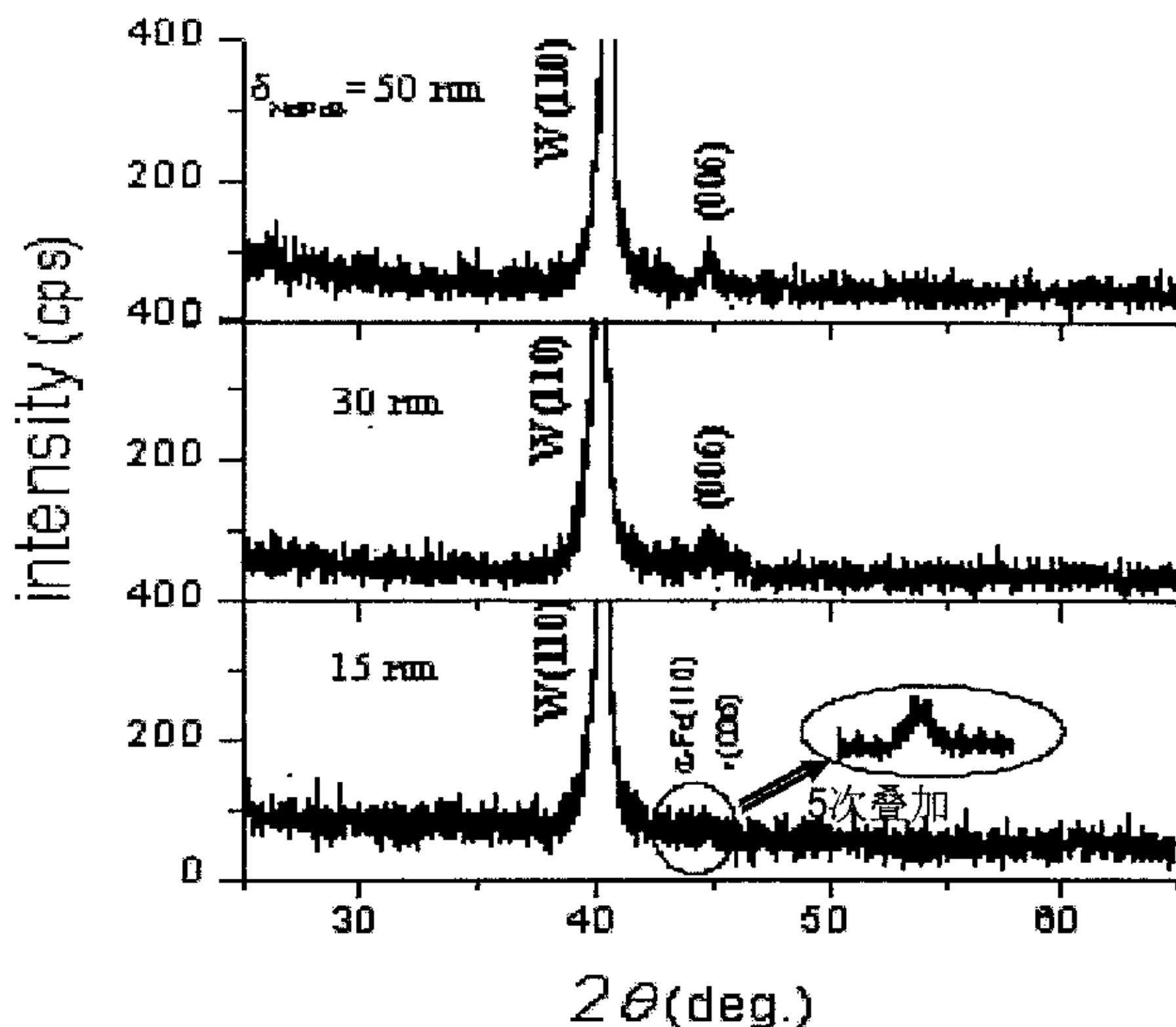


图5.1.1 不同厚度W(5 nm)/Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>( $\delta$ )/W(60 nm)薄膜的XRD谱。椭圆圈里给出的是15 nm厚的NdFeB薄膜48~51°间五次扫描叠加的结果。

有利于Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(006)面生长的。

图5.1.2给出了磁性层厚度 $\delta$ 对Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>薄膜矩形比 $S$ (a)和矫顽力 $H_c$ (b)的影响。由a图可见,膜厚为5 nm时,垂直方向矩形比 $S_{\perp}$ 小于面内 $S_{\parallel}$ ,表明此时磁矩还为易面内取向;当 $\delta$ 增加到10 nm时, $S_{\perp}$ 迅速增加到了0.8,而 $S_{\parallel}$ 很快降到了0.2左右,说明磁矩逐渐转化为了易垂直排列;随着 $\delta$ 的继续增加, $S_{\perp}$ 上升到了0.9左右保持稳定,到40 nm后开始略微降低,而 $S_{\parallel}$ 却反向增加,这说明薄膜磁矩在10至40 nm之间有最高的垂直取向程度。由b图可见,膜厚为5 nm时,垂直方向矫顽力 $H_{c\perp} > 2$  kOe,说明此厚度内已有一定量的硬磁性相存在,而后 $H_{c\perp}$ 随 $\delta$ 迅速增大,到20 nm时达到最大值8.1 kOe,30 nm后开始线性降低;面内矫顽力 $H_{c\parallel}$ 在10 nm时长到1 kOe左右,此后维持稳定,到30 nm又开始缓慢增加。 $H_c$ 的变化表明磁性层厚度从5增至20 nm时NdFeB薄膜的垂直各向异性性能不断增强,到20 nm时达到最大,高于30 nm后逐渐减弱。由于NdFeB薄膜晶粒的尺寸都小于它的单畴临界直径200 nm,应该都为单畴结构。结合XRD和磁性结果,我们认为:磁性层厚度在5-30 nm间,硬磁性晶粒都以c轴垂直于膜面生长,而其中5-20 nm是宏观硬磁性不断增强,软磁性影响不断减弱的过程;超过30 nm之后,晶粒c轴的取向度逐渐降低。

在第4章W衬底影响的研究中,我们已经发现磁性层的Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(00 $l$ )



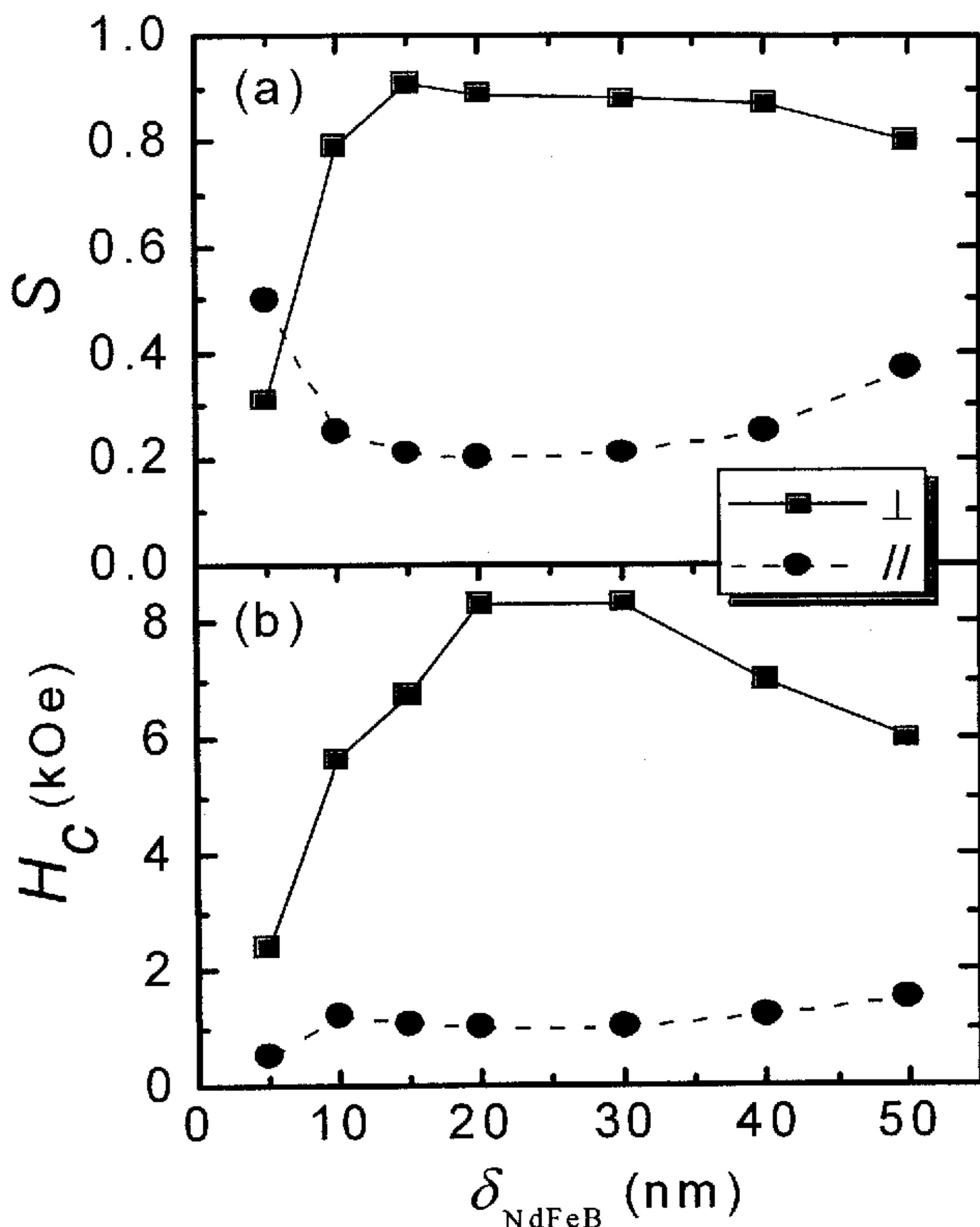


图5.1.2 磁性层厚度对 $\text{Nd}_{223}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  ( $\delta$ )薄膜矩形比 $S$  (a)和矫顽力 $H_c$  (b)的影响

晶面生长密切依赖于衬底层 W(110)晶面的质量, 磁性晶粒是沿着衬底层晶相表面连续性生长的。W 是熔点很高的过渡族金属, 它的表面能为  $3300 \text{ mJ/m}^2$ , 高于 Ta ( $3050 \text{ mJ/m}^2$ )和 Mo ( $2950 \text{ mJ/m}^2$ )衬底的表面能。根据杨式方程, 磁性层晶粒在高表面能的 W 衬底上更容易实现浸润性生长【6】, 而且 W 衬底表面极低的粗糙度也保证了这种生长可以均匀连续地进行。由 (4-1) 式我们计算了 W(110)面与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$ 面之间 W[2 $\bar{2}$ 0]和 W[003]两方向上的失匹配系数分别为 1.8%和 7.7%(见图 5.1.3a), 根据 Frank and Van der Merwe 理论【7】, 如果控制好溅射条件, 应该可以在 W(110)面上准外延生长出  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$ 结构。综合以上所有结果和分析, 我们认为本实验条件下  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒 (00 $l$ )晶面沿衬底 W(110)晶面确实存在有准外延式生长关系 (pseudomorphic)【8】, 并提出图 5.1.3b 中所示的 50 nm 厚 NdFeB 薄膜在 W 衬底上的大致生长过程: 开始的 5 nm 为初始层, 是由于扩散和粗糙度及缺陷导致的硬磁性结晶很差,

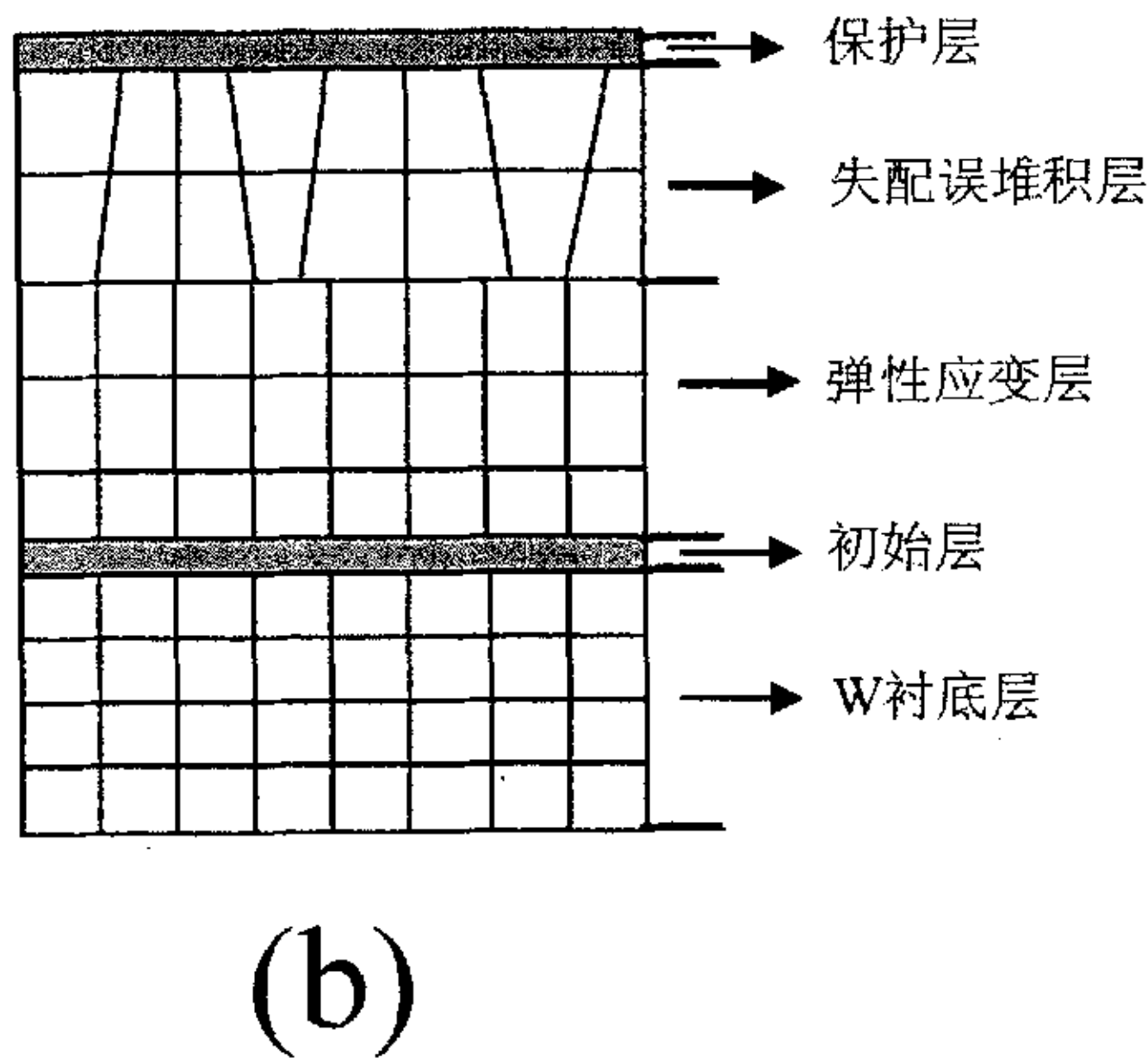
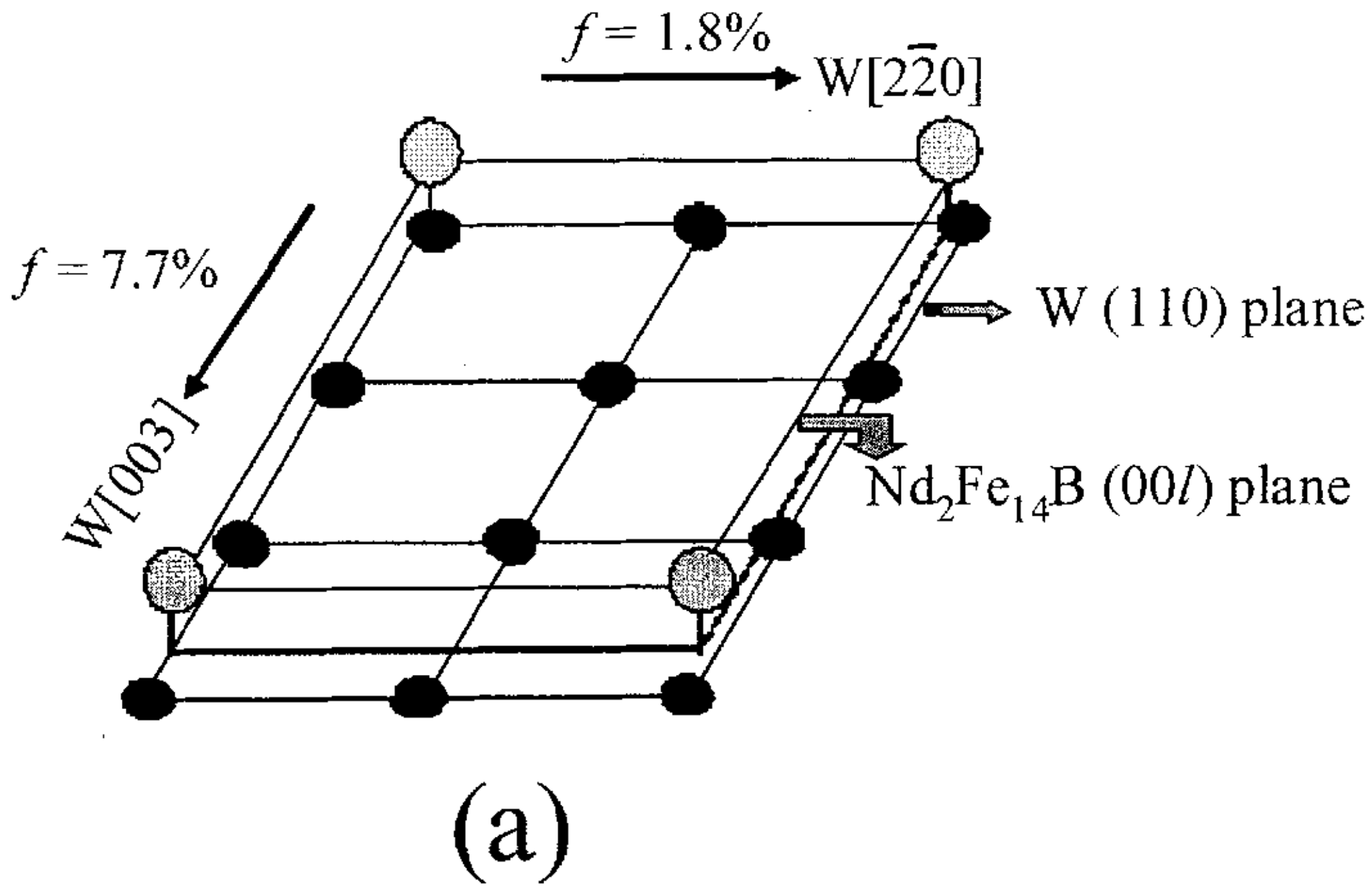


图5.1.3 NdFeB薄膜在W衬底上的生长过程示意图。(a) 无应变 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (00 $l$ )面与W (110)面的对应关系；(b)磁性层的结构变化过程

整体表现为软磁性；在 5—30 nm 间为弹性应变层， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$ 晶面严格沿垂直方向堆积生长，表现为很强的垂直各向异性；超过 30 nm 之后，磁层中晶粒以失配层堆积方式生长，表现为垂直各向异性逐渐降低。初始层的存在我们在前面的实验中已经作出解释，它是普通溅射法制备薄膜不可避免的【4,9-12】，采用低溅射产率的 MBE 法可大大降低 NdFeB 薄膜的初始层厚度【13,14】。由于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$ 晶面与 W(110)晶面之间的晶格常数存在差别，外延生长时为了保证面内原子间距的一致性，根据 Poisson's ratio 必然造成  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶胞的扭曲【6】，即产生面内和垂直方向上的晶格弹性应变，具体

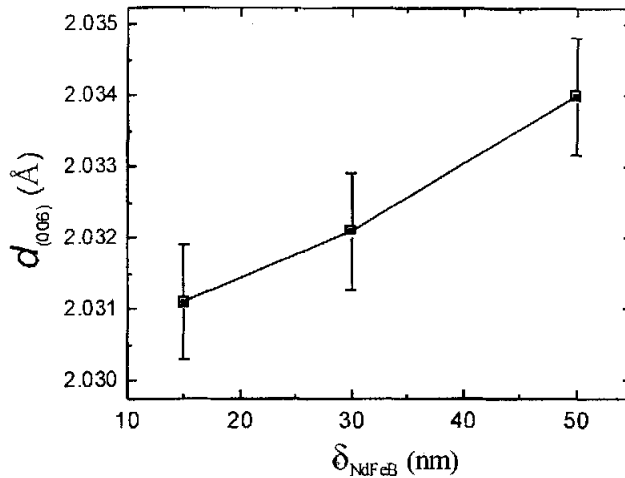


图5.1.4  $\text{Nd}_{223}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{51}(\delta)$  薄膜 (006) 面间距与膜厚的关系

表现为  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶格常数  $a$  增大和  $c$  减小。图 5.1.4 给出了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶胞的 (006) 面间距  $d_{(006)}$  随磁性层厚度的变化。可见  $d_{(006)}$  随着膜厚的减小而减小，证实了 30 nm 前薄膜中确实存在很强的晶格应变；到 50 nm 时测得  $d_{(006)}$  已基本接近块体材料的值，表明晶胞的扭曲随膜厚逐渐恢复。我们知道晶格应变会产生应变能 (strain energy)  $E_{el}$ ，而  $E_{el}$  是正比于应变变量  $e$  和应变层厚度  $L_f$  的 ( $E_{el} \propto eL_f$ )。当磁性层增加到一定厚度时  $E_e$  会超过薄膜内部的连续性作用力 (cohesive force)，晶格的应变生长不能再维持系统能量的最小化，此时必然会被新的更低能量的生长方式所代替【8,15】。最常见的是出现原子的失配堆积生长 (mismatch dislocation)【6,15】。在这里准外延生长的临界厚度大概为 30 nm 左右，此后磁性层 (001) 织构逐渐降低，而缓慢向 (105) 织构转变 (见图 4.4.19)。应变能受温度的影响比较大，会随温度的增加而快速增大，进而破坏薄膜的准外延生长，因此需尽量在低的温度下制备外延层。另外需要注意的是，以上对 NdFeB 薄膜生长各阶段厚度的定义是根据磁性结果给出的，它与真实值可能存在偏差，但这并不影响我们对 NdFeB 薄膜生长过程的讨论。

通过磁性层厚度的研究，我们知道了 NdFeB 在 W 衬底上有质量较高的准外延生长关系，但由于它是以增加晶格能量为代价的，只能在一定的厚度范围内存在。当磁性层厚度为 15 nm 时，NdFeB 的磁性参数为： $H_{c\perp} = 6.7$  kOe， $H_{c\parallel} = 1.0$  kOe； $S_{\perp} = 0.9$ ， $S_{\parallel} = 0.2$ 。从结果来看，NdFeB 薄膜已经比较接近作为高密度垂直记录介质了。所以接下来的研究重心应该转向如何有效控制磁性晶粒的生长及其分布。磁性层的厚度都控制在 15 nm，这对于垂直记录介质是非常合适的。

### 5.1.2 溅射温度的影响

NdFeB 薄膜在 W 衬底上的准外延生长过程及晶粒大小受溅射温度的影

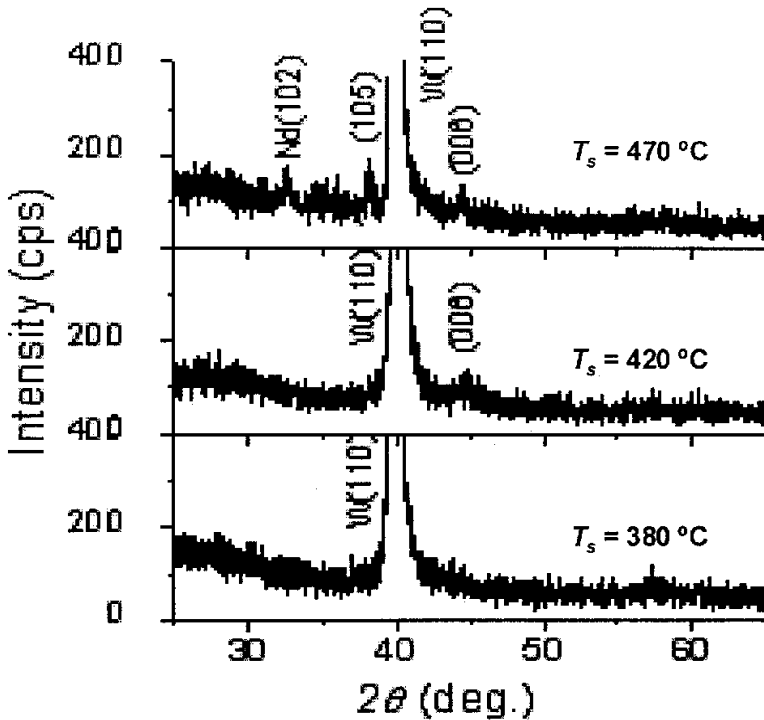


图5.1.5 不同温度溅射下W(5 nm)/Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜的XRD谱

