

# 非晶态金属的微结构和磁各向异性

林 肇 华

(北京大学物理系)

非晶态原子分布的长程无序特征,意味着非晶态材料宏观看来应当是均匀的和各向同性的。然而实际观测表明,许多非晶态材料的一些宏观性质常常具有某种各向异性的特点。这似乎与非晶态结构的长程无序性是矛盾的。

事实上,实际的非晶态材料常常存在某些与制备过程(包括某些热处理过程)有关的结构涨落和不均匀性。虽然它们基本上不影响非晶态结构长程无序的总特征,但是它们将破坏非晶态结构短程序的完全无规性。它们分布的各向异性将可能导致非晶态材料宏观性质出现各向异性。一般的热处理将使非晶态材料的结构趋于均匀化。但是在各向异性的应力场下热处理或在各向异性的电场或磁场中热处理,将可能在某些非晶态材料中引起指向有序的微结构。本文将集中讨论非晶态金属(包括合金)的微结构和有关的磁各向异性问题。

从原子角度来看,即使最均匀的理想非晶态材料原则上也存在局域“晶场”各向异性。所谓局域晶场,指的是材料中某原子周围的原子在该原子处的总电场。显然,原子处的局域晶场一般是各向异性的。它将使该原子的电子轨道倾向于取某一方向。磁性电子的自旋-轨道耦合将使原子总自旋也随之倾向于某一空间取向。仅仅是由于非晶态原子排列的无规性,使得这些局域晶场各向异性是无规分布的,从而使非晶态物体在宏观上显示不出局域晶场各向异性的影响。在晶体的情况下,原子排列的长程有序使得各局域晶场一致排列,从而在宏观上表现出晶场各向异性的影响,这就是通常的磁晶各向异性。晶体的磁晶各向异性是由晶体结构和成分所决定的一种内禀特性。非晶态物体不具有磁晶各向异性。但是,如果局域晶

场由于某种原因而不是完全无规分布的,那末在宏观上非晶态物体也将表现出局域晶场各向异性的影响。

## 一、几何微结构

非晶态金属的几何微结构包括密度的涨落,形貌的不平和应变场的分布。它们将通过静磁形状效应和磁弹耦合效应,使非晶态金属具有宏观磁各向异性。

小角散射测量和电子显微镜研究表明,几乎所有的非晶态金属薄膜在淀积过程中都形成各向异性的柱状微结构。这种柱状微结构是由贯穿整个膜厚的、直径约为 $50\sim 350\text{ \AA}$ 的柱状区域构成的。各柱状区周围被薄的低密度的、几乎互相连着的网状物所包围<sup>[1]</sup>。

薄膜的柱状微结构的轴向与蒸汽束的入射方向之间存在着一个简单的正切关系<sup>[2]</sup>:

$$\tan \beta = \frac{1}{2} \tan \alpha, \quad (1)$$

其中 $\beta$ 为柱轴与衬底法线方向的夹角, $\alpha$ 为入射蒸汽束与法线的夹角(图1)。对于多源共蒸情况,上述正切关系仍基本适用,只是角 $\alpha$ 应由各入射蒸汽束方向矢量叠加决定。溅射膜和

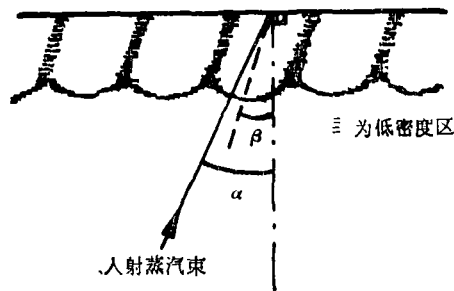


图1 薄膜柱状微结构取向示意图

旋转衬底上的蒸发淀积膜的柱状微结构是垂直于衬底的,即  $\beta = 0$ 。

薄膜的柱状微结构的形成是由于膜淀积的成核长大并不是各向同性的,并且在淀积过程中存在自