响都很大，所以在本底真空提高和磁性层厚度减小到 15 nm 后，很有必要重新考察溅射温度对 NdFeB 薄膜结构和磁性的影响。

图 5.1.5 显示了不同温度溅射下 W(5 nm)/Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(15 nm)/W(60 nm) 薄膜的 XRD 谱。其中每条谱线都是  $2\theta$  在 25—65° 范围内 5 次扫描叠加的结果。由图可见，380 °C 时磁性层没有显示任何衍射峰，表明此时薄膜还基本为非晶态结构；到 420 °C 时 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(006) 峰已比较明显，其中也包含有  $\alpha$ -Fe(110) 峰的部分贡献；到 470 °C 后除(006)峰外，磁性层中还出现了 (105) 峰，表明 c 轴的垂直织构在较高温下降低了；同时我们还发现了四角立方 Nd(102) 相，Nd 单质的出现说明 Nd 原子的氧化问题已被彻底解决，也暗示我们可以进一步去减小 Nd 在薄膜中的含量，以便进步控制晶粒的生长。XRD 结果表明，溅射温度在 420 °C 左右是有利于 NdFeB 薄膜 (006) 晶面在 W 衬底上准外延生长的，过高溅射温度会破坏这种生长关系。

图 5.1.6 给出了溅射温度  $T_s$  对 Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(15 nm) 薄膜矩形比  $S$  (a) 和矫顽力  $H_c$  (b) 的影响。由 a 图可见，垂直方向矩形比  $S_{\perp}$  在 390 °C 就快速接近了稳定值 0.9，而面内矩形比  $S_{\parallel}$  开始一直稳定在 0.2 左右，到 420 °C 后逐步增加，说明薄膜磁矩在 390—420 °C 间有非常高的垂直取向度，高于 420 °C 后逐渐降低。由 b 图可见，420 °C 之前垂直矫顽力  $H_{c\perp}$  随温度快速增加，而面内矫顽力  $H_{c\parallel}$  基本保持不变，说明磁性层的垂直各向异性能得到迅速加强；

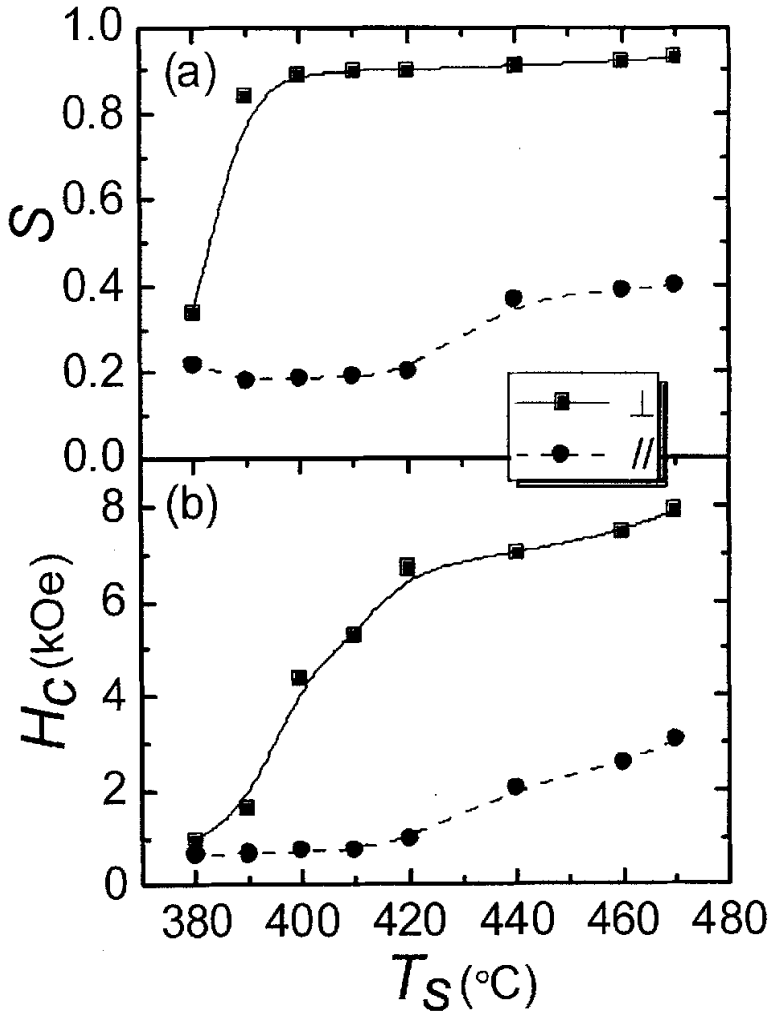


图5.1.6 溅射温度 $T_s$ 对 $Nd_{22.3}Fe_{72.6}B_{5.1}$  (15 nm)薄膜矩形比 $S$  (a) 和矫顽力 $H_c$  (b)的影响

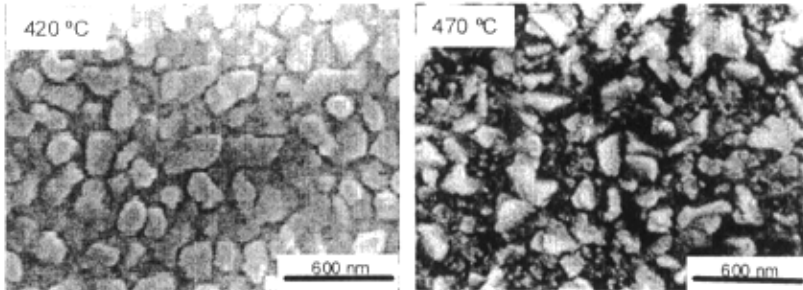


图5.1.7 420 °C 和470 °C下溅射的 $W(5 \text{ nm})/Nd_{22.3}Fe_{72.6}B_{5.1}(15 \text{ nm})/W(60 \text{ nm})$ 薄膜的SEM图像

过 420 °C 后两方向矫顽力均缓慢提高, 薄膜的各向异性程度逐渐降低。磁性结果表明, 要获得比较好的 c 轴织构, 磁性层的溅射温度必须控制在 420 °C 之内。

图 5.1.7 显示了 420 °C 和 470 °C 下溅射的 W(5 nm)/Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(15 nm)/W(60 nm) 薄膜的 SEM 图像。可见 420 °C 下薄膜基本由扁平的方形晶粒组成, 晶粒尺寸大概在 110–200 nm 之间, 另外晶粒间还可以观察到一些细小的颗粒, 它们很可能为含 Nd 的析出物; 470 °C 下薄膜中晶粒取向变得非常杂乱, 形状也很粗糙, 晶粒尺寸大概在 120–300 nm 之间, 而且晶界相也明显增大。由 SEM 图像可以知道, 晶粒的生长与它的微观织构是很有一致性的, 原子层不同的堆积方式可以产生不同的晶粒形貌。另外, 晶粒的横向尺寸是它高度的十几倍, 这充分说明了 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 晶粒在 W 衬底上有很高的浸润性, 这为其 (001) 面的准外延生长提供了极大的便利, 但同时我们也应知道对于磁记录介质来说晶粒是过于长大了。为了获得足够的硬磁晶化程度, 溅射又必须在一定的温度下进行 ( $T_s > 400$  °C), 所以控制晶粒生长的任务是相当严峻的。

从以上的实验我们知道, 溅射温度对 15 nm 厚 NdFeB 薄膜的生长过程及晶粒形貌有着重要的影响。NdFeB 薄膜在 W 衬底上的准外延生长只能在一定的溅射温度范围内进行, 高温会很容易破坏这种生长关系。对于成分为 Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub> 的薄膜, 420 °C 是比较合适溅射温度。

### 5.1.3 成分的影响

上面的实验已经表明磁性层中 Nd 的含量已经出现多余, 这对控制晶粒的生长是很不利的, 所以 Nd 含量的调整势在必行。另外在 4.4.2 节中的成分研究已初步表明, B 原子对薄膜的晶粒能起到很明显的细化作用, 这也鼓励我们去进一步考察成分对 15 nm 厚 NdFeB 结构和磁性的影响。

#### a. Nd 含量的影响

图 5.1.8 给出了 Nd 含量 X 对 W(5 nm)/Nd<sub>x</sub>Fe<sub>94.9-x</sub>B<sub>5.1</sub>(15 nm)/W(60 nm) 薄膜矩形比  $S$  (a) 和矫顽力  $H_c$  (b) 的影响。其中磁性层的溅射温度为 420 °C。由图可见, Nd 含量在理想配比 11.1 at.% 附近时, 垂直方向矩形比  $S_{\perp}$  远小于面内分量  $S_{\parallel}$ , 矫顽力也在 1 kOe 以下, 说明 NdFeB 薄膜还基本上是软磁性的; 当 X 增加到 15.8 at.% 时, 垂直矫顽力  $H_{c\perp}$  增加到了 4.5 kOe,  $S_{\perp}$  也达到了 0.7 左右, 薄膜的垂直织构已比较明显, 而此成分下图 4.4.12 和图 4.4.13 中的 NdFeB 薄膜还完全是软磁性的, 本底真空度的影响力可见一般; X 增加到 19.5 at.% 后,  $S$  已基本达到稳定值 ( $S_{\perp} = 0.9$ ,  $S_{\parallel} = 0.2$ ), 而矫顽力还继续增大, 再次显示了 Nd 原子对硬磁性结晶的催化作用【16-18】。从磁性结果来看, 目前条件下 Nd 含量在 19.5 at.% 左右是比较合适的, 与本底真空提高前相比降低了约 20%。

图 5.1.9 中分别显示了 Nd 的含量 X 为 15.8 at.% 和 22.3 at.% 时 W(5 nm)/

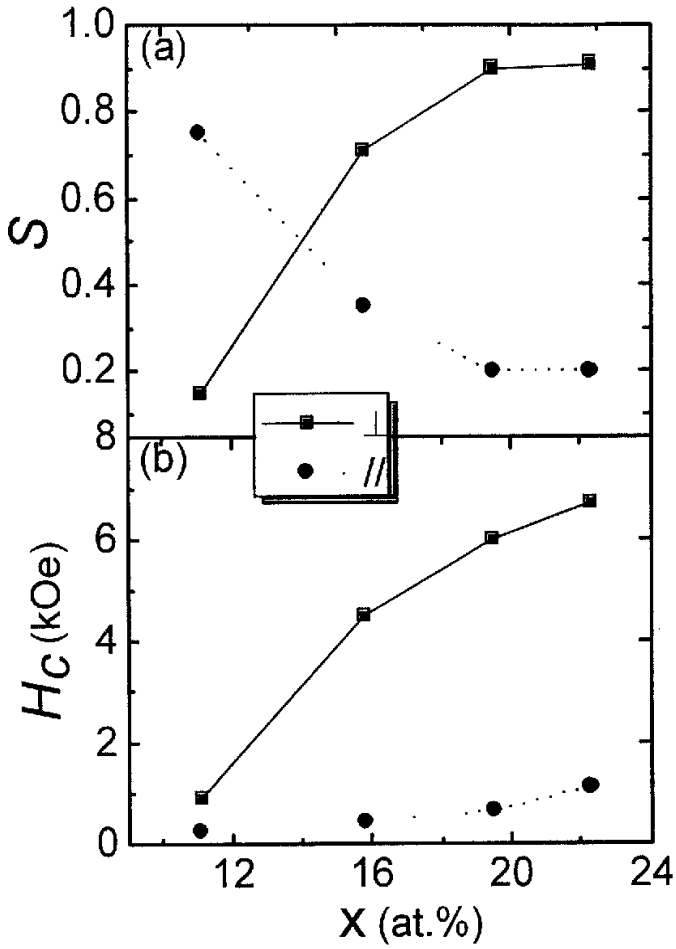


图5.1.8 Nd含量X对Nd<sub>x</sub>Fe<sub>94.9-X</sub>B<sub>5.1</sub>(15 nm)薄膜矩形比S(a)和矫顽力H<sub>c</sub>(b)的影响

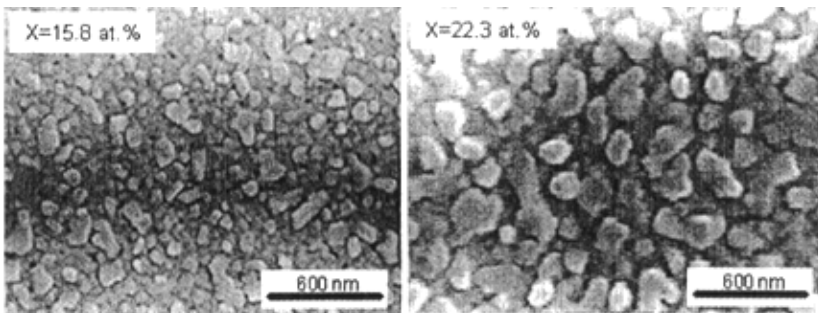


图5.1.9 Nd含量为15.8 at.%和22.3 at.%时W(5 nm)/Nd<sub>x</sub>Fe<sub>94.9-X</sub>B<sub>5.1</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜的SEM图像

$Nd_xFe_{94.9-x}B_{5.1}(15\text{ nm})/W(60\text{ nm})$ 薄膜的 SEM 图像。由图可知 Nd 含量对薄膜晶粒的方形结构没什么很大的影响，但晶粒尺寸的差别是非常明显的。Nd 含量为 15.8 at.% 时薄膜的晶粒尺寸大概在 60—140 nm 之间，而含量为 22.3 at.% 时薄膜晶粒尺寸大致为 90—220 nm，区间明显增大。可知 Nd 原子在加速硬磁性晶化的同时，也促进了磁性晶粒的长大，这对我们来说是非常不利的。实验结果再次表明，增加 Nd 含量在一定程度上如同提升溅射温度一样，都可以加速薄膜的硬磁性晶化，同时加快晶粒的生长。

然晶粒的生长经受 Nd 原子的含量和溅射温度的同等影响，这自然让我们想到能否通过进步减小 Nd 的含量而适当提升溅射温度来获得更好的晶粒形貌呢？由图 5.1.8 知 Nd 含量在 15.8 at.% 时 NdFeB 薄膜就表现出了一定的硬磁特性，所以我们就以这个成分进行含量与温度的实验。图 5.1.10 给出了

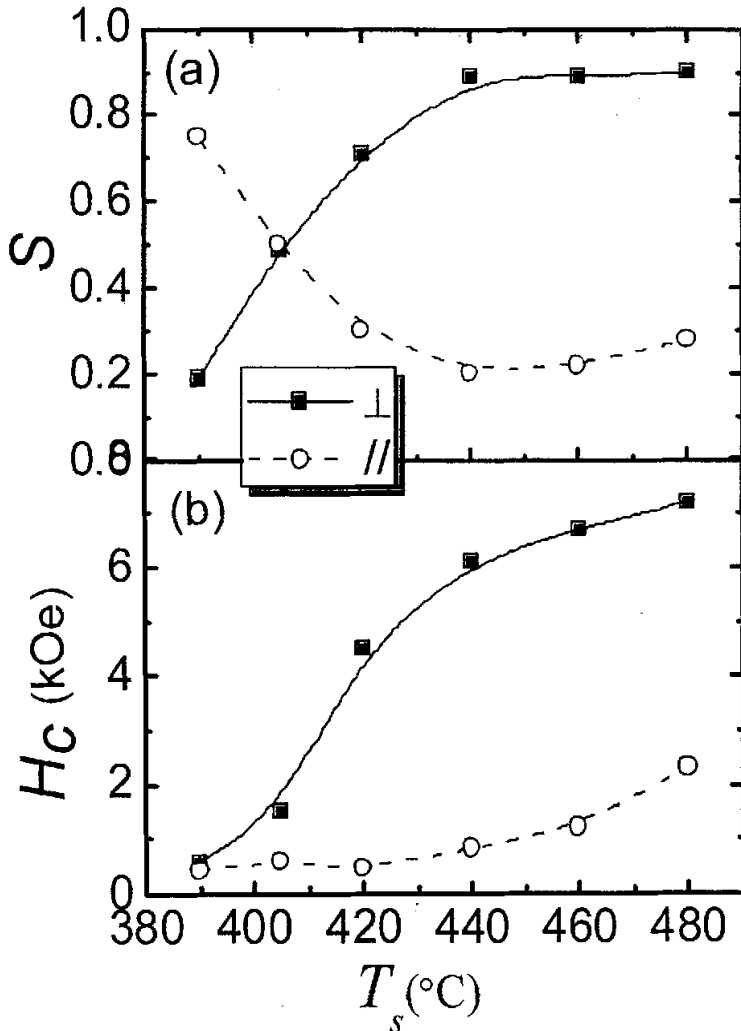


图 5.1.10 溅射温度  $T_s$  对  $Nd_{15.8}Fe_{79.1}B_{5.1}(15\text{ nm})$  薄膜矩形比  $S$  (a) 和矫顽力  $H_c$  (b) 的影响



Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>79.1</sub>B<sub>5.1</sub> (15 nm) 薄膜矩形比  $S$  (a) 和矫顽力  $H_c$  (b) 随溅射温度的变化。从图中可以看出, 超过 400 °C 以后 NdFeB 薄膜的磁性变化非常迅速, 到 420 °C 时就已表现出明显的硬磁性, 温度增加到 440 °C 时晶粒磁矩的垂直取向接近了最佳化 ( $S_{\perp} = 0.9$ ,  $S_{\parallel} = 0.2$ ), 同时也表现出了很高的垂直各向异性 ( $H_{c\perp} = 5.9$  kOe,  $H_{c\parallel} = 0.8$  kOe)。但随着温度的再继续升高,  $S_{\perp}/S_{\parallel}$  和  $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$  的值开始逐渐减小, 表明薄膜的垂直取向特性在降低。与图 5.1.6 相比, 两图反映了相似的磁性变化趋势, 但可以看出这里薄膜的结晶温度要小 20—30 °C, 也就是 NdFeB 薄膜中多 6.5 at.% 的 Nd 原子可以降低溅射温度 20—30 °C, 这充分证明了 Nd 原子加速硬磁性晶化的能力。图 5.1.11 显示了 440 °C 下溅射的 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>79.1</sub>B<sub>5.1</sub> (15 nm) 薄膜(a)和 420 °C 下溅射的 Nd<sub>19.5</sub>Fe<sub>75.4</sub>B<sub>5.1</sub> 薄膜(b)的 SEM 图像。两图表现出了相似的晶粒形貌及晶粒化程度, 但 a 图中晶粒尺寸的分布比 b 图中的要小, 而且晶粒的平整度也更高, 说明增加 3.5 at.% 的 Nd 原子比增加 20 °C 的溅射温度更能促进晶粒的粗化。由于两图中薄膜的磁性非常接近, 所以总体看来, 我们更倾向于选择 a 图中薄膜作为记录介质的研究对象, 而且它使用了相对较少 Nd 原子, 经济角度也更合适。在下面的实验中, 我们就是在 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>79.1</sub>B<sub>5.1</sub> 薄膜的基础上进行的, 溅射温度为 440 °C。

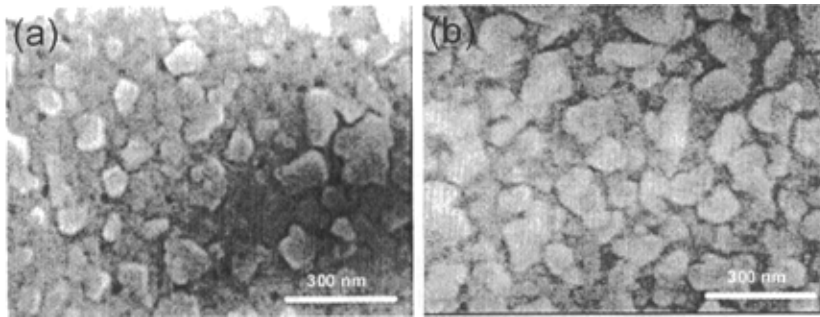


图5.1.11 W(5 nm)/Nd<sub>x</sub>Fe<sub>94.9-x</sub>B<sub>5.1</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜的SEM图像:  
(a) X= 15.8 at.%,  $T_s = 440$  °C; (b) X= 19.5 at.%,  $T_s = 420$  °C

#### b. B 含量的影响

从图 4.4.18 和图 4.4.19 可知, NdFeB 薄膜在很大的 B 含量范围内都表现出了很强的磁晶各向异性, 但由于这里我们主要关心的是 B 对薄膜晶粒形貌的改善作用, 所以在原先 5.1 at.% 的基础上讨论 B 的含量对 15 nm 厚 NdFeB 结构和磁性的影响。图 5.1.12 给出了 B 含量 Y 对 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>84.2-y</sub>B<sub>y</sub> (15 nm) 薄膜矩形比  $S$  (a) 和矫顽力  $H_c$  (b) 的影响。由 a 图可见, B 含量直至增加到 12.0 at.% 时  $S$  都保持稳定值 ( $S_{\perp} \approx 0.9$ ,  $S_{\parallel} \approx 0.2$ ), 说明此含量范围内 B 对晶粒磁矩的取向几乎没有影响; 在此之后, 两方向矩形比才开始反向变化, 表明磁矩逐渐易面内取向。由 b 图可见, 垂直方向矫顽力  $H_{c\perp}$  先随 Y 增加, 后逐渐减小, 而面内矫顽力  $H_{c\parallel}$  在 Y=9.7 at.% 后才开始缓慢减小。  $H_{c\perp}$  的增加可能是由于 B 加入到晶粒边界, 减小了晶粒间的耦合作用导致的【19,20】, 但又由于 B 会

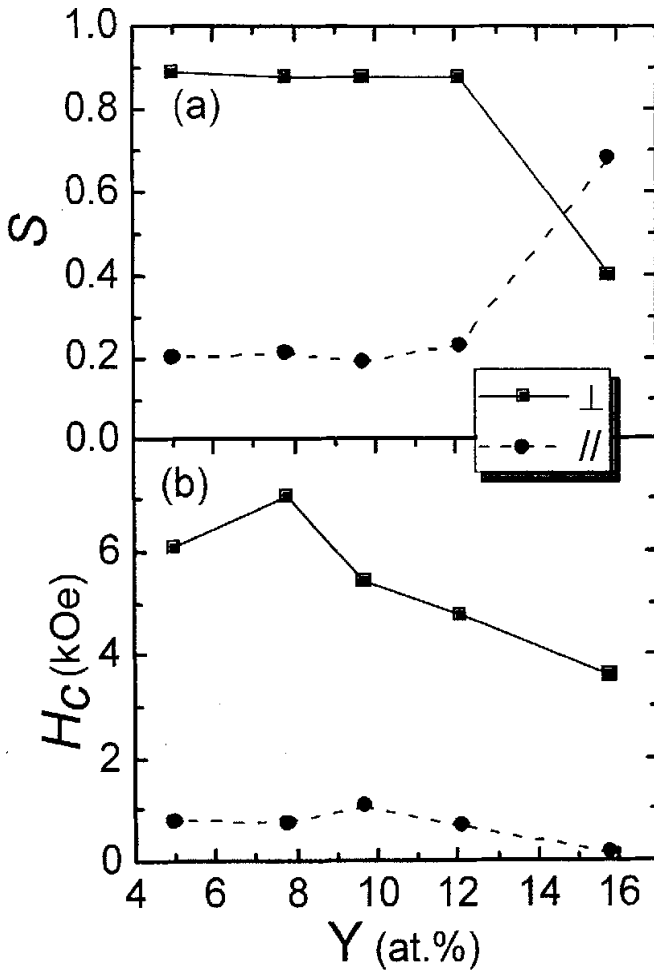


图5.1.12 B含量Y对Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>84.2-Y</sub>B<sub>Y</sub>(15 nm)薄膜矩形比S (a)和矫顽力H<sub>c</sub> (b)的影响

细化晶粒，这在一定程度上会降低晶粒的晶化程度，从而减小了矫顽力，而且随着B含量的继续增多，磁性层中还会形成Fe<sub>x</sub>B<sub>y</sub>软磁性相【21】，更加速矫顽力的降低。关于矫顽力还将在第5章中详细讨论。即使这样，在Y=12.0 at.%时，仍然有： $H_{c\perp} = 4.8$  kOe,  $H_{c\parallel} = 0.7$  kOe，这也比较适合于目前磁头的写入能力【22】。图5.1.13中给出了Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>84.2-Y</sub>B<sub>Y</sub>(15 nm)薄膜饱和磁化强度M<sub>s</sub>随B含量Y的变化。可见M<sub>s</sub>随Y是线性缓慢降低的，说明B原子的加入对整个薄膜的磁性起到了稀释作用，但对薄膜的硬磁性晶化影响并不是很大。

上图中还给出了薄膜平均晶粒尺寸<D>随B含量Y的变化。由图可见随Y从5.1 at.%增加到15.7 at.%，<D>也从132 nm线性降到了35 nm，减小近3倍；充分显示了B原子细化晶粒的实力。图5.1.12显示了B含量为5.1 at.%和12.0 at.%时W(5 nm)/Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>84.2-Y</sub>B<sub>Y</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜的SEM图像。通过比较可以感性认识B细化晶粒的能力，而且添加入过量的B原子后，晶

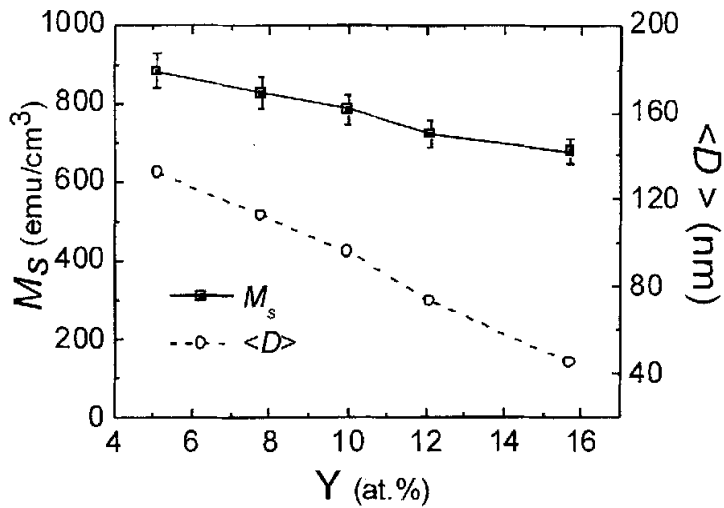


图5.1.13 B含量Y对W(5 nm)/Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>84.2-Y</sub>B<sub>Y</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜饱和磁化强度 $M_s$ 和平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 的影响

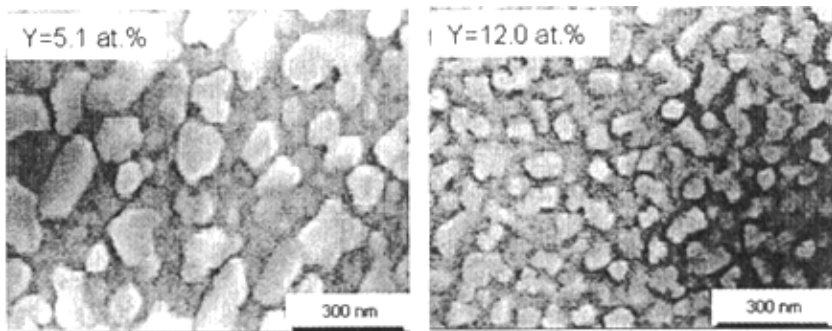


图5.1.14 B含量为5.1 at.%和12.0 at.%时W(5 nm)/Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>84.2-Y</sub>B<sub>Y</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜的SEM图像

粒尺寸变得更加均匀，粒径分布也得到了有效地控制。

通过以上成分的调整，有效控制了晶粒的生长及其分布，而且保持了足够的垂直磁晶各向异性性能。综合以上结果，15 nm厚Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2</sub>B<sub>12.0</sub>薄膜（溅射温度：440 °C；磁性参数为： $S_{\perp} \approx 0.9$ ,  $S_{\parallel} \approx 0.2$ ,  $H_{c\perp} = 4.8$  kOe,  $H_{c\parallel} = 0.7$  kOe, 平均晶粒尺寸： $\sim 73$  nm）可以是进一步深入研究的对象。

### 本节小结

在这节里我们对NdFeB薄膜在W衬底上的生长过程作出了深入的讨论，提出了准外延式的生长方式，并在磁记录介质厚度需要的15 nm左右获得了很高的垂直单轴各向异性。通过溅射温度以及磁性层成分的调整，进一步优化了薄膜的晶粒形貌及宏观磁性，使W/NdFeB/W组合作为磁记录介

质更加成为可能。但目前的薄膜晶粒的尺寸和分布对真正的记录介质来说还是过大，需要继续细化和缩小。

## 5.2 微量元素添加

在第3.2.3节中我们已经提到在NdFeB块体材料研究中，人们通常通过引入新的元素来提高它的内禀磁性（自发磁化强度，居里温度和磁晶各向异性能）及微观形貌（控制晶粒的生长，弱化晶粒间互作用，提高晶界相的抗氧化能力）【23-26】。Fidler根据添加元素在Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相中的溶解能力，把它们分为替代型（Dy, Tb, Co, Ni, Cr, etc）和掺杂型（Al, Cu, Zn, Ga, Ge, Sn, Ti, Zr, V, Mo, Nb, W, etc）添加元素【27】。在接下来的实验中，我们也研究了添加元素对薄膜磁性和晶粒形貌的影响，以便实现对NdFeB薄膜磁性和晶粒生长的双重控制。实验中我们选取了很多种添加元素，得到了大量有趣的结果，在这里我们只选取其中有代表性的结果进行详细叙述和讨论。

### 5.2.1 添加Zr的影响

Zr是顺磁性的过渡族元素，与许多其它的添加元素相比，它在NdFeB中表现出了很不一般的特征，因为研究发现Zr原子可以进入2:14:1晶格，不仅可以部分取代Fe原子占据j<sub>2</sub>晶位【28】，也可以占据稀土元素的亚晶格位置【29-31】，并且提高了2:14:1晶胞的磁晶各项异性场，还有人认为Zr只存在于晶粒边界处，与B生成化合物并阻碍晶粒的长大【32,33】。如此看来，添加Zr元素是比较有趣的。下面我们就研究了Zr含量对Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-Z</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜结构和磁性的影响，考查它改善晶貌的能力。磁性层的溅射温度为440℃。

图5.2.1给出了不同Zr含量Z下Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-Z</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜的饱和磁化强度M<sub>s</sub>。可见M<sub>s</sub>随Zr含量增加先缓慢减小，到Z=5.5 at.%后趋于稳定。

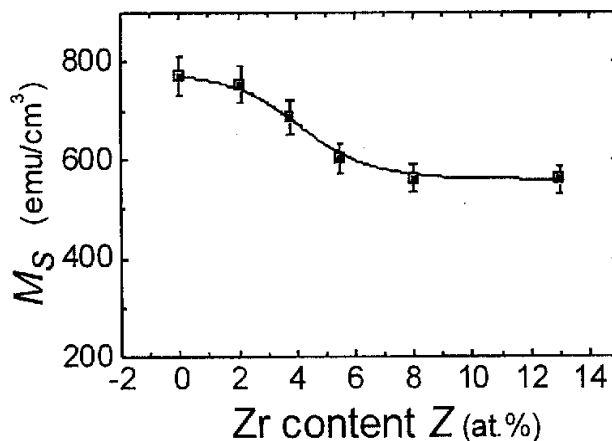


图5.2.1不同Zr含量Z下Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-Z</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜的饱和磁化强度M<sub>s</sub>

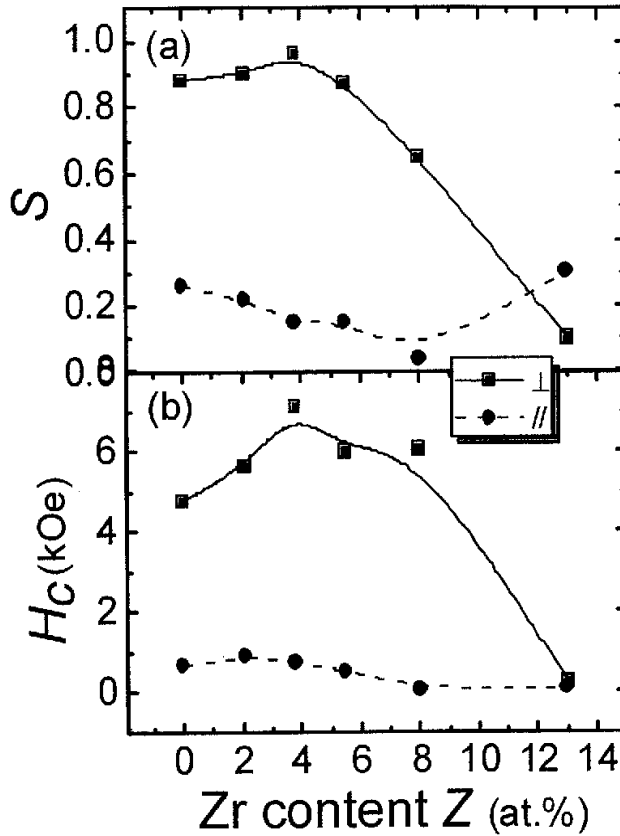


图5.2.2 不同Zr含量Z下Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-Z</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜的矩形比S(a)和矫顽力H<sub>c</sub>(b)

$M_s$ 的这种变化很可能表明 Zr 也参与进入了 2:14:1 晶格中, 因为若 Zr 只是存在于晶界处单纯起稀释磁性的作用,  $M_s$  应该是随 Fe 含量的减小单调降低的, 所以有可能 Zr 代替了部分 Nd 或 Fe 的晶位。图 5.2.2 给出了不同 Zr 含量下 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-Z</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜的矩形比 S 和矫顽力  $H_c$ 。由图可见, 随着 Zr 含量的增多, 垂直方向矩形比  $S_{\perp}$  和矫顽力  $H_{c\perp}$  都有不同程度的提高, 而它们的面内分量却表现为缓慢降低, 这说明 Zr 原子在一定程度上提高了 NdFeB 薄膜的垂直各向异性性能。Jurczyk 等【34】研究发现 Zr 原子替代 Nd 原子后, 可以增加 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相的磁晶各向异性性能。这也可能 Zr 添加量为 8.0 at.% 时 NdFeB 薄膜还具有很强垂直各向异性性能的原因 ( $H_{c\perp} = 6.1$  kOe,  $H_{c\parallel} = 0.1$  kOe)。Zr 含量增加到 13.1 at.% 时, 薄膜已基本表现为软磁性。对于介质研究来说, NdFeB 薄膜中添加 5.5 at.% 的 Zr 原子是非常有利的。

图 5.2.3 显示了不同 Zr 含量下 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-Z</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜的 SEM 图像。与图 5.1.14 相比可知, 加入 2.1 at.% 的 Zr 薄膜的晶粒有了一定的长大, 但随着 Zr 原子含量的继续增大  $\langle D \rangle$  又开始逐渐减小, 到 Z=13.1 at.% 时晶粒的细化程度已比较高; 晶界相的范围随 Zr 含量明显增大, 它们可能起到了阻碍

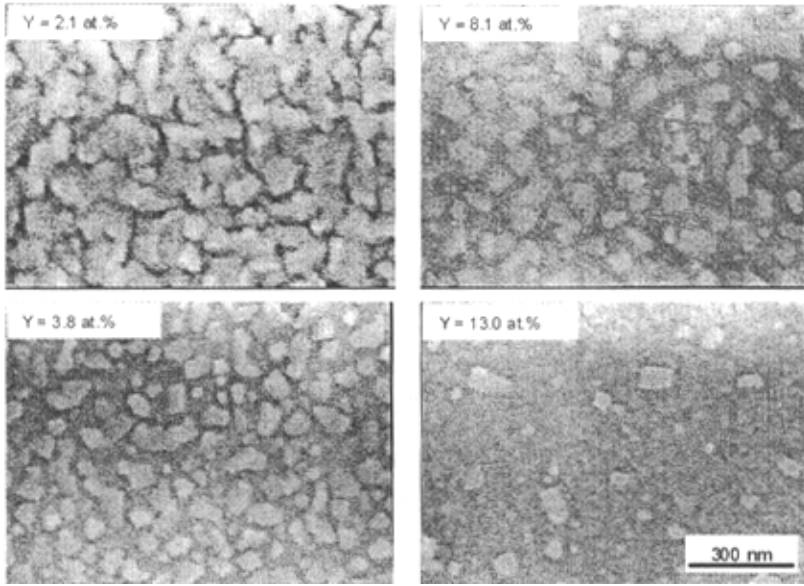


图5.2.3 不同Zr含量的W(5 nm)/Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-Z</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>Z</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜的SEM图像

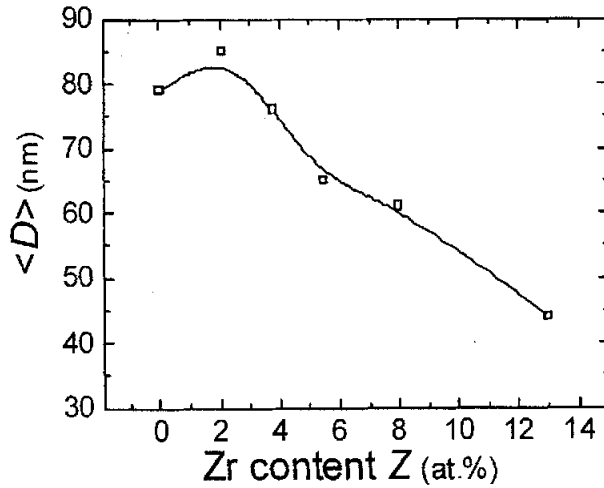


图5.2.4 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-Z</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜的平均晶粒尺寸<D>随Zr含量的变化

晶粒生长的作用。但是同时我们也发现，晶粒的均匀性没有得到提高，反而表现为增大的趋势，这对于介质的研究是非常不利的。图 5.2.4 给出了薄膜的平均晶粒尺寸<D> 随 Zr 含量的变化。由图可见，Zr 确实起到了一定程度细化晶粒的效果，这在块体材料的研究中也常发现【26,31,33】。但在我们关心的 Zr 含量为 5.5 at.%处，平均晶粒尺寸约为 65 nm，远高于记录介质的要求。

从以上的研究可以知道, 添加 Zr 原子可以在一定范围内增加 NdFeB 薄膜的垂直各向异性性能, 而且对晶粒的生长起到了一定的抑制作用。但是作为记录介质, 它的晶粒尺寸和分布还是异常巨大的。

### 5.2.2 Cu添加的影响

Cu是抗磁性的元素, NdFeB块体材料研究中发现掺入的Cu元素都以脱溶物的形式存在于晶粒边界, 起到了阻碍晶粒长大并钉扎畴壁增大矫顽力的作用【33,35-38】。另外在研究FePt薄膜时, 人们发现掺入适量Cu元素可以大大降低FePt的有序化温度【39,40】。在这里我们也引入了不同含量的Cu原子, 考察它对溅射NdFeB薄膜的晶粒形貌及结晶性能的影响。

图5.2.5显示了不同Cu含量Z和溅射温度 $T_s$ 下W(5 nm)/Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-2Z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>Z</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜的XRD谱。由图可见, 不含Cu时普通的一次 $\theta$ - $2\theta$ 扫描没能显示任何明显的磁性相衍射峰; 加入1.8 at.%的Cu后, 在440和380 °C下溅射的样品中清晰出现了Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(006)峰, 当Cu含量进步增加到2.7 at.%时, 在340 °C下溅射的薄膜里也出现了明显的(006)峰; 但继续添加Cu到4.5 at.%后, 三个温度下薄膜的(006)峰又都消失了。XRD的结果表明, 添加适量的Cu元素后, NdFeB薄膜的硬磁性晶化程度和c轴取向可以得到很大的提高; 更突出的是它可以降低2:14:1相的结晶温度。从上一节的实验中我们知道, Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2</sub>B<sub>12.0</sub>薄膜的正常硬磁晶化温度大概为440 °C, 而加入2.7 at.%的Cu后, 在340 °C下就可以结晶出正则Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相来, 结晶温度大概降低了100 °C。这也是到目前为止原位制备NdFeB薄膜需要的最低溅射温度【41】。Cu原子在NdFeB薄膜中也表现出了它在FePt薄膜中的类似作用【39,40】, 对于我们

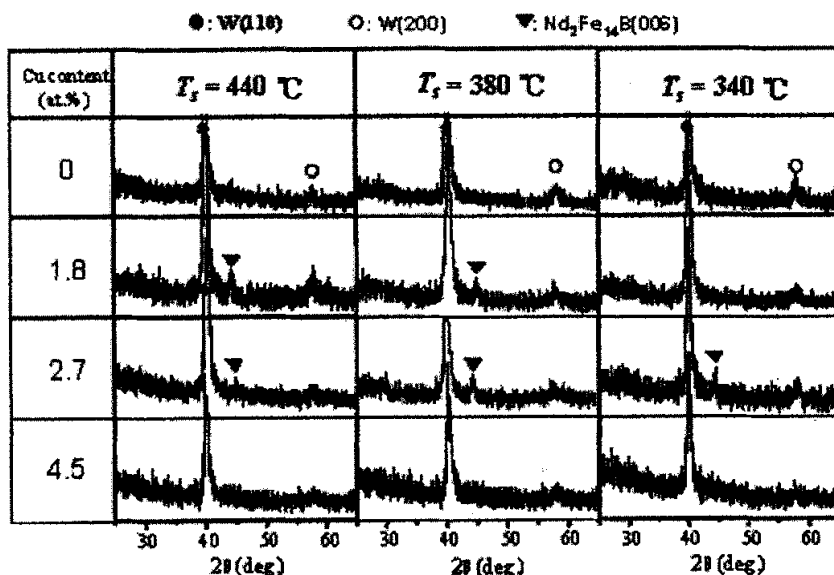


图5.2.5 不同Cu含量Z和溅射温度 $T_s$ 下W(5 nm)/Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-2Z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>Z</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜的XRD谱

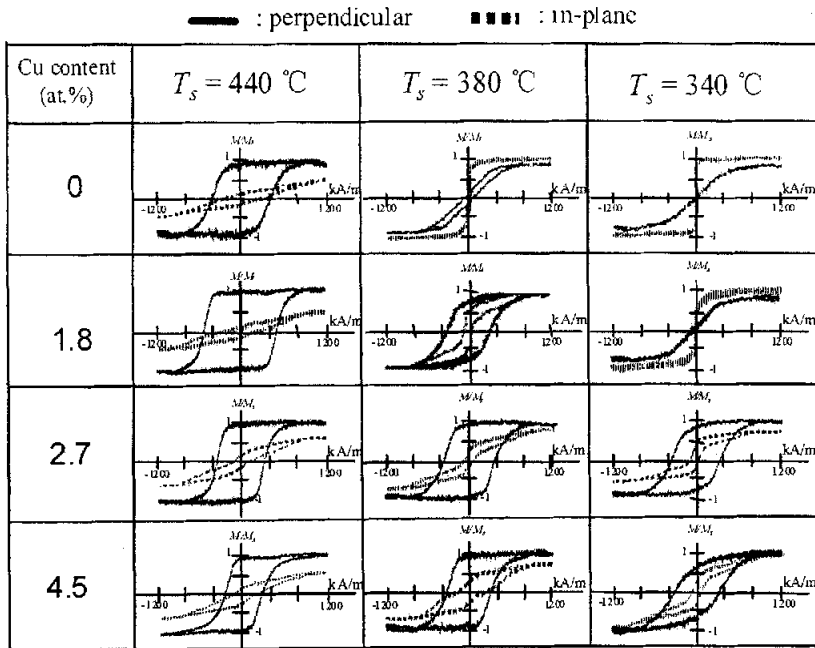


图5.2.6 不同Cu含量Z和溅射温度 $T_s$ 下 $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2-Z}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_Z$  (15 nm)薄膜的无退磁场修正的磁滞回线

的实验来说是个极大的鼓励。同时我们也看到，添入过量的Cu后，NdFeB薄膜的c轴织构会反而降低，这也是很当然的事，因为毕竟Cu是非磁性的，过量会稀释磁性并阻碍正常的硬磁性凝结过程。

图5.2.6给出了不同Cu含量Z和溅射温度 $T_s$ 下 $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2-Z}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_Z$  (15 nm)薄膜的无退磁场修正的磁滞回线。可见，没有添加Cu时440 °C下溅射的NdFeB薄膜明显具有很强的垂直磁晶各向异性，而380与340 °C下溅射的NdFeB薄膜还都是软磁性易面内磁矩取向的；加入1.8 at.%的Cu后，440 °C下样品的垂直方向矫顽力得到了增加，而380 °C下溅射的薄膜也表现出了较强的垂直各向异性磁滞回线；Cu含量增加到2.7 at.%时，340 °C下样品的磁滞回线也反映了很强的垂直单轴各向异性性能；继续增加Cu含量到4.5 at.%后，磁滞回线表明各温度下NdFeB薄膜的垂直矫顽力开始降低。不过，从380和340 °C下溅射的薄膜的面内磁滞回线上可以发现，薄膜中还有一定量的软磁性相存在，说明它们的结晶性能没有440 °C下溅射的样品来得完善。图5.2.6充分证实了Cu原子促进硬磁性相晶化的异常能力，这与XRD的结果是一致的。

图5.2.7给出了不同溅射温度 $T_s$ 下 $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2-Z}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_Z$  (15 nm)薄膜的饱和磁化强度 $M_s$  (a)和垂直方向矩形比 $S_{\perp}$  (b)与垂直方向矫顽力 $H_{c\perp}$  (c)随Cu含量Z的变化。从a图我们可以发现， $M_s$ 开始并没有随引入抗磁性的Cu而减小，在380和340 °C时甚至有增加趋势。这是因为：硬磁性晶化的NdFeB薄膜要比非晶态的NdFeB相具有更高的 $M_s$ ，引入Cu原子后NdFeB薄膜的晶化程度得到了提高，从而增加了 $M_s$ ，并且这种能力在Z<1.8 at.%时要胜过它对薄膜磁性的



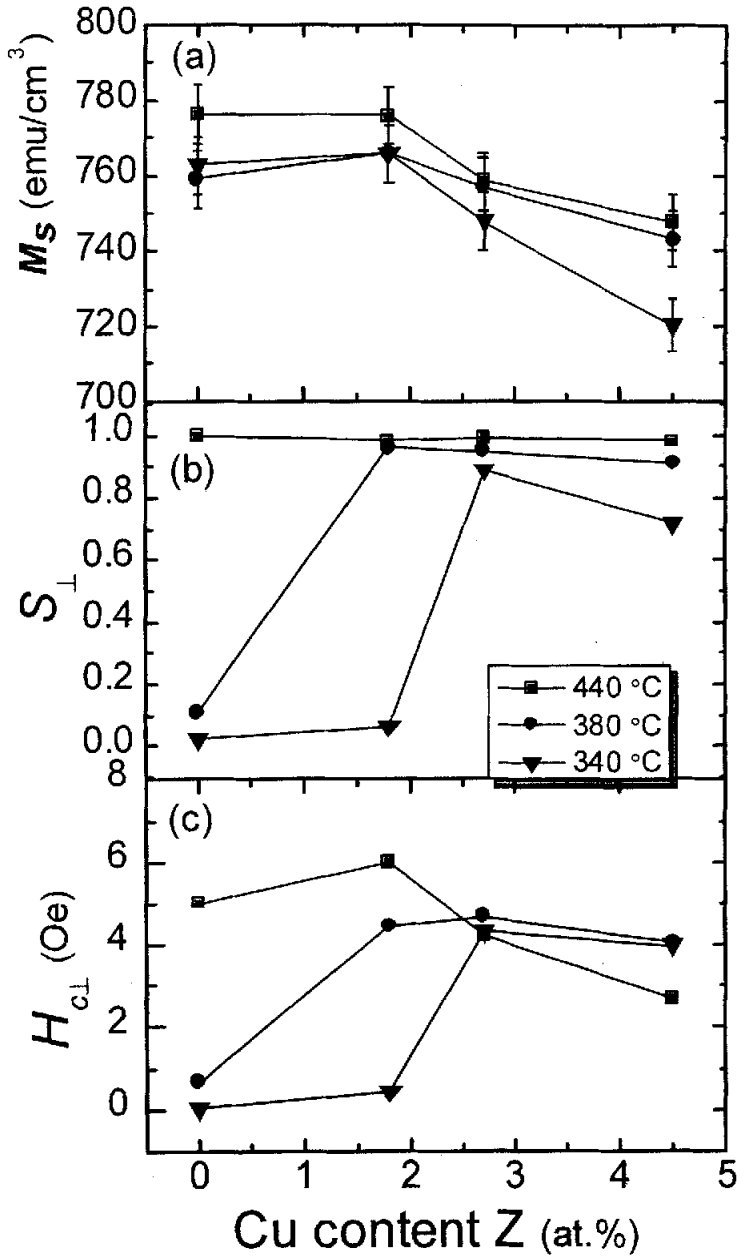


图 5.2.7 不同 Cu 含量 Z 和溅射温度  $T_s$  下  $Nd_{15.8}Fe_{72.2-Z}B_{12.0}Cu_Z$  (15 nm) 薄膜的饱和磁化强度  $M_s$ 、垂直方向矩形比  $S_{\perp}$  和垂直方向矫顽力  $H_{c\perp}$

稀释作用。从 b 图可以看出，440 °C 下溅射的 NdFeB 薄膜的  $S_{\perp} \approx 1$ ，说明薄膜磁畴具有高度的垂直取向。380 与 340 °C 下溅射的样品的  $S_{\perp}$  在不同的 Cu 含量时迅速到达了 0.8 以上，也表明了较程度的磁畴垂直取向。需要强调的是，这里除了 c 轴结构对  $S_{\perp}$  的贡献外，还应考虑到晶粒间交换耦合作用的结果。从图 5.2.6 中不难看出，随着 Cu 含量的增加，不同溅射温度下垂直磁滞回线在矫顽

力处的斜率也有略微增大,它标志着薄膜中晶粒的耦合作用得到了增强【42】。另外, XRD反映了过分加入Cu原子会破坏晶粒的硬磁性能进而减小矩形比,这一影响可能被增大的晶粒间耦合作用给补偿了。从c图曲线可以发现,不同温度溅射的NdFeB薄膜垂直矫顽力 $H_{c\perp}$ 都先在一定的Cu添加下增加而后减小,特别是440 °C时减小幅值更大,到 $Z>2.7$  at.%后甚至小于380与340 °C下溅射样品的垂直矫顽力。这是因为:加入适量的Cu原子后,提高了薄膜的硬磁性晶化程度,可以增加矫顽力;但是加入过多Cu原子会稀释薄膜的磁性,而且如同Nd原子提高晶化度一样,它也同时促进了磁性晶粒的过分生长,大晶粒会产生更大的杂散场,进而降低邻位晶粒的反磁化成核场 $H_n$ 。两种情况都可以减小薄膜的矫顽力。由于Cu的低熔点易扩散性,在相对较高温度(440 °C)下对矫顽力造成的影响更大。另外,从矫顽力的相对数值上可以知道:添加1.8 at.%的Cu可以降低硬磁晶化温度60 °C,添加2.7 at.%的Cu可以降低晶化温度100 °C,平均起来有 $\sim 35$  °C/at.%。由此可以明白Cu的硬磁催化能力。

图5.2.8显示了不同Cu含量 $Z$ 和溅射温度 $T_s$ 下 $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2-2Z}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_Z$  (15 nm)薄膜的SEM图像。由图可见,随着Cu含量的增加,不同溅射温度下薄膜的晶粒尺寸都有不同程度的增大。特别是在340 °C时溅射的样品,添加Cu原子

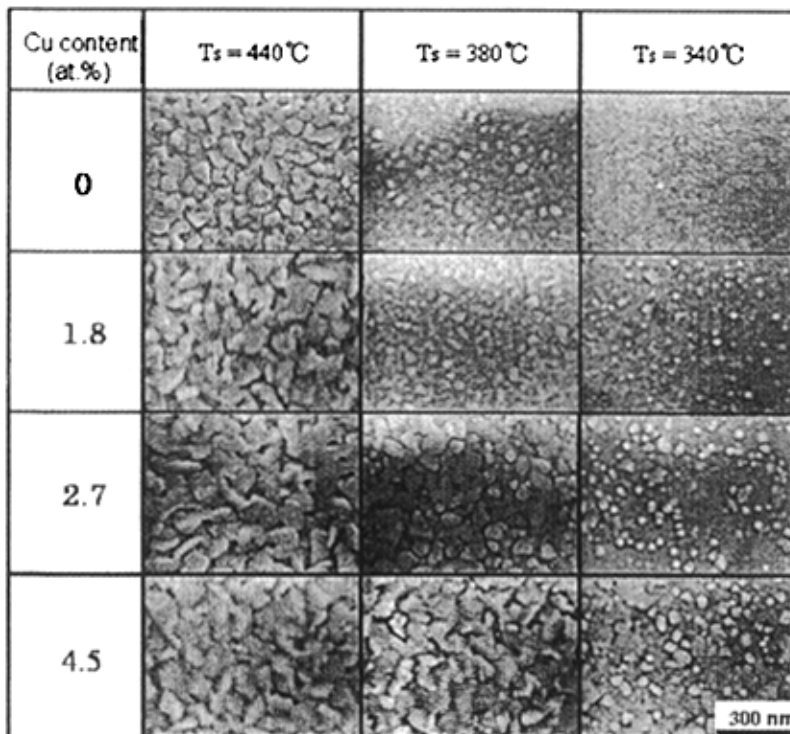


图5.2.8 不同Cu含量 $Z$ 和溅射温度 $T_s$ 下 $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2-2Z}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_Z$ (15 nm)薄膜的SEM图像

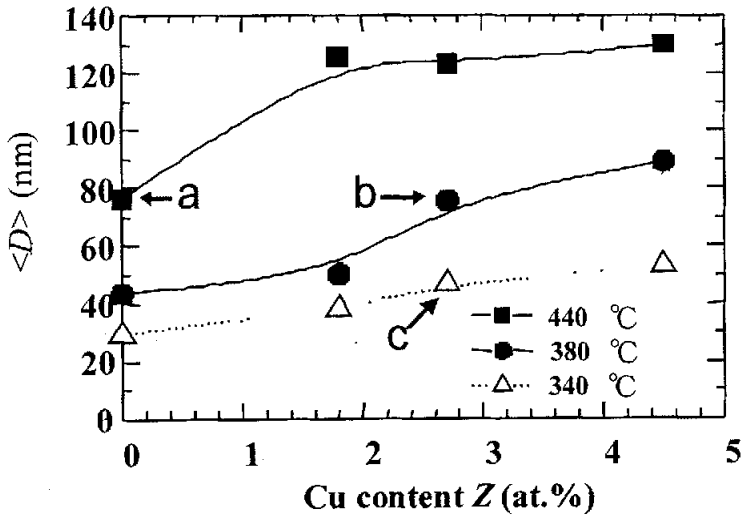


图5.2.9 不同Cu含量Z和溅射温度 $T_s$ 下 $Nd_{15.8}Fe_{72.2-Z}B_{12.0}Cu_Z$  (15 nm)薄膜的平均晶粒尺寸<D>

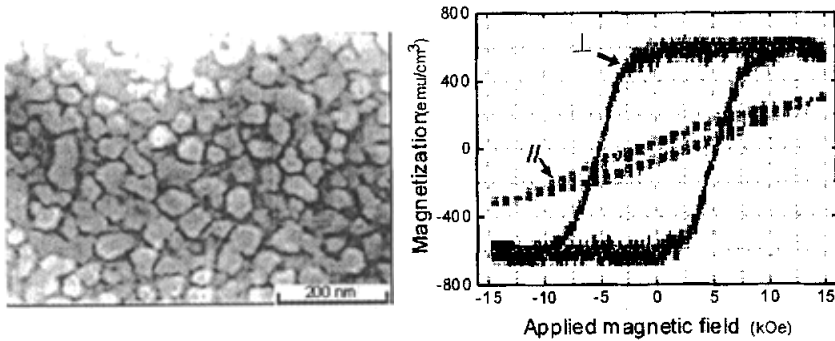


图5.2.10 400 °C溅射下的 $Nd_{15.8}Fe_{71.0}B_{12.0}Cu_{1.0}$  (15 nm)薄膜的SEM图片和磁滞回线

前表现为明显的非晶态结构，随着Cu含量的增多，很快出现了大量的结晶粒子，且体积分数不断增大，到 $Z = 4.5$  at.%时薄膜的晶粒化程度已非常高。SEM图片表明了增加Cu的含量起到了与提高溅射温度同样的效果，既可以加速薄膜的硬磁性晶化，又加快了晶粒的生长。在很多FePt记录介质的研究中，人们也发现了类似的Cu添加效果【40】。他们认为这是由于：加入低熔点的Cu(1084 °C)后降低了整个薄膜的熔点，从而提高了膜中原子的扩散能力（扩散系数 $D \propto \log T/T_m$ ），也即增加了薄膜从无序化向有序化转变的驱动力，换句话说就是无序FePtCu与有序FePtCu的自由能差远大于不含Cu时的自由能差，这就使得含Cu时有序相在低温下就容易形成，同时也增加了晶粒粒子的尺寸。另外他们还发现，添加的Cu原子进入了FePt的fcc晶格，与它形成了固熔体。我们也认为Cu在NdFeB薄膜中的作用原理与FePt时是类似的，但Cu原子在膜中的存在形式仅凭XRD和SEM是很难确定的，虽然它在2:14:1晶格中

也有一定的溶解能力 ( $\leq 1 \text{ at.}\%$ ) 【33】，需要借助更高分辨率的TEM电镜等来进行定点物相分析【43】。图5.2.9给出了不同Cu含量Z和溅射温度 $T_s$ 下的W(5 nm)/Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2-Z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>Z</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜的平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 。由图可见，溅射温度的降低有效抑制了晶粒的过分长大。图中a、b、c三点代表了相近的磁学特性，它们的平均晶粒尺寸分别为76 nm, 73 nm和40 nm，减小了近一半，应该是不小的进步。但是对于记录介质来说，这还是远远不够的。

从以上的实验可以明白，添加Cu原子可以大大降低NdFeB薄膜的硬磁性晶化温度，从而在一定程度上实现了控制晶粒的生长，这一结果是非常有意义的。但是由于Cu原子本身对晶粒的生长有促进作用，结晶温度的降低并没有能把晶粒尺寸控制在记录介质需要的范围内。所以，添加Cu原子还是不能完全实现本论文研究目的，但我们可以Cu的添加基础上进行下一步工作。实验中我们还发现，添加1.0 at.%的Cu原子可以把溅射温度降到400 °C。图5.2.10给出了400 °C溅射下的Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.0</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>(15 nm)薄膜的SEM图片和磁滞回线。可见薄膜的结晶性能是比较高的，晶粒的形状和分布也比较均匀，晶粒尺寸大致在50—70 nm之间。磁滞回线表明了薄膜的高度垂直各向异性结构，各磁性参数为： $M_s \approx 770 \text{ emu/cm}^3$ ,  $S_{\perp} \approx 1$ ,  $S_{\parallel} \approx 0.2$ ,  $H_{c\perp} = 5.1 \text{ kOe}$ ,  $H_{c\parallel} = 1.5 \text{ kOe}$ 。下面的实验就是以Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.0</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>(15 nm)薄膜为对象，继续进行晶粒的细化研究。

### 5.2.3 添加Al的影响

Al在NdFeB块体材料的研究中也是一种常用的添加元素，因为Al原子可以部分代替Fe晶位而提高单轴各向异性，同时可在晶界处形成富Al相，这都可以提高磁体的矫顽力【44-47】。在4.3节的Al衬底实验中我们已经明白，Al原子参与磁性层后可以对晶粒的形貌起到很大的改善作用。在接下来的实验中，我们就考察了直接添加Al元素对NdFeB薄膜磁性和晶粒结构的影响。磁性层的溅射温度为400 °C。

图5.2.11中给出了Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.2-Z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜的饱和磁化强度 $M_s$ ，矩形比S和矫顽力 $H_c$ 随Al含量Z的变化关系。可见， $M_s$ 随Al原子增多单调减小，表明了非磁性Al对薄膜磁性的稀释作用。拟合 $M_s$ 曲线的斜率大概为 $11 \text{ emu}/(\text{cm}^3 \cdot \text{at.}\%)$ ，这表明Al原子对薄膜磁矩密度的影响不是很强烈。随着Al添加量的增大，薄膜垂直矩形比 $S_{\perp}$ 开始一直稳定在1.0左右，到 $Z = 5.0 \text{ at.}\%$ 后才逐渐降低，而此时面内分量 $S_{\parallel}$ 则达到了最小值，说明添加适量的Al原子会在一定程度上提高对薄膜磁矩的垂直取向度。当Z增至9.9 at.%时， $S_{\perp} < S_{\parallel}$ 表明薄膜磁矩已经转为易面内取向。从矫顽力曲线可以看出，随着Al添加量的增加，垂直矫顽力 $H_{c\perp}$ 先增加到7.2 kOe，后与面内分量一样缓慢减小。NdFeB块体材料研究中也常发现适量添加Al原子会提高磁体的矫顽力【44, 47-49】，认为是由于：① 非磁性的Al原子占据了部分Fe的j<sub>2</sub>晶位，减小了2:14:1四方晶胞的面内各向异性，从而提高了它的单轴各向异性，结果增加了矫顽力；② 晶界处形成富Al相析出物，制约了晶粒的生长，同

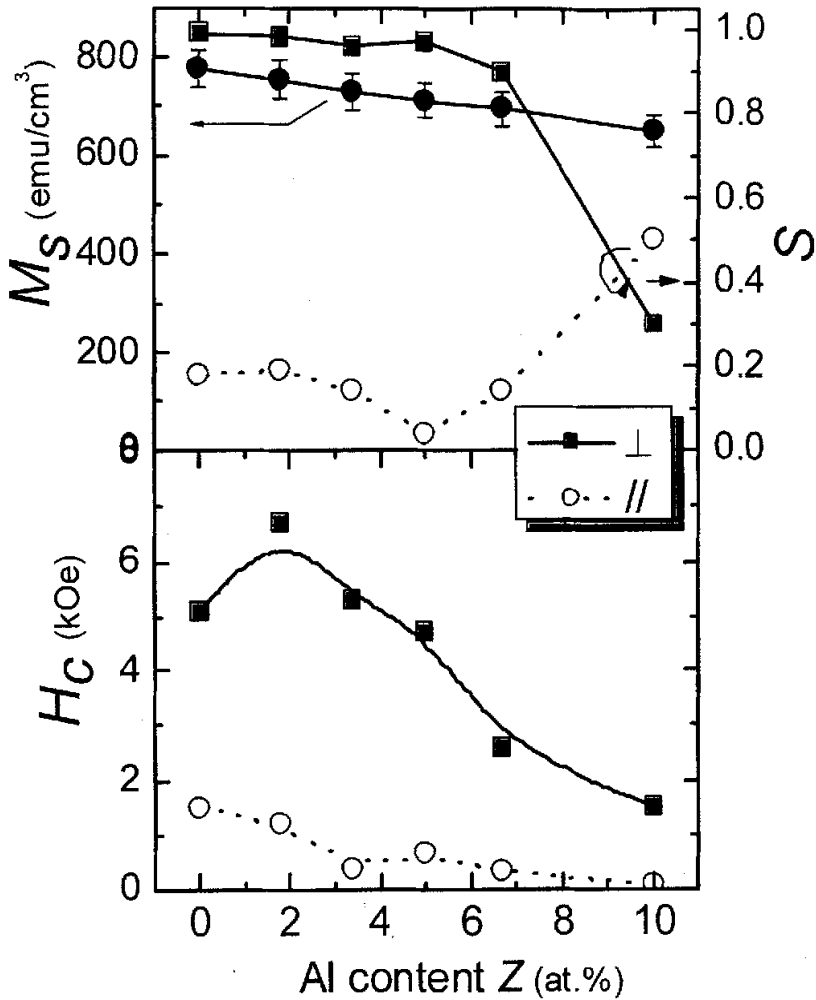


图5.2.11  $Nd_{15.8}Fe_{71.2-Z}B_{12.0}Cu_{1.0}Al_Z$  (15 nm)薄膜的饱和磁化强度 $M_s$ 、矩形比 $S$ 和矫顽力 $H_c$ 随Al含量 $Z$ 的变化关系

时减弱了晶粒之间的交换耦合作用，结果也增加了矫顽力。这两种情况均可能在这里出现。由于Al的强扩散性，它对薄膜磁性的稀释作用是很强的，这可能是矫顽力减小的原因。当Al含量增至9.9 at.%时， $H_{c\perp}$ 已减小到1.5 kOe，结合矩形比可知此时薄膜是以软磁性相为主。从磁性的变化可以看出，适量添加Al原子没有改变薄膜的垂直易轴取向，相反还有一定程度的提高。虽然Al对薄膜有很强的稀释作用，控制它的添加量在5.0 at.%以内仍可得到足够的磁学特性。在 $Z = 5.0$  at.%时，获得薄膜的磁性参数为： $M_s \approx 710 \text{ emu/cm}^3$ ， $S_{\perp} \approx 1$ ， $S_{\parallel} \approx 0.1$ ， $H_{c\perp} = 4.8 \text{ kOe}$ ， $H_{c\parallel} = 0.7 \text{ kOe}$ 。光从磁性的角度来说， $Nd_{15.8}Fe_{66.2}B_{12.0}Cu_{1.0}Al_{5.0}$ 是很适合于作为目前发展阶段的垂直磁记录介质【2,3】。

图 5.2.12 显示了不同 Al 含量下  $Nd_{15.8}Fe_{71.2-Z}B_{12.0}Cu_{1.0}Al_Z$  (15 nm)薄膜的

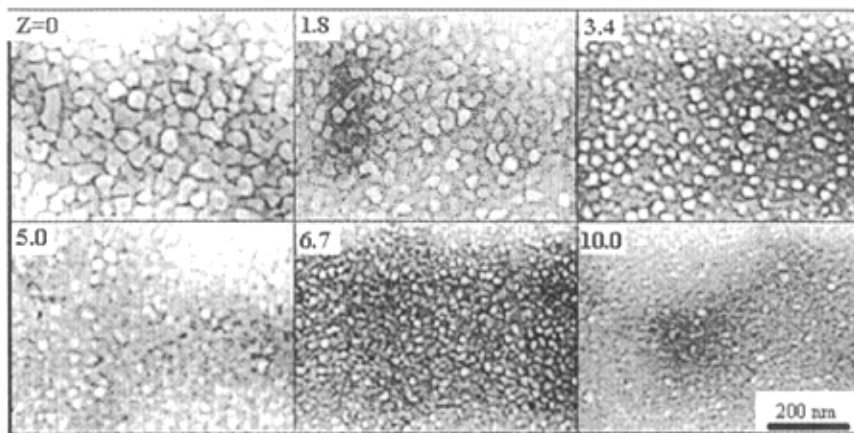


图5.2.12 不同Al含量Z下Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.2-2Z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜的SEM图像

SEM 图像。可见，随着 Al 添加量的增加，薄膜晶粒的生长得到了有效地抑制，粒径分布也变得更加均匀，并逐渐表现出球状晶粒外貌，与 Al 衬底上情况类似（见图 4.3.2），充分体现了 Al 原子的参与作用。同时还可以发现，薄膜中非晶相的比例也随 Al 的含量不断增多，磁性晶粒的间距在逐渐增大。但在  $Z = 1.8 \text{ at.}\%$  时，非晶相还不是很明显，可能是由于 Al 原子被部分吸入 2:14:1 相晶格的缘故。图 5.2.13 给出了 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.2-2Z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜的平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$  和粗糙度  $Ra$  随 Al 添加量的变化关系。由图可见随着磁性层中 Al 原子的增多， $\langle D \rangle$  和  $Ra$  都表现出了单调减小。Z 从 0 增到 9.9 at.% 时， $\langle D \rangle$  和  $Ra$  分别从 60 和 10.2 nm 减小到 10 和 0.7 nm。这充分显示了 Al 改善 NdFeB 薄膜晶粒形貌的非凡能力。在  $Z = 5.0 \text{ at.}\%$  时， $\langle D \rangle = 22 \text{ nm}$ ， $Ra = 2.5 \text{ nm}$ ，这已比较接近高密垂直磁记录介质的要求。图 5.2.14 里分别显示了 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>76.2</sub>

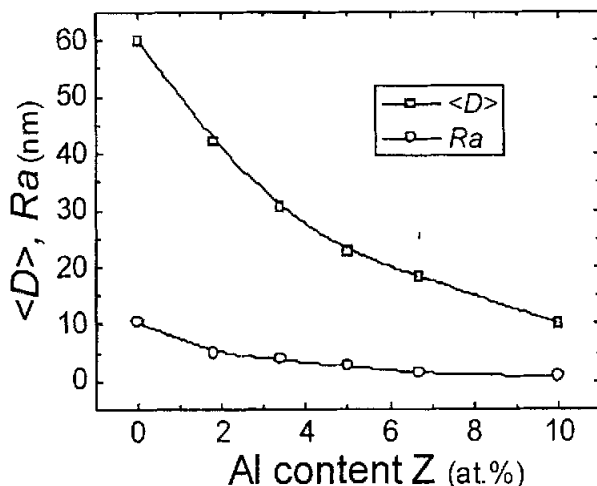


图5.2.13 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.2-2Z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>Z</sub>(15 nm)薄膜的平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$ ，粗糙度  $Ra$  随 Al 含量 Z 的变化关系

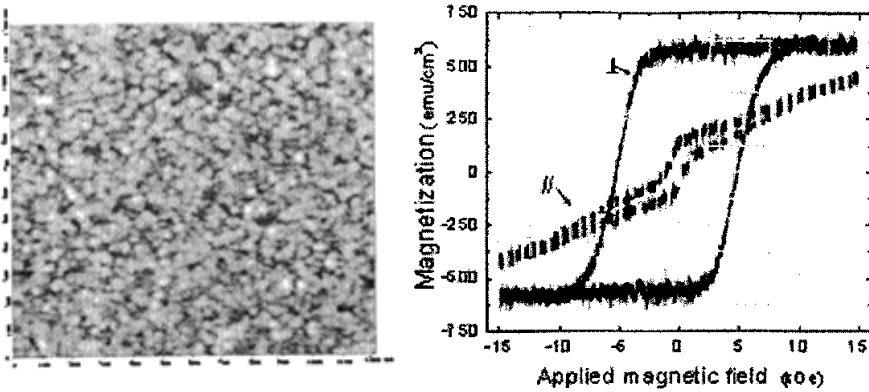


图5.2.14 W(5 nm)/Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜的AFM图片和磁滞回线

B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub>(15 nm)薄膜的 AFM 图象和磁滞回线。可以看出，薄膜具有非常均匀细小的晶粒形貌。磁滞回线也表明薄膜仍具有很强的垂直单轴各向异性，并没有受到 Al 原子参与的影响。另外可以看到此时薄膜的反磁化成核场  $H_n \approx -2.5$  kOe，这非常有利于减小记录介质的磁化涨落噪音【5,50-53】。所以从微观结构上看，Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub>(15 nm)薄膜也表现出了作为高密垂直记录介质的潜力。

图 5.2.15 中给出了 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.2-z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>z</sub>(15 nm)薄膜垂直回线斜率  $\alpha$  与 Al 添加量的关系。 $\alpha$  的定义已在第 2.2.5 节中给出。一般来说， $\alpha$  会由晶粒

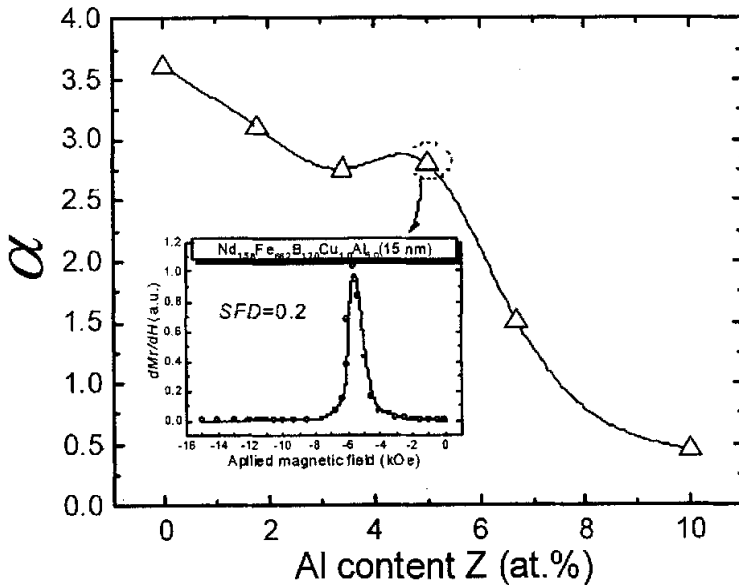


图5.2.15 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.2-z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>z</sub>(15 nm)薄膜的垂直磁滞回线斜率  $\alpha$  随 Al 含量 Z 的变化关系。插图 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub>薄膜的旋转场分布分布

间耦合作用、退磁场、旋转场分布以及晶粒易轴和各项异性场分布等因素共同决定。但我们认为这里  $\alpha$  的变化主要受前两个因素的影响，因为 SEM 表明不同 Al 添加量下 NdFeB 薄膜的晶粒尺寸及分布都非常均匀，而且晶粒磁矩在很大  $Z$  范围内都保持高度的垂直取向 ( $S_{\perp} > 0.9$ )，所以其它因素的影响应该还是比较小的。图 5.2.16 的插图中给出了  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$  (15 nm) 薄膜的旋转场分布。测量得  $SFD = 0.2$ ，表明了薄膜中所有的晶粒在很窄的外场区间内就完成了反磁化过程。由此，我们可以相信  $\alpha$  的变化可以反映出薄膜晶粒间相互作用的变化。其中晶粒间的静磁作用会减小  $\alpha$ ，而晶粒间的交换耦合作用则增加  $\alpha$ 。若  $\alpha > 1$ ，表明晶粒间以耦合作用为主【54】。由图可见， $\alpha$  随 Al 添加量的增多逐渐减小，而在  $Z = 5.0 \text{ at.}\%$  处出现了一个台阶。在  $Z < 6.7 \text{ at.}\%$  时  $\alpha > 1$ ，说明薄膜中具有较强的晶粒耦合作用，随着 Al 含量的增多这种作用也在减弱。从 SEM 图像（见图 5.2.12）知道，晶粒间的非晶相随着 Al 原子的增加而增多，晶粒间距的增大一方面会减小晶粒间的静磁作用而增大  $\alpha$ ，另一方面也会减小交换耦合作用而减小  $\alpha$ 。由于后者是短程作用力，表现应该更加明显。但是还必须注意到，由于 Al 原子极大地细化了晶粒，晶粒间接触面积相对于它体积的增大，也会加强粒间的交换耦合作用。以上不同的作用效果可能导致了  $Z = 5.0 \text{ at.}\%$  处出现了台阶。对于垂直记录介质来说，为提高信息的记录性能及降低介质噪音，晶粒间是需要存在一定程度的交换耦合作用【54】。从图 5.2.15 可以知道，通过调整 Al 原子的含量可以有效控制 NdFeB 薄膜中晶粒间的交换耦合作用。

从以上实验我们知道，添加 Al 原子可以显著细化 NdFeB 薄膜的磁性晶粒，而不影响薄膜的垂直取向织构，同时可以有效控制薄膜内晶粒间的交换耦合作用。实验结果进一步提高了 NdFeB 薄膜作为记录介质的可行性。可以看出， $\text{W}(5 \text{ nm})/\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}(15 \text{ nm})/\text{W}(60 \text{ nm})$  薄膜很有作为下一代高密垂直记录介质的潜力。

#### 5.2.4 其它元素添加的影响

在 Al 添加实验之前，我们还在  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{71.0}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}$  (15 nm) 薄膜的基础上进行了 Cr, Ag 和 Mo 的添加实验。它们都表现出了不同的添加效果，结果在本小节给出。磁性层溅射温度为  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表 5.1 给出了添加不同量的 Cr, Ag 和 Mo 后  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{71.2-Z}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{M}_Z(15 \text{ nm})$  薄膜的磁性参数及平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$ 。由表可见，随着添加量的增加，薄膜饱和磁化强度  $M_s$  均有不同程度的降低，表明添加元素的稀释作用。但是对于反铁磁性的 Cr 来说，作用原理可能更加复杂一些。因为 Cr 在 2:14:1 晶格中有较大的溶解性，它象 Al 原子一样可以部分替代 Fe 的  $j_2$  晶位，从而提高晶胞的单轴各向异性性能，但它的磁矩是与 Fe 原子的反向排列的，这更加减小了晶胞的自发磁化强度【33,55】。在 Cr 含量  $Z < 6.9 \text{ at.}\%$  时，薄膜垂直方向矩形比  $S_{\perp}$  和矫顽力  $H_{c\perp}$  明显高于相应的面内分量，而且  $H_{c\perp}$  还有了较大幅度的提高，表明了 Cr 原子对 NdFeB 薄膜垂直各向异性性能的改善作用。Cr 含量增加到  $12.3 \text{ at.}\%$  时，矫顽力 ( $H_{c\perp} = 4.4 \text{ kOe}$ ,  $H_{c\parallel} = 0.5 \text{ kOe}$ ) 仍表明薄膜具有明



表 5.1 添加不同量的 Cr, Ag 和 Mo 后  $Nd_{15.8}Fe_{71.2-Z}B_{12.0}Cu_{1.0}M_Z(15\text{ nm})$  薄膜的磁性参数及平均晶粒尺寸  $\langle D \rangle$

Material	Z	$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$S_{\perp}$	$S_{//}$	$H_{c\perp}$ (kOe)	$H_{c//}$ (kOe)	$\langle D \rangle$ (nm)
$Nd_{15.8}Fe_{71.2}B_{12.0}Cu_{1.0}$	0	770	1.00	0.20	5.1	1.5	60
$Nd_{15.8}Fe_{71.2-Z}B_{12.0}Cu_{1.0}Cr_Z$	2.2	755	0.87	0.24	5.6	1.7	79
	4.0	613	0.91	0.19	6.2	0.9	86
	6.9	572	0.90	0.25	6.3	1.0	65
	12.3	472	0.47	0.45	4.4	0.5	55
$Nd_{15.8}Fe_{71.2-Z}B_{12.0}Cu_{1.0}Ag_Z$	1.8	644	0.96	0.34	6.5	6.81	90
	3.1	694	0.93	0.38	5.9	5.75	104
$Nd_{15.8}Fe_{71.2-Z}B_{12.0}Cu_{1.0}Mo_Z$	1.4	744	0.87	0.82	7.8	8.0	96
	2.8	675	0.75	0.80	8.2	8.9	110

显的垂直各向异性，但矩形比的变化说明面内取向磁矩大大增加，薄膜被软化的程度已比较高。 $\langle D \rangle$  随 Cr 的添加先有较大幅度的增加后减小，表明了 Cr 原子对 NdFeB 薄膜的晶粒起不到细化的作用。添加 Ag 原子后，薄膜面内方向矩形比  $S_{//}$  和矫顽力  $H_{c//}$  有了较大幅度的提高，特别是  $H_{c//}$  增加到与垂直方向相同的数值，说明 Ag 原子的加入大大恶化了薄膜的垂直取向织构。这

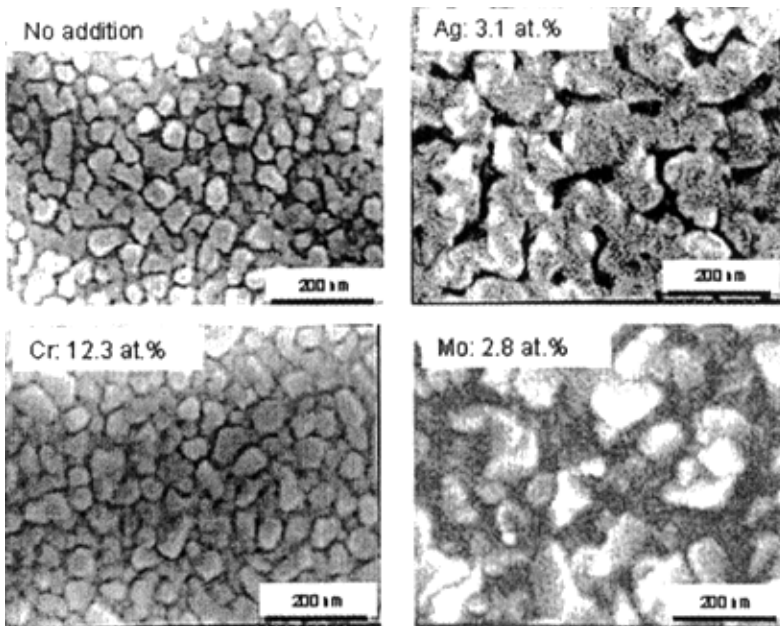


图5.2.16  $Nd_{15.8}Fe_{71.2-Z}B_{12.0}Cu_{1.0}$  薄膜和  $Nd_{15.8}Fe_{71.2-Z}B_{12.0}Cu_{1.0}M_Z$  (M=Cr, Ag, Mo) 薄膜的SEM图像

种恶化效应在 Mo 原子添加时表现的更加明显,由矩形比和矫顽力值知道,Mo 添加后薄膜已完全表现为各向同性。Mo 原子对 NdFeB 薄膜的 c 轴取向有强烈的破坏作用,这可能是为什么在 Mo 衬底上 NdFeB 薄膜很难获得垂直织构的原因。<D>随着 Ag 和 Mo 的加入迅速增大,而且表中给出的是很粗略的数值,因为此时薄膜的晶粒形貌已相当粗糙和不规则。所以无论从磁性还是晶粒形貌来说,添加 Ag 和 Mo 原子都是极为不利的。

图 5.2.16 显示了  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{71.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}$  薄膜和添加了不同含量的 M(M=Cr, Ag, Mo)原子后  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{71.2-2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{M}_2$  薄膜的 SEM 图像。由图可见,引入了 Ag 和 Mo 原子后, NdFeB 薄膜晶粒显著增大,形状也变得极不规则,在晶粒的周围还存在有大量的非晶相;而在添加了 12.3 at.% 的 Cr 原子薄膜非晶相的比例非常少, Cr 含量更低时 SEM 图片上(没有给出)几乎没有非晶相的存在,这说明添加的 Cr 原子基本上都进入了 2:14:1 主晶格。添加 Ag 和 Mo 原子后破坏了 NdFeB 薄膜在 W 衬底上的准外延生长,并导致薄膜晶粒的杂乱生长,这可能是磁性变得糟糕的原因。而 Cr 添加虽然保持了 NdFeB 薄膜的高垂直各向异性织构,但是由于它没有起到任何细化晶粒的作用,所以也不被我们所取。

### 本节小结

在本节里我们研究了各种添加元素对薄膜结构和磁性的影响。结果发现:添加适量的 Zr 原子可以提高 NdFeB 薄膜的垂直各向异性性能,并在一定程度上减小了薄膜晶粒的尺寸;Cu 原子的引入增加了薄膜的结晶动力,可以大大降低硬磁相的晶化温度,但由于 Cu 原子同时也促进了晶粒的生长,致使降低溅射温度也不能把晶粒生长的控制在记录介质需要的范围内;添加 Cr 原子后可以对薄膜的单轴各向异性性能起到一定的改善作用,但它却增加了晶粒的尺寸;Ag 和 Mo 原子的添加破坏了 NdFeB 薄膜在 W 衬底上的准外延生长,并使晶粒过分生长;最后引入适量的 Al 原子后, NdFeB 薄膜的垂直织构没有受到任何影响,还有一定程度地提高,晶粒的生长和分布得到了积极有效地控制,同时降低了晶粒间的交换耦合作用。由于 Al 原子的添加使用,让 NdFeB 作为高密度垂直磁记录介质更变得可能,我们认为 W(5 nm)/ $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$ (15 nm)/W(60 nm)薄膜是非常有潜力作为实际的记录介质进行研究的。当然我们也清楚认识到,对于冲刺将来  $1\text{Tb}/\text{in}^2$  的密度目标, NdFeB 薄膜的矫顽力和晶粒尺寸还需进一步优化。本文作为学术性的研究,实验工作只能停留在目前的水平上。但是我们有理由相信, NdFeB 薄膜以其超强的单轴磁晶各向异性性能和高度的垂直织构是完全有能力作为下一代超高密度磁记录介质材料的【56】。

### 5.3 W/NdFeB/W 薄膜的热稳定性

由于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的居里温度在  $310\text{ }^\circ\text{C}$  左右,它的热稳定性问题是比较突出的,而且为了提高薄膜的磁学性质及晶粒形貌,我们还向磁性层里添加

了一定的低熔点 Cu 和 Al 等金属原子，更加严重化了温度的影响。在接下来的实验中，我们就讨论了 NdFeB 薄膜的热稳定问题。研究方法是：对前面获得的具有最佳性能的 W(5 nm)/Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub>(15 nm)/W(60 nm)薄膜先在空气中 60 min 热处理，然后冷到室温后进行 VSM 测量，讨论处理温度对它磁性的影响。

图 5.3.1 给出了 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub>(15 nm)薄膜垂直方向矫顽力  $H_{c\perp}$  和矩形比  $S_{\perp}$  随热处理温度  $T$  的变化。图中显示的是不同温度下得到的  $H_{c\perp}$  和  $S_{\perp}$  与沉积态  $H_{c\perp 0}$  和  $S_{\perp 0}$  的比值。可见热处理温度在低于 200 °C 时， $H_{c\perp}$  基本保持不变，但此后开始迅速增加，在 300 °C 时达到了最大值后又快速减小。 $S_{\perp}$  在 300 °C 之前基本维持稳定，说明此温度范围内薄膜磁矩的取向不受热处理温度的影响。 $H_{c\perp}$  的增加表明了薄膜的磁晶各向异性在热处理后有了进步提高。对于纳米晶的颗粒薄膜来说这是比较正常的，因为原位法制备的薄膜很难让纳米晶粒能有完善的结晶程度。这一结果也给了我们提示，可以用后热处理法来进一步加强 NdFeB 薄膜的硬磁性。图 5.3.2 给出了沉积态和 300 °C

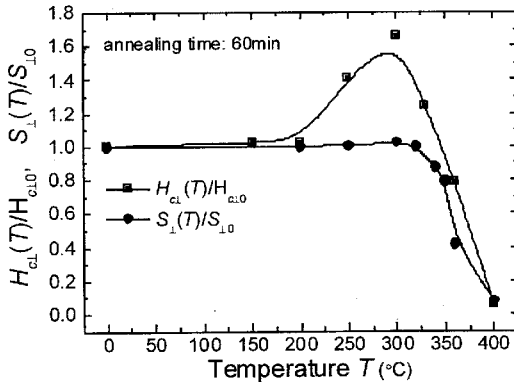


图 5.3.1 空气中热处理温度  $T$  对 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub>(15 nm) 薄膜垂直方向矫顽力  $H_{c\perp}$  和矩形比  $S_{\perp}$  的影响。图中显示的是不同温度下得到的  $H_{c\perp}$  和  $S_{\perp}$  与热处理前  $H_{c\perp 0}$  和  $S_{\perp 0}$  的比值。

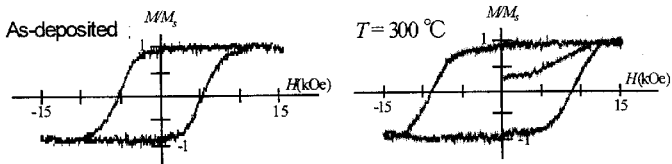


图 5.3.2 沉积态和空气中 300 °C 热处理的 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub>(15 nm) 薄膜的垂直方向磁滞回线

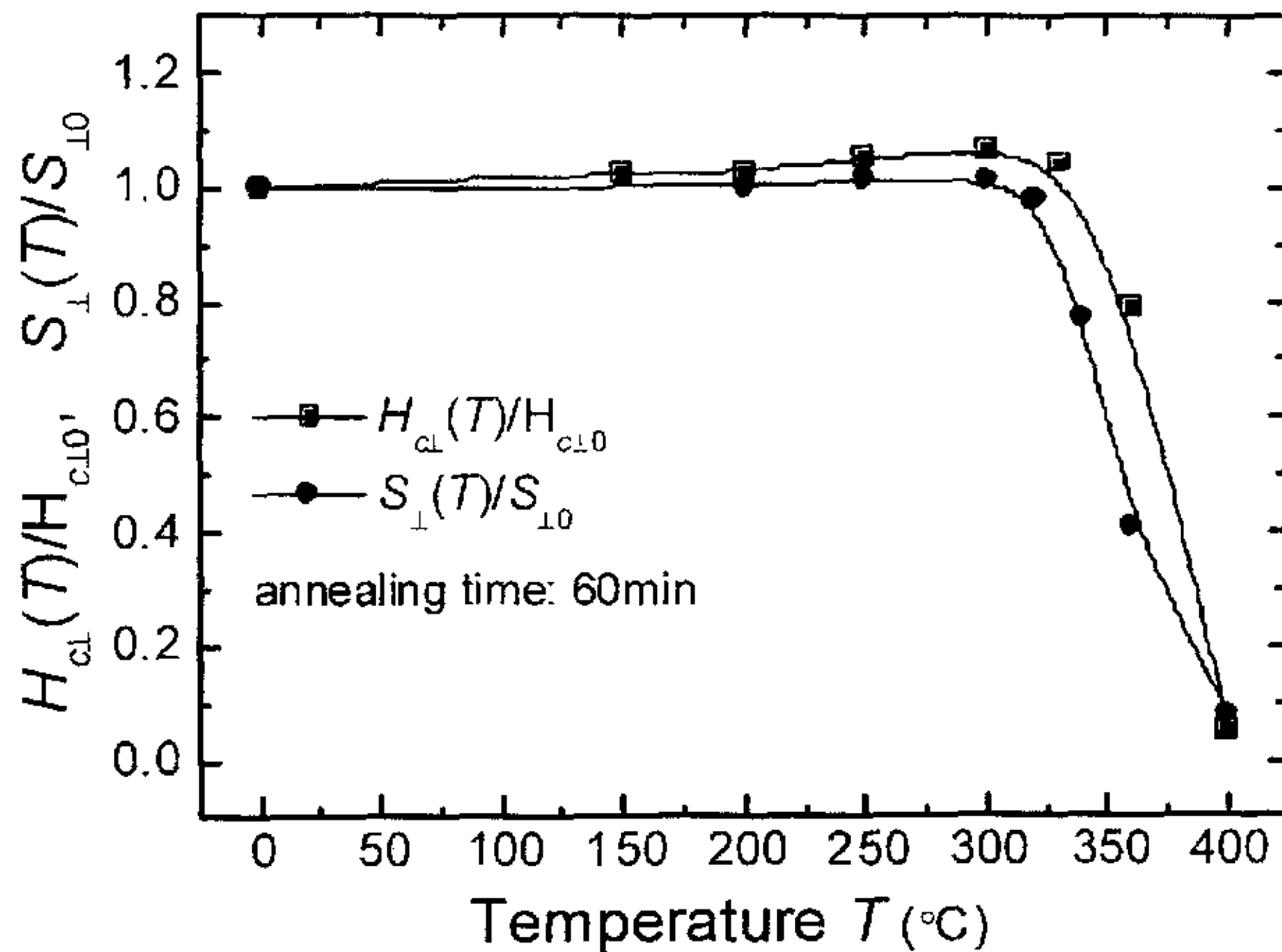


图5.3.3 空气中二次热处理温度 $T$ 对 $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$ (15 nm)薄膜垂直方向矫顽力 $H_{c\perp}$ 和矩形比 $S_{\perp}$ 的影响。图中显示的是不同温度下得到的 $H_{c\perp}$ 和 $S_{\perp}$ 与热处理前 $H_{c\perp 0}$ 和 $S_{\perp 0}$ 的比值。

°C 热处理的  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$ (15 nm)薄膜垂直方向的磁滞回线。可以看出薄膜热处理后硬磁性有了很大程度的提高,并且保持了垂直取向的结构优势。从图 5.3.1 可以知道, NdFeB 薄膜的磁性在 200 °C 之前都能基本保持稳定,表明 NdFeB 薄膜是具有一定的温度稳定性。我们对 300 °C 热处理后的薄膜进行二次热处理,结果表示在图 5.3.3 中。可以看出垂直方向的  $H_{c\perp}$  和  $S_{\perp}$  在 300 °C 之前都基本保持不变,说明 300 °C 热处理后薄膜的晶化已接近完善,薄膜的温度稳定性有了进一步提高(200 °C 增加到 300 °C)。实验结果表明可以用后热处理的增加 NdFeB 薄膜的温度稳定特性。尽管实验上我们测量的只是热处理后冷却到室温的薄膜的磁性,这些结果表明在磁记录介质的正常工作温度内 (<100 °C) NdFeB 薄膜应该具有足够的温度稳定特性。所以, NdFeB 薄膜是完全可以作为信息记录的载体的。

#### 参考文献

- 【1】 R. H. Victora, et al., IEEE Trans. Magn. 38, (2002) 1886.
- 【2】 Roger Wood, IEEE Trans. Magn. 36, (2000) 36.
- 【3】 D. Litvinov, et al., J. Magn. Magn. Mater. 241, (2002) 453.
- 【4】 M. Takahashi and H. Shoji, J. Magn. Magn. Mater. 193, (1999) 44
- 【5】 T. D. Lee, et al., J. Magn. Magn. Mater. 235, (2001) 297.
- 【6】 James M. Howe, Interfaces In Materials: Atomic Structure, Thermodynamics and Kinetics of Solid-Vapor, Solid-Liquid and

- Solid-Solid Interfaces, John Willy & Sons, INC., 2000.
- 【7】 F. C. Frank and J. H. Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. A 198, (1949) 205.
  - 【8】 Y. G. Ma, et al., J. Magn. Magn. Mater. 267, (2003) 341.
  - 【9】 Y. Shimada, et al., J. Appl. Phys. 53, (1982) 3160.
  - 【10】 J. A. Aboaf and E. Klokholm, J. Appl. Phys. 52, (1981) 1844.
  - 【11】 R. Chandrasekhar, et al., J. Magn. Magn. Mater. 196-197, (1999) 104.
  - 【12】 C.L. Platt, et al., J. Magn. Magn. Mater. 247, (2002) 153.
  - 【13】 D. J. Keavney, et al., IEEE Trans Magn. 32, (1996) 4440.
  - 【14】 D. J. Keavney, et al., J. Appl. Phys. 52, (1997) 4441.
  - 【15】 M. Ohring, Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure, second edition, Academic Press, 1999.
  - 【16】 Y. B. Kim, et al., J. Magn. Magn. Mater. 234, (2001) 489.
  - 【17】 V. Neu, et al., J. Appl. Phys. 91, (2002) 8180.
  - 【18】 J. Wecker and L. Schultz, J. Appl. Phys. 62, (1987) 990.
  - 【19】 S. Yomashita, et al., J. Magn. Soc. Jpn. 15, (1991) 241.
  - 【20】 T. Araki, et al., J. Appl. Phys. 85, (1999) 4877.
  - 【21】 B. Lu, et al., J. Appl. Phys. 85, (1999) 5920.
  - 【22】 H. Fujimori, J. Magn. Soc. Jpn. 21, (1997) 99.
  - 【23】 J. F. Herbst, Rev. Mod. Phys. 63, (1991) 819.
  - 【24】 E. Burzo, Rep. Prog. Phys. 61, (1998) 1099.
  - 【25】 R. W. Gao, et al., Prog. In Phys. 21, (2001) 131.
  - 【26】 J. Fidler and T. Schrefl, J. Appl. Phys. 79, (1996) 5092.
  - 【27】 J. Fidler, et al., J. Mater. Res. 4, (1989) 806.
  - 【28】 A. Ashfaq and M. Matsuura, Appl. Phys. Lett. 73, (1998) 2512.
  - 【29】 T. W. Capehart, et al., J. Appl. Phys. 73, (1993) 6476.
  - 【30】 Z. Chu, et al., J. Appl. Phys. 91, (2000) 91.
  - 【31】 Z. Chen, et al., J. Appl. Phys. 91, (2002) 8168.
  - 【32】 Y. Q. Wu, et al., J. Appl. Phys. 91, (2002) 8174.
  - 【33】 K. Raviprasada, et al., J. Appl. Phys. 83, (1998) 916.
  - 【34】 M. Jurczyk and W. E. Wallace, J. Magn. Magn. Mater. 59, (1986) L182.
  - 【35】 J. Fidler, et al., J. Appl. Phys. 70, (1991) 6456.
  - 【36】 J. Bernardi, et al., J. Appl. Phys. 76, (1994) 6241.
  - 【37】 S. Pandian, et al., J. Appl. Phys. 92, (2002) 6082.
  - 【38】 G. F. Zhou, et al., J. Less-Common Met. 166, (1990) 253.
  - 【39】 T. Maeda, et al., J. Appl. Phys. 80, (2002) 2147.
  - 【40】 Y. K. Takahashi, et al., J. Magn. Magn. Mater. 246, (2002) 259.
  - 【41】 Y. G. Ma, et al., Mater. Sci. Eng. B, 110, (2004) 190.
  - 【42】 N. Honda, et al., IEEE Trans Magn. 38, (2002) 2030.
  - 【43】 H. Lemke, et al., J. Magn. Magn. Mater. 148, (1995) 426.
  - 【44】 K. D. Durst and H. Kronmueller, J. Magn. Magn. Mater. 68, (1987) 63.

- 【45】 W. Rodewald and W. Fernengel, *IEEE Trans. Magn.* 24, (1988) 1638.
- 【46】 X. C. Kou, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 82, (1989) 327.
- 【47】 K. G. Knoch, et al., *IEEE Trans. Magn.* 26, (1990) 1951.
- 【48】 潘树明 等, *中国科学 A5*, (1991) 538。
- 【49】 A. Micski and B. Uhrenius, *J. Appl. Phys.* 75, (1994) 6265.
- 【50】 C. L. Platt, *J. Appl. Phys.* 91, (2002) 772.
- 【51】 A. Takeo, et al., *IEEE Trans Magn.* 36, (2000) 2378.
- 【52】 R. Victora, *The Physics of Magnetic Recording*, edited by M. Plumer, J. Van Ek, and D. Weller, Springer, New York, 2001.
- 【53】 T. Keitoku, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 235, (2001) 34.
- 【54】 N. Honda, K. Ouchi, and S. Iwasaki, *IEEE Trans. Magn.* 38, (2002) 1615.
- 【55】 M. Jurczyk and J. Lakubowicz, *J. Magn. Magn. Mater.* 185, (1998) 66.
- 【56】 D. Weller, et al., *IEEE Trans. Magn.* 36, (2000) 10.

## 第6章 NdFeB 薄膜的矫顽力机理及反磁化过程

分析 NdFeB 薄膜的矫顽力机理和反磁化过程可以帮助我们深入了解各种因素对薄膜磁性的影响作用,进而指导改善实验工作。但这是一项非常复杂的任务,矫顽力与薄膜的微结构是密切相关的,而微结构又依赖于薄膜的成分及制备过程。针对这些具体的情况,文献【1-8】中给出了许多不同的 NdFeB 磁体矫顽力模型。其中微磁学模型【4】利用硬磁的能量定义,由能量最小化出发得到矫顽力的理论表达式,其中包含了各种微观因素(晶粒取向,晶粒形貌,缺陷,及晶粒间相互作用等)以及环境温度对矫顽力的影响,并给出了具体的反磁化模式,与实验结果的复合性非常好。所以本章中也引用了微磁学模型对实验结果进行分析,进行了定性的讨论。由于本论文的研究目的是制备高密磁记录介质,所以最后主要对不同条件下获得的 15 nm 厚 NdFeB 薄膜的反磁化过程进行了详细的研究。

### 6.1 NdFeB 薄膜的矫顽力机理

对于没有相互作用的均匀磁化反转的理想 NdFeB 晶粒体系,微磁学理论给出了它矫顽力  $H_c$  的上限为【9】:

$$H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} + (N_{\perp} - N_{\parallel})M_s \quad (6-1)$$

这里  $N_{\perp}$  和  $N_{\parallel}$  表示的是磁化垂直和平行于椭球晶粒旋转轴方向上的退磁因子。由上式给出的 NdFeB 磁体的矫顽力通常是实验值的 3-4 倍,这是因为现实的晶粒体系比它要复杂的多。为此人们纳入更多的结构参数变量,发展出了两种更接近实验的矫顽力模型。其一是 Givord 等【2,10-14】提出的基于能量论据的唯象模型,另一个是 Kronmüller 等【4,15,16】提出的基于微磁学方程本征值的微磁学模型。两种模型都比较成功地解释了 NdFeB 磁体矫顽力的实验结果。

*唯象模型* 假设剩磁状态的磁体中已有反磁化核的存在,需要一个临界场去自发地扩大这个反磁化核,并考虑了热涨落对临界场的影响。根据唯象模型,矫顽力可以表示为(推导请参考文献【2】):

$$H_c = \alpha \frac{\gamma}{\mu_0 M_s v_a^{1/3}} - N_{eff} M_s - 2S_v \quad (6-2)$$

这里  $\gamma$  和  $v_a$  分别是畴壁能和热激发体积,  $\alpha$  是一个复杂的系数,  $N_{eff}$  是宏观有效退磁因子,描述的是整个磁体内晶粒的平均退磁因子。  $S_v$  是磁滞系数,激发体积  $v_a = k_B T / \mu_0 M_s S_v$ 。值得一提的是,  $\alpha$  和  $N_{eff}$  在这个模型里都是与温度无关的。上式第一项是形成矫顽力的起始能量壁垒;第二项是退磁场,它是有



利于反磁化核形成的；第三项是热激发能作用力，在 NdFeB 块体材料中它远小于前面两项，表明此种情况下热激发对反磁化核的形成几乎起不到作用，但当 NdFeB 材料的晶粒尺寸接近纳米尺度时，热激发能对晶粒的磁化反转有重要的影响，这在本论文中 Al 添加实验里表现的比较明显，将在下节里深入讨论。虽然唯象模型可以很好的解释许多实验结果，但它没能给出磁化反转过程的任何描述，所以它的应用并不是很广泛。在这里我们主要应用微磁学模型进行实验结果的讨论。

**微磁学模型** 是对产生磁化反转的外界条件（外场与温度）进行分析。模型使用的能量壁垒与硬磁性相的磁晶各项异性性能成比例，它假设反磁化核是由一缺陷区域内磁矩的均匀旋转而成。微磁学计算是从磁性晶粒体系的 Gibbs 自由能方程出发，对自发磁化的偏离引起的能量变化进行最小化处理。对于一个均匀磁化的椭球粒子，它的反磁化成核场可以由(6-1)式直接给出。但对于实际的永磁材料，还必须考虑硬磁性晶粒的表面，特别是晶粒的边界和晶界相，因为这些区域磁晶各项异性常数  $K_1$  被减小。一般主要考虑两种边界情况，即为平行或垂直易轴和外场方向的晶粒边界。假设  $K_1$  是沿垂直于晶界方向  $z$  的函数，则  $M_s$  偏离  $c$  轴方向  $\varphi$  角时的能量微分方程为：

$$2A \frac{d^2\varphi}{dz^2} - \{K_1(z) - \mu_0 M_s (H_{ext} - H_d + 2\pi M_s)\} \varphi = 0 \quad (6-3)$$

上式中第一项是来自于交换作用能（ $A$  是交换常数）。 $H_d$  表示来自于晶粒表面和体内磁荷的杂散场，包括样品表面的退磁场。当沿平面带状缺陷区域（晶粒边界处等）垂直方向施加外场时， $2\pi M_s$  项表示缺陷区域内体磁荷的影响。

因为各向异性常数  $K_1(z)$  比  $J_s$  和  $A$  更容易受原子的无序结构和成分的影响，所以只需考虑晶粒边界内部  $K_1$  的扰动。方程(6-3)的解析解为

$$K_1(z) = K_1(\infty) - \frac{\Delta K}{ch^2(z/r_0)} \quad (6-4)$$

这里  $K_1(\infty) - \Delta K$  表示平面带状缺陷区域（宽度为  $2r_0$ ）中心处  $K_1$  的最小值。方程(6-4)代入(6-3)式后，可以得到类似薛定鄂方程似的式子。由方程(6-4)的最小本征值，计算得  $M_s$  偏离易轴时的成核场为

$$H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \alpha_K - N_{eff} M_s \quad (6-5)$$

这里微结构参数  $\alpha_K$  和  $N_{eff}$  表示的是由于恶化的晶粒边界和局域退磁场导致成核场  $H_n$  的减小。由方程(6-3)的最小本征值出发，可以得到



$$\alpha_K = 1 - \frac{1}{4\pi} \frac{\delta_B^2}{r_0^2} \left( \sqrt{1 + \frac{4\Delta K r_0^2}{A}} - 1 \right)^2 \quad (6-6)$$

$$N_{eff} M_s = H_d + 2\pi M_s,$$

对于理想的磁性材料，畴壁宽度为

$$\delta_B = \pi \sqrt{A/K_1} \quad (6-7)$$

在这里如果易轴和外场的方向垂直于晶粒的边界，就必须考虑  $2\pi M_s$  项。当外场与易轴间存在夹角  $\varphi_0$  时，必须对方程(6-5)进行修正，可以把它改写为

$$H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \alpha_K \alpha_\varphi^{eff} - N_{eff} M_s \quad (6-8)$$

上式中微结构系数  $\alpha_\varphi^{eff}$  描述的是晶粒的取向程度，且敏感于各向异性常数的高阶项，对于各向同性的磁体，有  $\alpha_\varphi^{eff} = 0.5$ 。不同于唯象模型，这里  $\alpha_K$  和  $\alpha_\varphi^{eff}$  是依赖于温度的。这个表达式的第一项是成核场  $H_n$ ，它由  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的内禀参数决定。第二项是晶粒所受的退磁场，它包括晶粒的自退磁场（晶粒角落和边缘产生的退磁场）和晶粒间的静磁作用（或杂散场）。在微磁学模型里， $\alpha_\varphi^{eff}$  和  $N_{eff}$  具有很明显的物理意义。前者关联于易首先发生磁化反转的晶粒，后者则给出这些晶粒表面上反磁化核形成的具体位置。

理论模拟已经表明由成核场机制 (nucleation) 和畴壁钉扎机制 (pinning) 控制的矫顽力会导致非常不同的微结构参数。对于成核场控制的矫顽力，独立晶粒的微磁学参数为：

$$\alpha_\varphi^{eff} = \frac{1}{\cos \varphi} \frac{1}{(1 + \tan^{2/3} \varphi)^{2/3}} \left[ 1 + \frac{2K_2}{K_1} \frac{\tan^{2/3} \varphi}{1 + \tan^{2/3} \varphi} \right] \quad (6-9)$$

上式中  $\varphi$  是外场与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒 c 轴负方向间的夹角。

$$\alpha_K^{nucl} = 1 - \frac{1}{4\pi^2} \frac{\delta_B^2}{r_0^2} \left\{ -1 + \left[ 1 + \frac{4\Delta K r_0^2}{A} \right]^{1/2} \right\}^2 \quad (6-10)$$

上式中  $\delta_B$ ,  $\Delta K$ ,  $A$  和  $r_0$  分别是畴壁宽度，各向异性常数  $K_1$  的减小量，交换常数和平面型非均匀区域  $2r_0$  的半宽度。理论计算结果表明，当成核场控制矫顽力时有  $\alpha_K > 0.3$ ，可以用 (6-9) 式来计算  $\alpha_\varphi^{eff}$ ，并且考虑了磁性晶粒间的交换耦合作用。

对于反磁化由畴壁钉扎控制的磁体，它的微磁学参数为：

$$\alpha_K^{eff} = \alpha_K^{pin} = \frac{1}{\cos \varphi} \quad (6-11)$$

$$\alpha_K = \alpha_K^{pin} \quad (6-12)$$

上式中的  $\alpha_K$  强烈依赖于钉扎中心的类型。对于畴壁钉扎控制的矫顽力，理论计算有  $\alpha_K \leq 0.3$ 。由于 (6-8) 式计算的是最小矫顽力，所以对于磁各向异性的磁体有  $\alpha_K^{eff} = 1$ 。从这里可以知道微磁学模型是假设：反磁化核形成或畴壁钉扎被释之后，畴壁将快速移动，很快完成整个磁性体的反磁化过程，也就是说粒子体系的矫顽力由体系中矫顽力最小的晶粒或缺陷决定。显然这是一个比较理想的假设条件，因为真实的磁体由于晶粒的取向会导致成核场或钉扎效应的涨落，所以应用 (6-8) 式前必须对  $\alpha_K^{eff}$  进行积分处理。

由上微磁学模型把不同的磁化反转过程反映在  $\alpha_K$  的数值大小上，所以由根据微磁学理论计算获得的系数和拟合实验结果得到的系数进行比较，就可以知道控制磁性体矫顽力的机制。Kou 等【17】通过测量烧结 PrFeB 磁体的  $H_c(T)/M_s(T) \sim 2K_1/\mu_0 M_s(T)$  曲线，在不同晶粒互作用的情形下均获得  $\alpha_K > 0.3$ ，表明了烧结 NdFeB 块体的矫顽力是由成核场控制的。在 NdFeB 薄膜的研究中，也有大量文献应用 (6-8) 式进行矫顽力机制的分析，并都很好的解释了实验结果【18-21】。

在第4章中在 Ta, Mo, Al, W 衬底材料上制备了不同厚度的 NdFeB 薄膜，SEM 图像观察及 AFM 测量结果都表明它们晶粒平均尺寸  $\langle D \rangle$  均大于 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相单畴临界直径 200 nm，沉积态的薄膜晶粒内应形成多畴结构，晶粒磁化或反磁化的过程都应以畴壁移动来实现。这符合 (6-8) 式的假设前提条件，所以我们可以用微磁学结果来讨论矫顽力的机理。

综合第4章的实验结果，我们发现不同溅射温度和厚度下 NdFeB 薄膜的矫顽力  $H_c$  表现出了以下变化趋势：

A. 矫顽力  $H_c$  基本上随磁性层的溅射温度  $T_s$  而增大。这在 Ta, Mo 或 W 衬底上表现的很明显。提升溅射温度可以增加 NdFeB 薄膜的硬磁性晶化动力，减小薄膜中弱磁性相的比例，进而提高了薄膜的磁各向异性常数  $K_1$  及其分布  $\alpha_K$ ，根据 (6-3) 式  $H_c$  应表现为逐渐增大。而在 Al 衬底上，由于 Al 原子的扩散稀释作用随溅射温度增强，部分抵消了硬磁晶化程度提高对  $K_1$  及  $\alpha_K$  的正作用，在 420 °C 之后稀释负作用变得更加主要，结果致使  $H_c$  随  $T_s$  逐渐减小（见图 4.3.6）。另外，随溅射温度的升高，NdFeB 薄膜的平均晶粒尺寸也在不断增大（见图 4.1.3、图 4.2.3 和图 4.4.3）。我们知道磁性晶粒越大，它对邻位晶粒产生的杂散场也越大，表现在 (6-8) 式中为  $N_{eff}$  的增加，所以它也会导致矫顽力的降低。从这一点可以很好解释 Mo 衬底上 420 至 520 °C 间 100

nm 厚 NdFeB 薄膜比 300 nm 时具有更高矫顽力, 而二者的晶相结构完全相同 (见图 4.2.6 和图 4.2.10)。退磁场对矫顽力的作用在 Cu 添加实验中表现的尤为明显, 但在这里却没有反映出这种趋势。这说明与晶粒尺寸 (影响  $N_{eff}$ ) 相比, 溅射温度 (影响  $K_f$  和  $\alpha_K$ ) 对薄膜矫顽力的作用更大。Hannemann 等【21】发现当 NdFeB 薄膜的结晶非常完善时, 薄膜的矫顽力主要由  $N_{eff}$  控制。

B. 垂直取向 NdFeB 薄膜的矫顽力要小于无织构 NdFeB 薄膜的矫顽力。这在 W 或 Mo 衬底上表现地比较明显 (见图 4.2.10 和图 4.4.7)。NdFeB 薄膜矫顽力反比于织构的现象在其它研究组中也有发现【18,22,23】。他们认为这是由于: 垂直织构化的薄膜, 磁化过程主要为畴壁的自由移动, 当反磁化核形成后, 在外场的作用下整个磁性层会很快被反磁化, 所以矫顽力比较小; 而对于各向同性的薄膜, 畴壁很容易被钉扎在团簇内取向不同的晶粒边界处, 因而增加了矫顽力。根据他们的讨论结果, 织构化 NdFeB 薄膜的矫顽力是由成核场控制的, 而各向同性 NdFeB 薄膜的矫顽力是由畴壁钉扎决定的。本论文里不同衬底上的 NdFeB 薄膜应该具有类似的结构与反磁化过程的关系。但各向同性薄膜除了受畴壁钉扎作用之外, 我们认为晶粒间相互作用随织构变化对矫顽力的影响也比较大。由于 NdFeB 薄膜的晶粒尺寸都大于它的临界单畴直径, 晶粒间交换耦合作用对矫顽力的影响不大, 而应主要表现为静磁作用。Kromüller【24】指出晶粒间的静磁作用已经被包含在  $-N_{eff}M_s$  项中。对于晶粒平行取向的薄膜,  $M_s$  应该等于晶粒的饱和磁化强度, 而当晶粒非平行取向时, 应该表示为  $M_s \cos \bar{\theta}$  ( $\bar{\theta}$  是晶粒的平均偏离角度)。对于完全无规取向的薄膜, 剩磁状态时有  $0.5M_s$ 。Fidler【25】估算出由于静磁作用理想平行取向晶粒体系的矫顽力与单个独立粒子相比要减小 20%。根据这种思想, Gao 等【26】提出 NdFeB 磁体矫顽力  $H_c$  与晶粒 c 轴分布角度  $\sigma$  间近似存在线性关系  $\eta$ ,

$$\eta(\sigma) = \frac{H_c(\sigma)}{H_c(0)} = 1 + \frac{0.125}{3.05} \sigma = 1 + 0.041\sigma \quad (6-13)$$

上式中  $H_c(0)$  为理想平行取向时晶粒体系的矫顽力。对在 Mo 或 W 衬底上各向同性的 NdFeB 薄膜, 有效磁化强度减小了约 50%, 根据 (6-3) 式静磁作用对矫顽力的减小作用要降低约 50%。但对于 NdFeB 颗粒薄膜, 由于很难给出确切的退磁因子, 所以无法具体量化静磁作用对矫顽力的影响, 如果考虑  $N_{eff} = 0 \sim 4\pi$ ,  $M_s = 750 \text{ emu/cm}^3$ , 则由于晶粒的无规取向, 矫顽力的增加值  $\Delta H_c'$  在  $0 \sim 4710 \text{ kOe}$ 。由图 4.2.10 和图 4.4.7 给出薄膜由垂直取向转变为无规取向后矫顽力的变化  $\Delta H_c \approx 6 \text{ kOe}$ ,  $\Delta H_c > \Delta H_c'$ , 说明了 NdFeB 薄膜由织构化转变为各向同性后矫顽力的增加是由静磁减小和畴壁钉扎共同作用的结果。

C. 织构化 NdFeB 的 c 轴取向程度越高矫顽力  $H_c$  也越大。这在 Ta, Al 或 W 衬底上改变磁性层厚度时表现的很明显 (见图 4.1.9, 图 4.3.10 和图 4.4.25), 其中前两者 c 轴取向沿膜厚提高, 因而  $H_c$  随膜厚增加; W 衬底上磁性层在

30—50 nm 间 c 轴取向程度最高, 所以此厚度内  $H_c$  有最大值。Aylesworth 等【18】也有类似发现。在上面我们已经认为织构化 NdFeB 薄膜的反磁化过程是由成核场决定的, 所以可以应用 (6-9) 式进行讨论。在图 6.1.1 中给出了  $\alpha_\phi^{eff}$  与  $\phi$  的关系曲线。其中  $K_1/K_2=0.166$ 【4】。可以看出在  $\phi = 40^\circ$  附近,  $\alpha_\phi^{eff}$

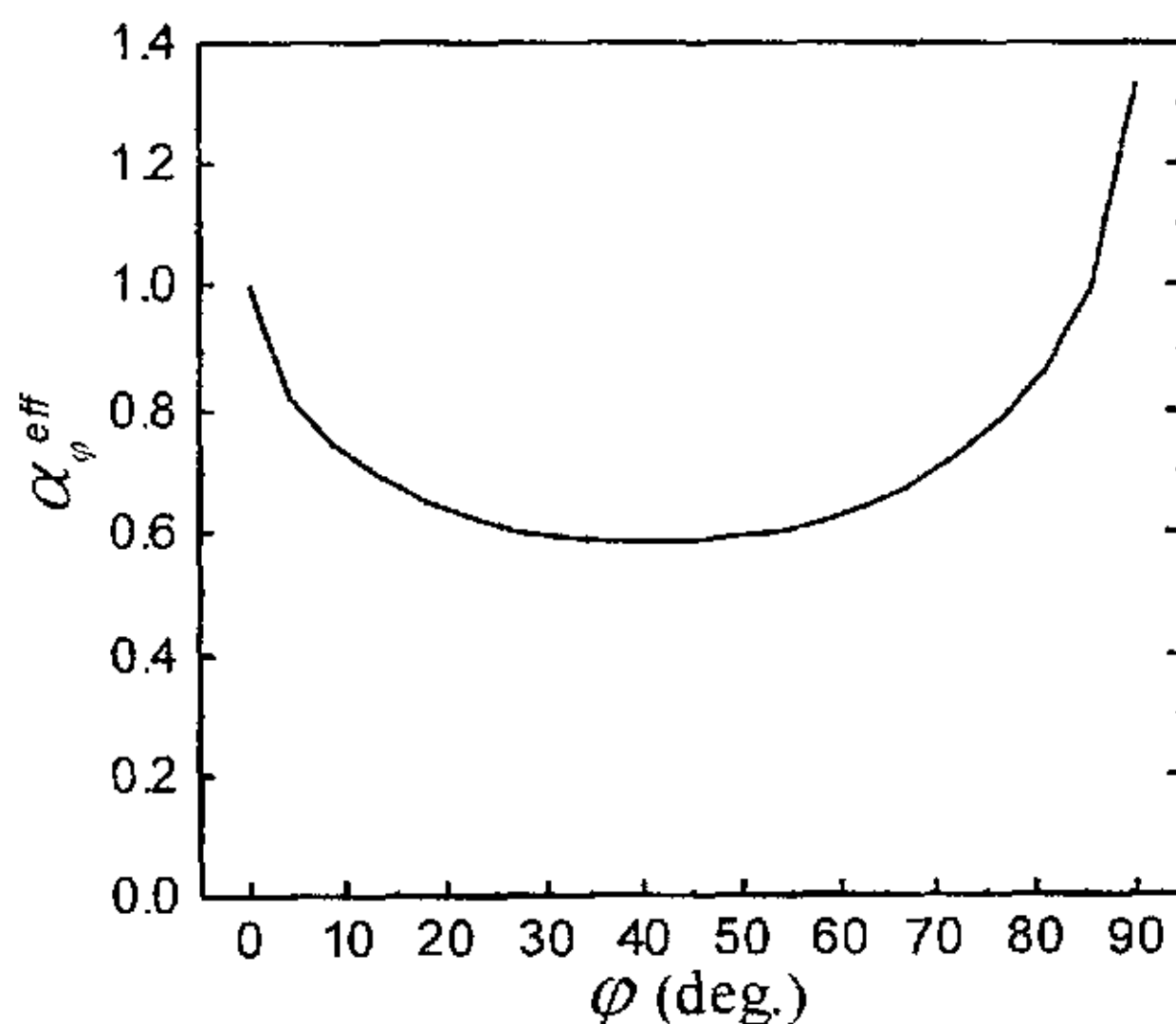


图 6.1.1  $\alpha_\phi^{eff}$  随  $\phi$  的变化关系曲线

有最小值。从而根据 (6-8) 式可以知道, 对于织构化的 NdFeB 薄膜若它的 c 轴分布  $\sigma < 40^\circ$ , 减小  $\sigma$  可以增加薄膜的矫顽力; 对于  $\sigma > 40^\circ$  (c 轴无规取向) 的薄膜, 矫顽力会随着  $\sigma$  的增加而增大。因而在 W 衬底上当磁性层沿膜厚逐渐由 (001) 织构转变为 (105) 织构时,  $H_c$  也逐渐降低。不过对于在 Ta 或 Al 衬底上薄膜的  $H_c$  随膜厚增加, 除了 c 轴分布减小的贡献外, 还需考虑到起始层对反磁化核形成的影响。起始层在磁性上表现为软磁, 它的各向异性能  $K$  和  $\alpha_K$  都非常低, 致使反磁化核在很小的外场下就容易形成, 这会大大降低整个磁性层的矫顽力, 但它的影响会随着膜厚的增加而逐渐消弱。

以上我们运用微磁学方程对第 4 章中的实验结果进行了定性的讨论, 分析了各种结构因素对 NdFeB 薄膜矫顽力和反磁化过程的影响。我们认为: 垂直织构化 NdFeB 薄膜的矫顽力是由成核场控制的, 而各向同性的 NdFeB 薄膜的矫顽力是由畴壁钉扎控制的。讨论结果表明要增加薄膜的矫顽力, 必须尽量减小晶粒的 c 轴分布 (增加  $\alpha_\phi^{eff}$ ), 均匀细化晶粒 (提高  $\alpha_K$ , 减小  $N_{eff}$ ) 和有效控制起始层的厚度 (提高  $K_1$  和  $\alpha_K$ )。

## 6.2 NdFeB 薄膜的反磁化过程

第 6 章的实验结果表明, 磁性层厚度降到 50 nm 以下后, 不同条件下制备的 NdFeB 薄膜的平均晶粒尺寸都在它的单畴临界直径 (200 nm) 之下。这种单畴晶粒体系的反磁化过程与晶粒间的相互作用强度是紧密相关的。对于弱耦合或无交换作用的晶粒体系, 例如颗粒薄膜【27-30】, 反磁化过程将以晶粒磁矩转动的方式进行, 而对于强耦合的晶粒体系, 例如磁光记录介质



【31-34】，不同取向的晶粒因交换作用而同向排列，形成磁畴结构，所以反磁化过程是以畴壁位移实现的。因而对于单畴晶粒体系薄膜，准确测量晶粒间的相互作用强度对研究它的反磁化过程是非常有用的。在水平记录介质的研究中，人们通常用  $\delta M$  曲线（或 Henker 曲线）来表征晶粒间的相互作用【35-38】。如果在垂直记录介质中继续使用这种方法，首先必须对垂直方向的退磁场作出正确修正。对于连续的垂直取向薄膜来说，理论上垂直方向上退磁因子  $N_d = 4\pi$ (Gauss Units)。但在这里如果用  $4\pi$  来修正 NdFeB 薄膜，绝大多数情况下获得是扭曲的磁滞回线。很多研究表明，薄膜的有效退磁因子  $N_d^{eff}$  要受它的纳米结构以及相分布的影响【39-42】。事实上，理论计算  $N_d$  时所假设的磁化一致转动在多晶体薄膜中常常是不被满足的。为了解决这个问题，文献中报道了很多种修正退磁的方法。其中采用最广泛也是最简便的就是计算无退磁修正时矫顽力处回线的斜率【43】，公式即为：

$$\left[ \frac{dM}{dH_{app}} \right]_{H_c} \approx \frac{1}{N_d^{eff}} \quad (6-14)$$

上式中  $H_{app}$  为外场，可以知道  $N_d^{eff}$  与第五章中定义的回线斜率  $\alpha$  的乘积为  $4\pi$ ，从而  $N_d^{eff}$  也表示了晶粒间的相互作用强度。使用 (6-14) 式是假设矫顽力处磁导率  $\mu = \infty$ 。这种假设可能会对薄膜的磁能积造成过高估计。

在接下来的内容里，我们首先研究了第4章中原位 (*in-situ*) 溅射和后热处理 (*ex-situ*) 两种不同硬磁晶化手段下获得的  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm) 薄膜的反磁化过程。它们的 AFM 图像在图 4.4.41 中给出。应用 (6-9) 式，我们对原位获得的薄膜进行了退磁场修正，修正因子  $N_d^{eff} = 6.7$ 。图 6.2.1 给出了原位溅射的和 600 °C 后热处理的  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm) 薄膜的  $\delta M$  曲线。其中

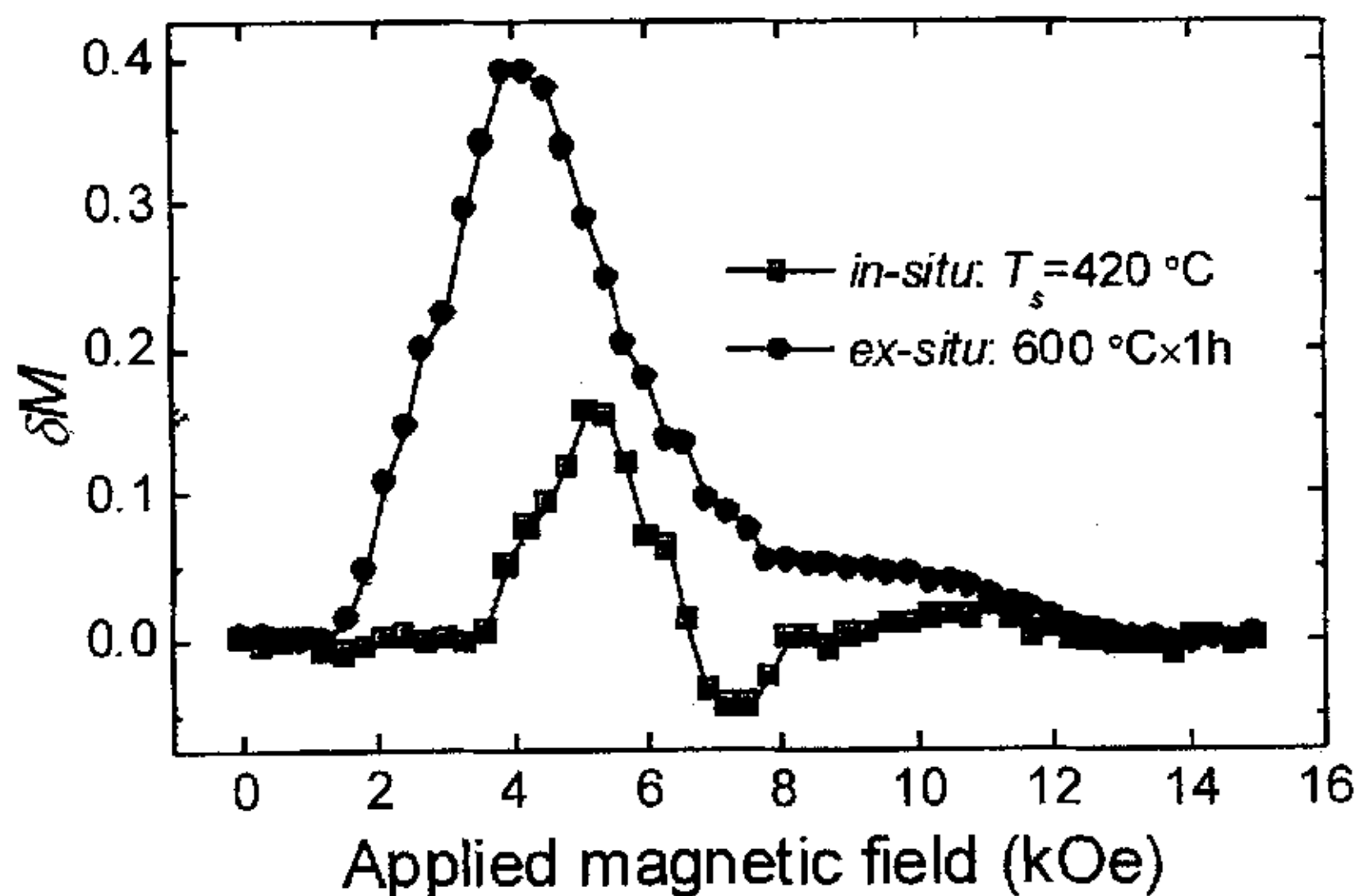


图6.2.1 原位(*in-situ*)溅射的 $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm) 薄膜和600 °C后热处理(*ex-situ*)的 $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm) 薄膜的  $\delta M$  曲线

热处理样品是各向同性的 (XRD 见图 4.4.40), 所以测量的是膜面内方向的结果。可以看出两薄膜的  $\delta M$  曲线都表现出了正向峰, 而且热处理样品的峰值要明显强于原位溅射的样品, 这说明两种情况下制备的 NdFeB 薄膜里晶粒间均以交换耦合作用为主, 而且热处理后晶粒间的耦合作用非常强烈。从它们的 AFM 图片上可以看出, 原位溅射的晶粒在 80-100 nm 之间, 热处理薄膜的晶粒位于 40-50 nm 之间。所以, 相对于原位溅射的样品, 热处理样品内应更容易形成磁畴结构。

对于磁性体反磁化过程的研究, 常用的技术手段有【44-46】: 分析畴壁结构, 分析矫顽力与最大外场关系, 分析矫顽力与测量角度的关系, 分析矫顽力与温度的关系, 分析矫顽力与外场和取向间夹角的关系, 测量转动磁滞损失, 分析初始磁化曲线, 测量磁化反转体积 (或热激发体积), 等等。在这里我们使用矫顽力与测量角度关系来分析 NdFeB 薄膜的反磁化过程, 在 15 nm NdFeB 薄膜的反磁化研究中还应用了初始磁化曲线和磁化反转体积。图 6.2.1 给出了原位溅射的和 600 °C 后热处理的  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm) 薄膜的矫顽力  $H_c$  与测量角度  $\theta$  的关系。图中纵坐标表示的是不同角度下  $H_c(\theta)$  与  $\theta=0$  时矫顽力  $H_c(0)$  的比值。作为参考, 图中还给出了相应的反磁化过程为 S-W 模型和畴壁移动模型 (wall motion or domain wall pinning) 时的曲线【47】。从图中可以看出, 60°之前热处理样品的  $H_c(\theta)/H_c(0)$  比值表现出与畴壁移动模型相同的变化趋势, 这说明它的反磁化过程主要是以畴壁位移的方式进行的。60°后矫顽力迅速减小, Gau 等【48】认为这是由于磁化反转模型从畴壁钉扎转化为成核场机制的结果。但是很多文献认为这是退磁场增大的结果【47,49,50】, 我们也倾向于这种解释, 这也被 Wiesen 等【51】通过矢量

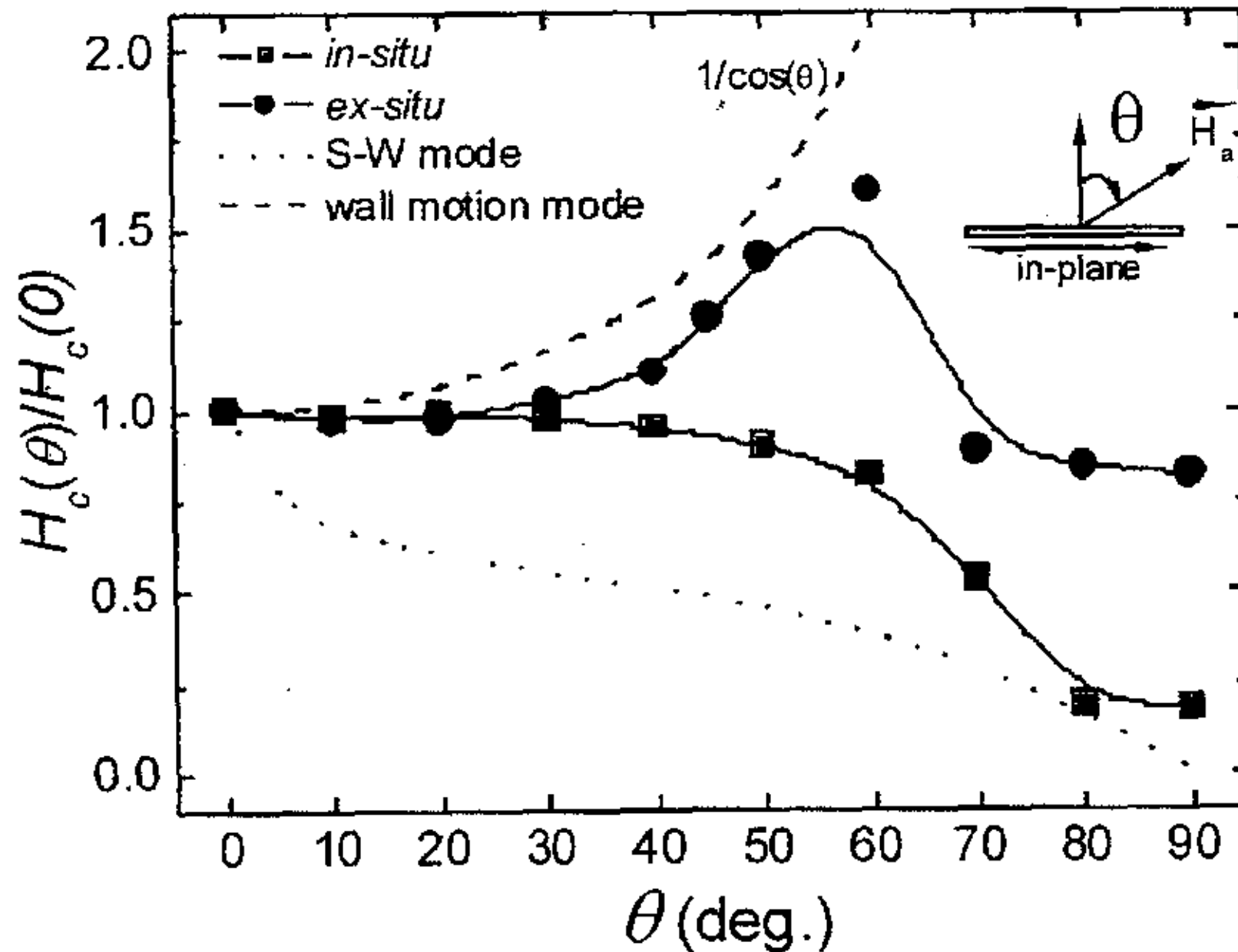


图6.2.2 原位(*in-situ*)溅射的 $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm) 薄膜和600°C后热处理(*ex-situ*)的 $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm) 薄膜的矫顽力 $H_c$ 与测量角度  $\theta$  的关系。图中还给出了S-W模型和Wall motion模型作为参考。

Preisach 模型模拟所证实。而对于原位溅射的 NdFeB 薄膜,  $H_c(\theta)/H_c(0)$  比值变化位于 S-W 模型和畴壁移动模型之间, 说明它的反磁化过程既不表现为畴壁位移, 也不是由晶粒磁矩整体一致转动决定的, 而表现出了非一致的反磁化过程【52-54】。造成这种反磁化过程的原因可能是: ① 晶粒间的交换耦合作用不够强, 没能形成磁畴结构; ② 晶粒易轴取向和尺寸存在分布, 而且形状也不是很均匀, 致使存在一定的晶粒旋转场分布; ③ 由于多晶粒子体系磁矩的不一致反转, 晶粒间的静磁作用会存在方向性, 即随着  $\theta$  角增大晶粒间磁偶极作用降低。Kubo 等【55】使用扇型模型 (fanning mode) 很好的解释了 Ba 铁氧体颗粒膜中类似的  $H_c(\theta)$  曲线, 并强调静磁作用对这种反磁化过程起关键作用。虽然我们不能用扇型模型来解释原位溅射的实验结果 (因为 NdFeB 薄膜的晶粒是片状单层分布的), 但是我们可以更清楚地知道磁性晶粒间互退磁作用对它们反磁化过程有重要的影响。

在 5.2 节的元素添加实验里, 我们获得了很多有意义的实验结果, 现在就其中有代表性的进行薄膜反磁化过程的研究。图 6.2.3 中分别显示了退磁场修正后  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2}\text{B}_{12.0}$ ,  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.7}\text{B}_{12.0}\text{Zr}_{5.5}$ ,  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{70.4}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.8}$ ,  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$  (15 nm) 薄膜垂直方向上初始磁化曲线和磁滞回线。从使用的有效退磁因子  $N_d^{eff}$  来看, 各薄膜中磁性晶粒之间都存在有不同强度的交换耦合作用。其中以  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{70.4}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.8}$  薄膜中晶粒间的交换作用最强, 这可能是由于添加 Cu 原子后晶粒尺寸大幅增大和晶粒堆积密度提高的缘故 (见图 5.2.8 中的 SEM 图像)。由图可见,  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.7}\text{B}_{12.0}\text{Zr}_{5.5}$  薄膜的初始磁化强度随外场近线性增加, 说明了晶粒以磁矩转动方式进行磁化;  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2}\text{B}_{12.0}$  和  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{70.4}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.8}$  薄膜的初始磁化强度在外场增加到一定值时才开始迅速增加, 并很快接近饱和, 这种变化很类似于畴壁钉扎时的情况【56】;  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$  薄膜起始磁化曲线变化位于前两者之间, 很可能说明两种磁矩转动和畴壁位移都存在。但是对于单畴粒子体系, 如果晶粒间耦合作用很弱且彼此平行排列, 外场必须在大于晶粒的各向异性场之后才能反转晶粒磁矩, 结果也会表现出畴壁钉扎时的初始磁化曲线特征。所以对于单畴取向粒子体系, 单纯从起始磁化曲线的形状上是不能对薄膜的磁化或反磁化过程作出定论的。图 6.2.4 中分别给出了  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2}\text{B}_{12.0}$ ,  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.7}\text{B}_{12.0}\text{Zr}_{5.5}$ ,  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{70.4}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.8}$ ,  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$  (15 nm) 薄膜的矫顽力  $H_c$  与测量角度  $\theta$  的关系。其纵坐标表示方法与图 6.2.2 相同。从图中可以看出, 所有薄膜的  $H_c(\theta)$  曲线都不符合一致转动的 S-W 模型或  $1/\cos(\theta)$  的畴壁位移模型, 说明薄膜的反磁化过程并不是单一的。在  $\theta < 50^\circ$  时  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{70.4}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.8}$  薄膜的矫顽力曲线表现出与  $1/\cos(\theta)$  相同的变化趋势, 结合它的初始磁化曲线形状, 可以认为它的反磁化过程主要以畴壁位移的方式进行, 畴壁很可能在晶粒边界处被钉扎。这种反磁化过程应该是 Cu 添加后薄膜晶粒过分长大和晶粒间交换耦合作用增强的结果。 $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.7}\text{B}_{12.0}\text{Zr}_{5.5}$  和  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$  薄膜的  $H_c(\theta)$  曲线比较接近磁化一致转动模型。而前者初始磁化曲线表现出了明显的磁矩转动式磁化过程, 所以可以相信  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.7}\text{B}_{12.0}\text{Zr}_{5.5}$  薄膜中大部

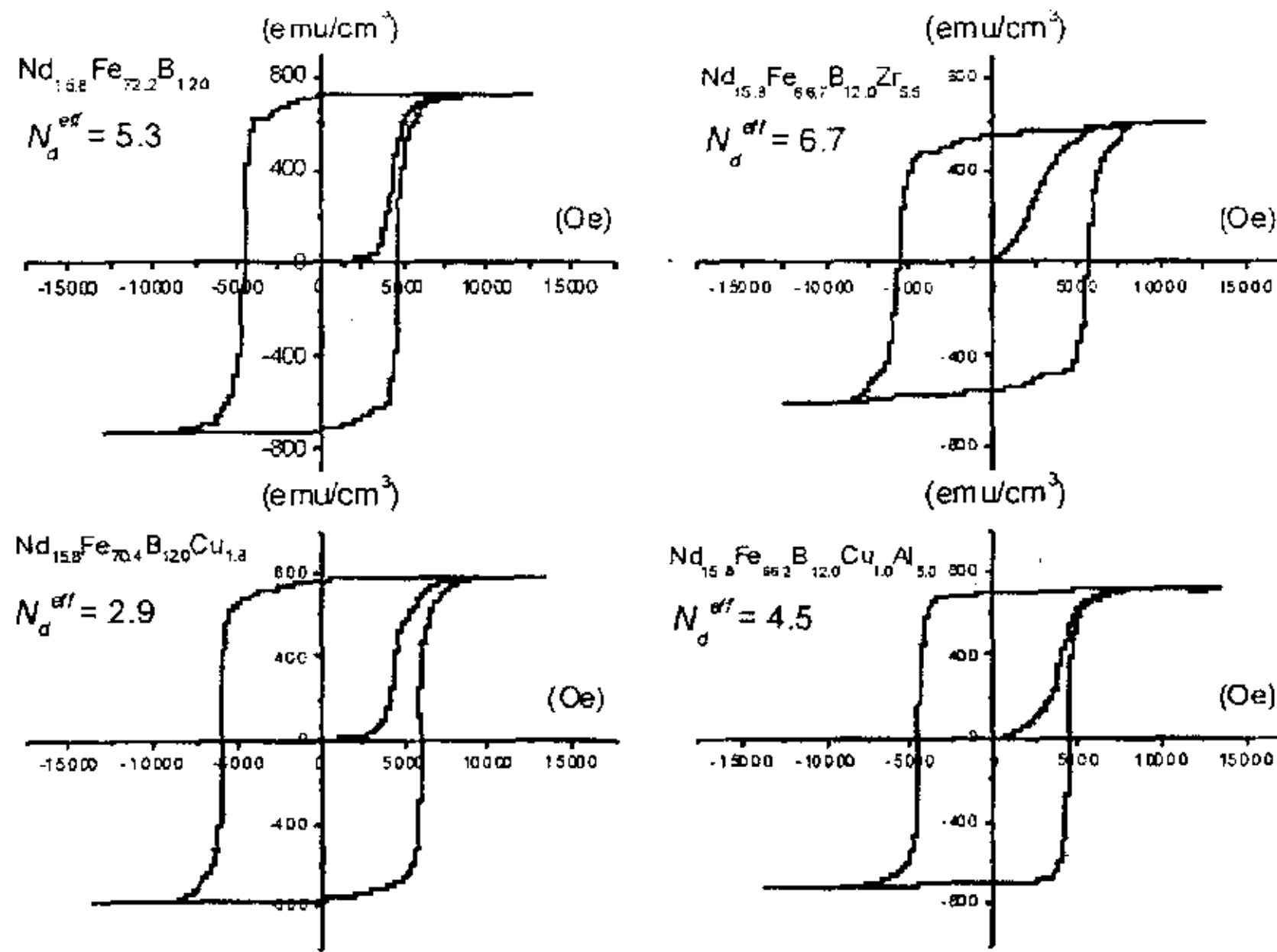


图6.2.3 退磁场修正后Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2</sub>B<sub>12.0</sub>, Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.7</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>5.5</sub>, Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>70.4</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.8</sub>, Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>65.4</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub> (15 nm) 薄膜垂直方向初始磁化曲线和磁滞回线。图中给出了各薄膜的修正因子 $N_{d}^{eff}$ 。

分晶粒的磁矩是一致转动反转磁化的，而剩余晶粒可能是以非一致方式反转磁化。这应该与 Zr 添加后晶粒尺寸分布变大有关（参见 5.2.2 节）。Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub> 薄膜虽然比 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.7</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>5.5</sub> 薄膜具有更小且均匀的晶粒，但由于存在相对较强的晶粒耦合作用（从  $N_d^{eff}$  的相对大小判断），晶粒的反转会趋向于非一致的过程。但它的  $H_c(\theta)$  曲线在更个角度区间内表现出了与 S-W 模型一致的变化趋势，所以 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub> 薄膜晶粒整体具有

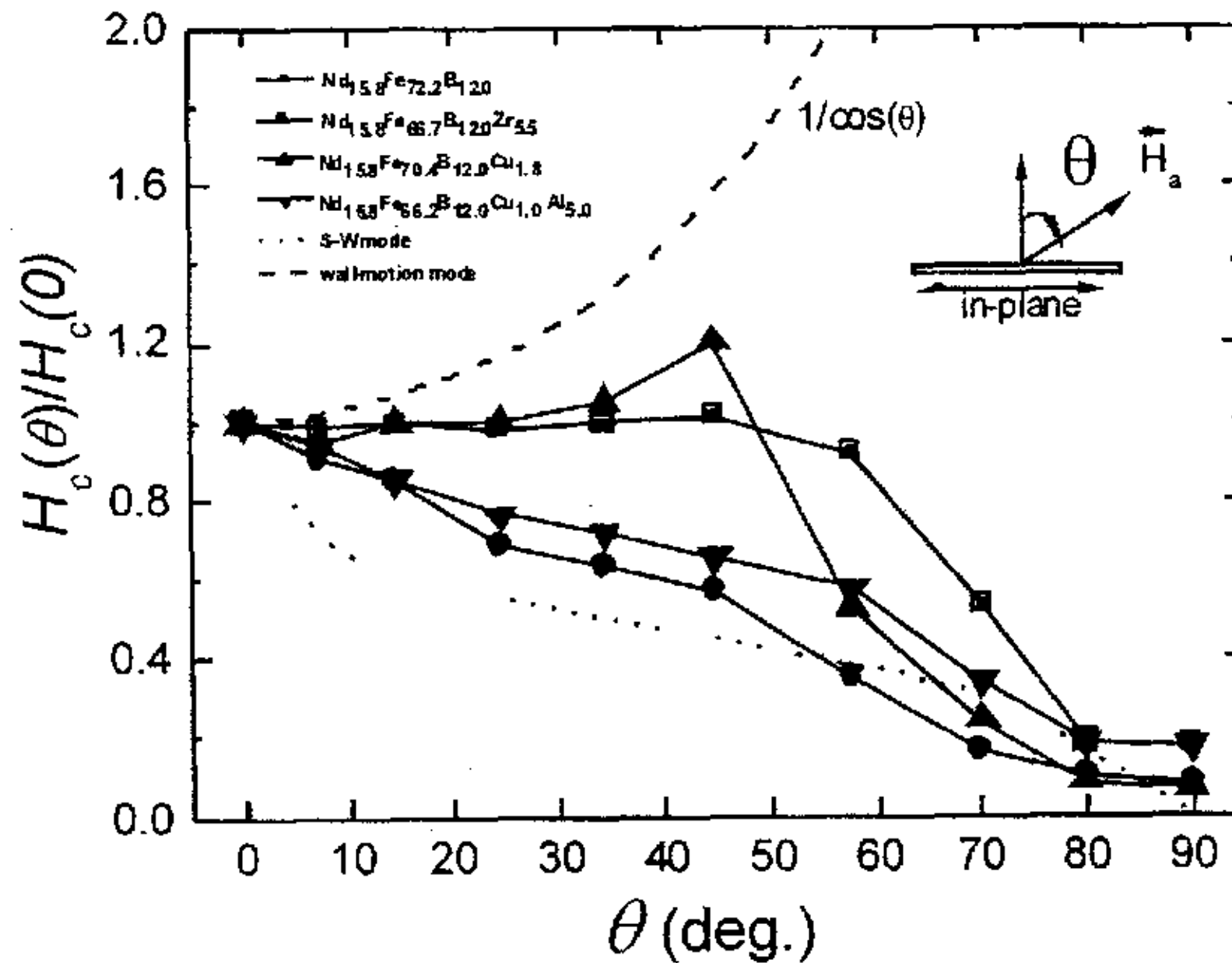


图6.2.4 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2</sub>B<sub>12.0</sub>, Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.7</sub>B<sub>12.0</sub>Zr<sub>5.5</sub>, Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>70.4</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.8</sub>, Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub> (15 nm) 薄膜矫顽力和测量角度  $\theta$  的关系。图中还给出了S-W模型和Wall motion模型作为参考



均匀的磁化反转过程，在局部区域由于 c 轴分布较大且存在有较弱的耦合作用而出现了晶粒的非一致磁化反转。Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>72.2</sub>B<sub>12.0</sub>(15 nm)薄膜的  $H_c(\theta)$  曲线与图 6.2.2 中原位溅射的 Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.7</sub>B<sub>5.0</sub>(50 nm)薄膜相似，所以也认为它的晶粒是非一致磁化反转的，而它初始磁化的困难可能是由于晶粒间的静磁作用相对较强的缘故。

由于 Al 添加后 NdFeB 薄膜表现出了直接作为垂直磁记录介质的潜力，所以有必要对它的反磁化过程进行更深入的研究。水平磁记录研究中已表明，晶粒尺寸和磁化反转体积（或热激发体积）对高密记录介质来说是非常重要的物理参量【57-59】。二者间关系不仅关联到介质的噪音程度和热稳定性，同时对薄膜的反磁化过程也有重要影响。反转体积 ( $V_s$ ) 和热激发体积 ( $V_a$ ) 有着不同的定义，测量方法也不同，但在同一条件它们给出的具体数值往往相等，所以实验上常把它们同等对待。反转体积定义的是磁化反转过程中磁矩旋转单元的体积，假如晶粒是无相互作用的单畴颗粒且一致转动反磁化， $V_s$  等于平均晶粒体积。热激发体积定义的是热扰动激发单元体积，它是依赖于外加磁场的（包括退磁场）。实验上可由测量磁粘滞系数和不可逆磁化率” (magnetic viscosity  $S$  and irreversible susceptibility  $\chi_{irr}$ ) 来获得【60-62】。但由于晶粒尺寸和各向异性性能的分布，在  $S$  和  $\chi_{irr}$  峰值处得到的  $V_a$  往往不能反映真实的晶粒尺寸【63】。对于垂直记录介质，在测量磁粘滞系数  $S$  时必须对瞬时变化的磁化强度进行退磁修正，工作非常繁琐，所以我们使用反转体积 ( $V_s$ ) 来描述晶粒的反磁化过程。

理论和实验上都已证明薄膜矫顽力的大小是与外场扫描速率间有关的，并有以下半经验的线性关系式(公式推导请参考文献【64】)：

$$H_c(t) = A + B \cdot \ln \left| \frac{dH}{dt} \right| \quad (6-15)$$

其中  $A$  为常数， $B$  为与反转体积  $V_s$  相关的常量：

$$B = \frac{k_B T}{M_s V_s} \quad (6-16)$$

于是通过测量  $H_c \sim \ln(|dH/dt|)$  的关系，然后进行线性拟合就可以得到反转体积  $V_s$  的数值。

图 6.2.5 给出了具有不同 Al 添加量的 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.2-2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>z</sub>(15 nm)薄膜垂直方向矫顽力  $H_c$  对磁场扫描速度  $\ln(|dH/dt|)$  的依赖关系，其中每个空心符号代表一个测量值，实线为利用方程 (6-15) 对实验数据进行线性拟合的结果。在测量过程中，为了能更准确得到薄膜的矫顽力，我们分别测量了正向和负向磁场下薄膜磁化强度为零时的磁场大小，对二者平均得到薄膜的矫顽力。磁场的扫描速度最快大约为 2500 Oe/s（每个矫顽力点的测量大约需要 30 秒钟），最慢大约为 20 Oe/s（每个矫顽力点的测量大约需要 1 小时），其间连续可调。由图可知，矫顽力随扫描速度  $\ln(|dH/dt|)$  表现出了近线性的变化，这说明了用方程 (6-15) 来分析 NdFeB 薄膜是有效地，另外也证实了热扰动

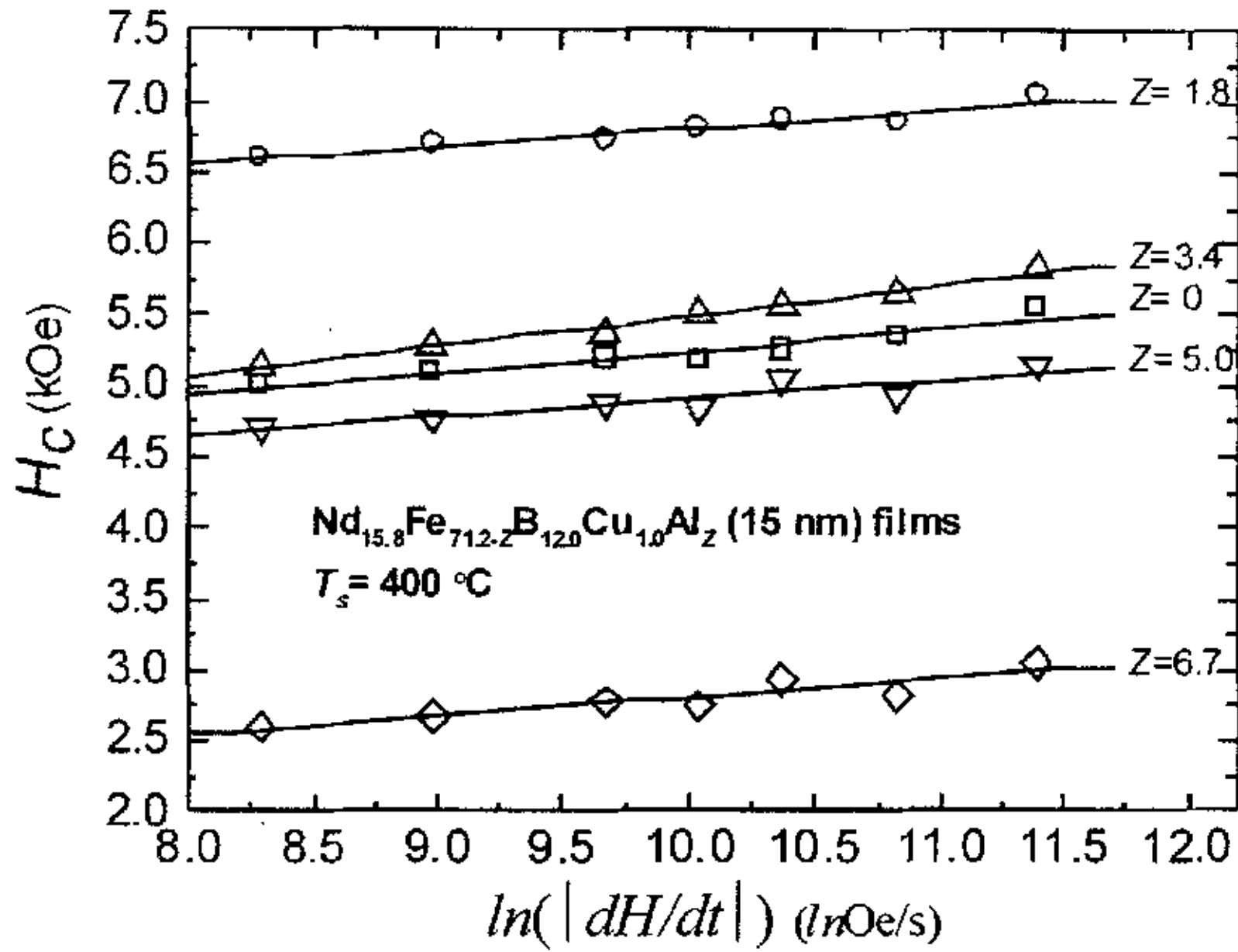


图6.2.5 具有不同Al添加量Z的Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.2-z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>z</sub> (15 nm) 薄膜垂直方向矫顽力H<sub>c</sub>对磁场扫描速度ln(|dH/dt|)的依赖关系

确实对薄膜的反磁化过程有着影响。通过拟合并用 (6-16) 式我们计算出了不同 Al 含量下 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>71.2-z</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>z</sub>(15 nm)薄膜的磁化反转体积  $V_s$ , 结果显示在图 6.2.6 中。作为比较, 上图中还给出了薄膜的平均晶粒体积  $V_g$ (假设晶粒为柱状结构, 且高度等于磁性层厚度, 表示在插图中)。由图可见, 反转体积  $V_s$  不随 Al 含量变化, 说明  $V_s$  是不受薄膜成分和微结构影响的。添加 Al 原子前, 薄膜晶粒体积是它反转体积的 10 倍多, Al 含量增加到 5.0 at.%后,  $V_g$  在数值上开始接近  $V_s$ 。从理论上来说【65】, 对于一个磁性上孤立的单畴粒子, 反转体积  $V_s$  就是晶粒的体积  $V_g$ ; 对于由畴壁位移控制的反磁化过程, 反转体积  $V_s$  就是畴壁在钉扎中心跳跃时所扫过的体积。在这里由于薄膜晶粒都是单畴结构, 从它们 SEM 照片上 (见图 5.2.12) 可以知道晶粒间都有一定的间距, 虽然回线斜率  $\alpha$  (见图 5.2.15) 表明晶粒间存在有一定的耦合作用, 但是不可能形成大面界磁畴结构的。所以在  $Z < 5.0$  at.%时  $V_g > V_s$ , 表明了晶粒的非一致反磁化过程, 其初始反磁化核很可能出现于晶粒边缘或缺陷处。物理上可以解释为: 热扰动能量  $K_B T$  为了反转整个晶粒的磁矩, 仅需克服晶粒的部分体积 (反转体积)。由此我们相信在每个晶粒的内部应该存在着一定的次结构 (subgrain structure) (表示在插图中)。关于这种单畴晶粒体系非一致反磁化的理论分析可以参考文献【66】。由于晶粒尺寸决定了介质的噪音程度, 这种非一致反磁化晶粒体系的噪音应该比较大的, 这也被实验多次证明【57,58,67】。当  $Z \geq 5.0$  at.%后  $V_g \approx V_s$ , 意味着每个晶粒都是一个单独的反磁化单元, 晶粒表现出了均匀转动的反磁化过程, 证实了上面 Nd<sub>15.8</sub>Fe<sub>66.2</sub>B<sub>12.0</sub>Cu<sub>1.0</sub>Al<sub>5.0</sub> 薄膜  $H_c(\theta)$  曲线的推论结果。这种反磁化方式对降低介质的噪音是非常有力的。

## 本节小结

通过对晶粒形貌、晶粒间相互作用、矫顽力  $H_c$  与测量角度  $\theta$  的关系曲线、起始磁化曲线、晶粒体积和反转体积的观察、测量和比较, 对不同条件下的 NdFeB 薄膜的反磁化过程进行了研究, 得到了下面的结论:

- A. 原位溅射的  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm) 薄膜是非均匀反磁化的, 而 600 °C 后热处理下  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$  (50 nm) 薄膜的反磁化过程是由畴壁位移控制的。两种情况下, 晶粒间的静磁作用对反磁化都有很重要的影响。
- B.  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2}\text{B}_{12.0}$  (15 nm) 薄膜是以磁矩的非一致反转方式进行反磁化的;  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{70.4}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.8}$  (15 nm) 薄膜的反磁化主要是由畴壁钉扎决定的;  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.7}\text{B}_{12.0}\text{Zr}_{5.5}$  (15 nm) 薄膜中大部分晶粒的磁矩是一致转动反磁化的, 剩余晶粒以非一致转动方式反转磁化;  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$  薄膜晶粒整体上具有一致转动的磁化反转过程, 在局部区域由于 c 轴分布和较强的耦合作用表现出非一致转动的反磁化过程。
- C. 随着 Al 含量的增多,  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{71.2-2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_x$  (15 nm) 薄膜逐渐从非一致转动的转化为一致转动的反磁化过程, 并大概在  $Z=5.0$  at.% 处分界。

## 参考文献

- 【1】 L. Neel, J. Phys. Rad. 12 (1951) 339.
- 【2】 D. Givord, et al., J. Magn. Magn. Mater. 67, (1987) L281.
- 【3】 S. Hirosawa, et al., J. Appl. Phys. 64, (1988) 5553.
- 【4】 H. Kromüller, et al., J. Magn. Magn. Mater. 69, (1987) 149.
- 【5】 J. M. Gonzalez, et al., J. Magn. Magn. Mater. 101, (1991) 397.
- 【6】 R. Remesh and K. Shrikrishna, J. Appl. Phys. 64, (1988) 6406.
- 【7】 S. Sakuma, et al., J. Magn. Magn. Mater. 84, (1990) 52.
- 【8】 R. Gao, et al., J. Magn. Magn. Mater. 95, (1991) 205.
- 【9】 W. F. Brown, J. Appl. Phys. 30, (1959) s62.
- 【10】 D. Givord, et al., IEEE Trans. Magn. 24, (1988) 1921.
- 【11】 D. Givord, et al., J. Magn. Magn. Mater. 72, (1988) 247.
- 【12】 D. Givord, et al., J. Magn. Magn. Mater. 104-107, (1992) 1126.
- 【13】 D. Givord, et al., J. Phys. (Paris) IV 2, (1992) 95.
- 【14】 D. Givord and M. F. Rossignal, Rare-Earth Iron Permanent Magnets, edited by J. M. Coey, Oxford: Clarendon, (1996) 218.
- 【15】 H. Kromüller, et al., J. Magn. Magn. Mater. 7, (1978) 341.
- 【16】 H. Kromüller, et al., Phys. Status Solidi B 144, (1987) 385.
- 【17】 X. C. Kou, et al., Phys. Rev. B. 50, (1994) 3849.
- 【18】 K. D. Ayslesworth, et al., J. Magn. Magn. Mater. 98, (1991) 65.
- 【19】 S. N. Piramanayagam, et al., J. Magn. Magn. Mater. 212, (1996) L12.
- 【20】 H. Jiang and M. J. O'shea, J. Appl. Phys. 87, (2000) 6131.

- 【21】 U. Hannemann, et al, Appl. Phys. Lett. 82, (2003) 3710.
- 【22】 S. Parhofer, et al., J. Magn. Magn. Mater. 163, (1996) 32.
- 【23】 D. J. Keavney, J. Appl. Phys. 81, (1997) 4441.
- 【24】 H. Kromüller, et al., J. Magn. Magn. Mater. 175, (1997) 177.
- 【25】 J. Fidler and T. Schrefl, J. Appl. Phys. 79, (1996) 5029.
- 【26】 R. W. Gao, et al., J. Magn. Magn. Mater. 224, (2001) 125.
- 【27】 D. E. Speliotis and W. Lynch, J. Appl. Phys. 69, (1991) 4496.
- 【28】 S. Thamm and U. Hesse, J. Magn. Magn. Mater. 154, (1996) 254.
- 【29】 G. Bottoni, et al., J. Appl. Phys. 85, (1999) 4729.
- 【30】 Y. Tateno, J. Magn. Magn. Mater. 231, (2001) 347.
- 【31】 K. Shono, et al., J. Appl. Phys. 63, (1988) 3639.
- 【32】 S. Hashimoto, et al., J. Appl. Phys. 67, (1990) 4429.
- 【33】 Z. G. Li and P. F. Carcia, J. Appl. Phys. 71, (1992) 842.
- 【34】 W. R. Eppler, et al, J. Appl. Phys. 75, (1994) 7093.
- 【35】 O. Henckel, Phys. Status Solidi 7, (1964) 919.
- 【36】 P. E. Kelly, et al., IEEE Trans. Magn. 25, (1989) 3881.
- 【37】 Y. Kato and M. Tsutsumi, IEEE Trans. Magn. 28, (1992) 2686.
- 【38】 M. Guo, et al, J. Appl. Phys. 73, (1993) 2027.
- 【39】 R. Skomski and J. M. F. Coey, permanent magnetism, Insitute of Physics, Bristol, 1999.
- 【40】 R. Skomski, et al, J. Appl. Phys. 87, (2000) 6334.
- 【41】 G. N. Kazazei, et al., Sov. Phys. Solid State 34, (1992) 305.
- 【42】 L. Castaldi, et al., J. Appl. Phys. 93, (2003) 9165.
- 【43】 C. D. Mee and E. D. Daniel, Magnetic Recording Technology, McGraw-Hill, New York, (1996) 99.
- 【44】 J. F. Herbst, Rev. Mod. Phys. 63, (1991) 819.
- 【45】 E. Burzo, Rep. Prog. Phys. 61, (1998) 1099.
- 【46】 S. B. Choe and S. C. shin, Phys. Rev. Lett. 86, (2001) 532.
- 【47】 C. Byun, et al., IEEE Trans. Magn. 212, (1986) 1155.
- 【48】 J. S. Gau and C. F. Bruckner, J. Appl. Phys. 57, (1985) 3988.
- 【49】 R. D. Fisher and M. R. Khan, et al., IEEE Trans. Magn. 26, (1990) 1626.
- 【50】 P. L. Lu and S. H. Charap, IEEE Trans. Magn. 28, (1992) 986.
- 【51】 K. C. Wiesen and S. H. Charap, J. Appl. Phys. 67, (1990) 5367.
- 【52】 Y. S. Chen and M. H. Kryder, IEEE Trans. Magn. 34, (1998) 729.
- 【53】 T. Suzuki, N. Honda, and K. Ouchi, J. Appl. Phys. 85 (1999) 4301.
- 【54】 S. K. Jeong, et al., IEEE Trans. Magn. 37, (2001) 1309.
- 【55】 O. Kubo, et al., IEEE Trans. Magn. 23, (1987) 3140.
- 【56】 周寿增, 董清飞, 超强永磁体—稀土铁系永磁材料, 冶金工业出版社, 1999。
- 【57】 M. P. Sharrock, IEEE Trans. Magn. 26, (1990) 193.

- 【58】 P. I. Mayo, et al., *J. Appl. Phys.* 69, (1991) 4733.
- 【59】 S. S. Mathotra, et al., *IEEE Trans. Magn.* 32, (1996) 4019.
- 【60】 E. W. Singleton, et al., *IEEE Trans. Magn.* 31, (1995) 2743.
- 【61】 R. Street and S. D. Brown, *J. Appl. Phys.* 76, (1994) 6386.
- 【62】 Y. Xu, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 232, (2001) 103.
- 【63】 Y. J. Chen, et al., *IEEE Trans. Magn.* 32, (1996) 3608.
- 【64】 R. D. Kirby, et al., *J. Appl. Phys.* 87, (2000) 5696.
- 【65】 E. P. Wohlfarth, *J. Phys. F: Phys.* 14, (1984) L155.
- 【66】 H. B. Braun and H. N. Bertram, *J. Appl. Phys.* 75, (1994) 4609.
- 【67】 C. Gao, et al., *J. Appl. Phys.* 81, (1997) 3928.



## 第7章 结论

本论文研究了用于超高密度垂直磁记录介质的 NdFeB 薄膜的制备技术,并对 NdFeB 薄膜的结构和磁学性能以及反磁化过程进行了深入的讨论。论文实验进程可分为三个阶段:

## 第一阶段 制备具有高度垂直织构的 NdFeB 薄膜

讨论了不同材料 (Ta, Mo, Al 和 W) 衬底层对 NdFeB 薄膜结构和磁性的影响, 主要得到以下一些结论:

1. 在玻璃基片上: NdFeB 薄膜具有一定的垂直织构, 但由于界面氧原子的扩散导致 Nd 原子严重氧化损失, 薄膜的硬磁性非常微弱。
2. 在 100 nm 的 Ta 衬底上: NdFeB 薄膜的取向受溅射温度  $T_s$  的影响很大,  $T_s$  小于 525 °C 时, 薄膜是各向同性的, 高于 525 °C 后转变为 c 轴垂直取向; 由于初始层的影响, NdFeB 薄膜只有在厚于 200 nm 后才表现出明显的垂直各向异性; 薄膜的硬磁性随溅射温度和膜厚不断得到加强, 晶粒尺寸也不断增大。
3. 在 100 nm 的 Mo 衬底上: NdFeB(300 nm) 薄膜表现为完全的各向同性结构, 随溅射温度硬磁性不断增强; NdFeB(100 nm) 薄膜在  $T_s < 525$  °C 时是各向同性的,  $T_s > 525$  °C 后逐渐表现出垂直各向异性结构, 此时矫顽力也快速降低; 晶粒尺寸随膜厚和溅射温度而增大。
4. 在 100 nm 的 Al 衬底上: NdFeB 薄膜具有垂直取向织构, 且不随磁性层的厚度变化;  $T_s$  在 380~525 °C 之间, NdFeB(300 nm) 薄膜具有比较高的垂直各向异性 ( $H_{c\perp} > 5$  kOe), 由于 Al 原子的扩散稀释作用,  $T_s > 525$  °C 后薄膜迅速转变为软磁性的; 薄膜垂直各向异性随膜厚  $\delta$  不断增大, 但  $\delta < 100$  nm 时, 基本表现为软磁性; 由于 Al 原子对磁性层晶粒有细化作用, 随  $T_s$  的增加薄膜晶粒变得更加细小均匀。
5. 在 W 衬底上, 获得的实验结果主要为:
  - A. NdFeB 薄膜可以在 W(110) 晶面上准外延生长出 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(00 $l$ ) 晶面结构。磁性层  $\delta > 5$  nm 后, 薄膜就表现出了很强的垂直各向异性, 并在 20~30 nm 间达到最大;  $\delta > 50$  nm 后, 薄膜逐渐由(00 $l$ ) 织构转变为(105) 织构。
  - B. W 衬底溅射温度为 280 °C、厚度为 50~100 nm 时具有最佳的(110) 晶面质量, 磁性层相应获得了最好的 c 轴织构。另外室温溅射的 5 nm 厚 W 薄膜可以对磁性层起到很好的保护作用。
  - C. 溅射温度对 NdFeB 薄膜的织构有很大的影响。对于 Nd<sub>22.3</sub>Fe<sub>72.6</sub>B<sub>5.1</sub>(15 nm) 薄膜,  $T_s$  位于 400~420 °C 之间时薄膜 c 轴具有[001] 取向,  $T_s > 420$  °C 后 c 轴逐渐转变为[105] 取向。
  - D. 薄膜中多余 Nd 原子可以加速硬磁性相的晶化, 但同时也加快了晶粒的生长; 加入适量的多余 B 原子可以有效控制晶粒的生长, 并且保持薄膜的垂直取向织构。
  - E. NdFeB 薄膜的硬磁晶化受溅射温度和 Nd 含量的共同影响, 可以由适当减小 Nd 含量提高溅射温度来获得更佳的晶粒形貌。

F. 热处理  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$ (50 nm)薄膜是各向同性的,在 600 °C 时获得的矫顽力最大。

### 第二阶段 改善 NdFeB 薄膜的晶粒形貌和晶粒间互作用

主要通过添加微量元素来改进  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2}\text{B}_{12.0}$ (15 nm)薄膜晶粒结构和磁学特性,主要得到以下一些结论:

1. 添加适量的 Zr 原子可以提高 NdFeB 薄膜的垂直各向异性性能,并在一定程度上减小了薄膜晶粒的尺寸。
2. Cu 原子的引入增加了薄膜的结晶动力,可以大大降低硬磁性相的晶化温度(440 °C→340 °C);但由于 Cu 原子同时也促进了晶粒的生长,致使降低溅射温度也不能把晶粒生长的控制在记录介质需要的范围内。
3. 添加的 Cr 原子可以进入 2:14:1 相晶格之中部分替代 Fe 原子  $j_2$  晶位,从而对薄膜的单轴各向异性性能起到一定的改善作用,但它却增加了晶粒尺寸。
4. Ag 和 Mo 原子的添加破坏了 NdFeB 薄膜在 W 衬底上的准外延生长,使薄膜表现为各向同性,并使晶粒过分生长。
5. 引入适量的 Al 原子后, NdFeB 薄膜的垂直织构没有受到任何影响,还有一定程度地提高,晶粒的生长和分布得到了积极有效地控制,同时降低了晶粒间的交换耦合作用。对于 W(5 nm)/ $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$ (15 nm)/W(60 nm)薄膜有:  $M_s \approx 710 \text{ emu/cm}^3$ ,  $S_{\perp} \approx 1$ ,  $S_{\parallel} \approx 0.1$ ,  $H_{c\perp} = 4.8 \text{ kOe}$ ,  $H_{c\parallel} = 0.7 \text{ kOe}$ ,  $\langle D \rangle = 22 \text{ nm}$ ,  $Ra = 2.5 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 2.8$ , 表现出了作为超高密度垂直磁记录介质的潜力。
6. 对原位溅射 NdFeB 薄膜在空气中进行热处理,发现可以通过后热处理再次晶化过程来提高 NdFeB 薄膜的垂直各向异性性能和温度稳定性。

### 第三阶段 研究 NdFeB 薄膜的矫顽力机制和反磁化过程

运用微磁学方程对第 4 章中的实验结果进行了定性的讨论,分析了各种结构因素对 NdFeB 薄膜矫顽力和反磁化过程的影响,主要结论为:

1. 垂直织构化 NdFeB 薄膜的矫顽力是由成核场控制的,而各向同性的 NdFeB 薄膜的矫顽力是由畴壁钉扎控制的。
2. 要增加薄膜的矫顽力,必须尽量减小晶粒的 c 轴分布(增加  $\alpha_{\varphi}^{eff}$ ),均匀细化晶粒(提高  $\alpha_K$ , 减小  $N_{eff}$ )和有效控制起始层的厚度(提高  $K_I$  和  $\alpha_K$ )。

通过对晶粒形貌、晶粒间互作用、矫顽力  $H_c$  与测量角度  $\theta$  的关系曲线、起始磁化曲线、晶粒体积和反转体积的观察、测量和比较,对不同条件下的 NdFeB 薄膜的反磁化过程进行了研究,得到了下面的结论:

1. 原位溅射的  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$ (50 nm)薄膜是非均匀反磁化的,而 600 °C 后热处理下  $\text{Nd}_{22.3}\text{Fe}_{72.6}\text{B}_{5.1}$ (50 nm)薄膜的反磁化过程是由畴壁位移控制的。两种情况下,晶粒间的静磁作用对反磁化都有很重要的影响。
2.  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{72.2}\text{B}_{12.0}$ (15 nm)薄膜是以磁矩的非一致反转方式进行反磁化的;  
 $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{70.4}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.8}$ (15 nm)薄膜的反磁化主要是由畴壁钉扎决定的;  
 $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.7}\text{B}_{12.0}\text{Zr}_{5.5}$ (15 nm)薄膜中大部分晶粒的磁矩是一致转动反磁化的,剩余晶粒以非一致转动方式反转磁化;  
 $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{66.2}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_{5.0}$ 薄膜晶粒整体上具有一致转动的磁化反转过程,在局部区域由于 c 轴分布和

较强的耦合作用表现出非一致转动的反磁化过程。

3. 随着 Al 含量的增多,  $\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{71.2-Z}\text{B}_{12.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Al}_Z$  (15 nm) 薄膜逐渐从非一致转动的转化为一致转动的反磁化过程, 并大概在  $Z=5.0$  at.% 处分界。

实验中存在的不足:

1. 由于测量设备的限制, 很多样品没能饱和磁化, 所以没有获得真实的磁性参数。
2. 由于 X 射线灵敏度限制以及缺乏更高级的研究手段, 对很多样品的微结构和相成分不能进行深入分析, 特别是微量元素添加后的实验结果。
3. 获得的最佳 NdFeB 薄膜的晶粒尺寸和分布对真正记录介质来说, 还是过大, 需要进一步减小。



博士期间发表文章

1. Daishun Zheng, **Yungui Ma**, Fulin Wei, Zheng Yang, The Effect of Ta Addition on Structure and Magnetic Properties of Fe-N Films, *Journal of magnetic materials and device*, vol.32, no.6,(2001) 4. (EI)
2. T. Xie, D. S. Zheng, X. H. Li, **Y. G. Ma**, F. L. Wei, Z. Yang, Study on nanocrystalline FeAlN soft magnetic thin films, *Chinese Physics*, No.7, (2002) 725. (SCI)
3. Daishun Zheng, **Yungui Ma**, Dongping Wu, Tian Xie, Fulin Wei, Zheng Yang, Morphological Structure and Magnetic Properties of FeTaN Films, *physica status solidi (a)*, Volume 193, Issue 1(2002) 61. (SCI)
4. **Y. G. Ma**, Z. Yang, Fulin Wei, M. Matsumoto, A. Morisako, and S. Takei, Studies on Sputtered NdFeB Thin Films for Perpendicular Magnetic Recording, The proceedings of ASIST-7, (2002).
5. **Y. G. Ma**, Xiaohong Li, Tian Xie, Fulin Wei, Zheng Yang, A Study of Sputtering Process for Nanocrystalline FeAlN Soft Magnetic Thin Films, *Materials Science and Engineering B*, 103 (2003) 233. (SCI)
6. **Y. G. Ma**, Z. Yang, M. Matsumoto, A. Morisako, and S. Takei, Effects of composition and temperature of crystallization on the microstructure and magnetic properties of NdFeB thin films for perpendicular recording media, *physica status solidi (a)*, 199, No. 3, (2003) 491. (SCI)
7. **Y. G. Ma**, Z. Yang, M. Matsumoto, A. Morisako, and S. Takei, Structural and magnetic properties of NdFeB thin films sputtered on W underlayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 267 (2003) 341. (SCI)
8. **Y. G. Ma**, Z. Yang, M. Matsumoto, A. Morisako, and S. Takei, Reduction of crystallization temperature of the Nd-Fe-B thin films by Cu addition, *Materials Science and Engineering B*, 110 (2004) 190. (SCI)
9. **Y. G. Ma**, Z. Yang, M. Matsumoto, A. Morisako, and S. Takei, Reduction of grain size and exchange coupling strength of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B thin films by Al addition, *physica status solidi (a)*, Volume 201, Issue 9 (2004) 2112. (SCI)
10. **Y.G. Ma**, Z. Yang, M. Matsumoto, A. Morisako, S. Takei, Effects of Underlayer Materials and Substrate Temperatures on the Structural and Magnetic Properties of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B films, *Chinese Physics*, Vol 13, No.11 (2004) 1969. (SCI)
11. **Y.G. Ma**, R.S. Li, Z. Yang, M. Matsumoto, A. Morisako, S. Takei, Effects of Additive Elements (Cu, Zr, Al) on Morphological and Magnetic Properties of NdFeB Thin Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy, *Materials Science and Engineering B*, 117 (2005) 287. (SCI)

## 致 谢

本论文是在导师杨正教授的精心指导下完成的。在此论文完成之际，作者深深感谢导师给予的深造机会，指引着作者步向科学研究的世界。导师对课题发展的深邃见解和敏锐判断是本论文得以完成的保证。五年的学习期间，作者深深地为导师严谨的治学态度、渊博的学识和忘我的工作精神所感动。导师表现出的老一辈科学家的学术风范，将成为学生终生学习的楷模。

在兰大磁性材料研究所学习的五年期间，无论是在学习上还是在生活上都始终得到了魏福林教授的大力支持和无微不至的关怀。作者在松本一森迫实验室的学习期间，得到了松本光功、森迫昭光两位教授的指导和关怀，使作者受益匪浅。在此向三位教授致以诚挚的谢意。同时感谢曾华铨教授在学习和工作上给予的关心。

在本论文的实验工作中，作者还得到了武井重人助教、高村幸良、片山信宏、白建民、李晓红、崔艺涛、曹江伟、付煜、李仁生等同学的大力协助，在此一并表示谢意。

作者深深感谢父母及家人多年以来在物质上和精神上对作者的支持、关怀、理解和鼓励，使作者可以安心、顺利地完成学业。

最后要感谢女友邱晗凌女士的鼓励和帮助。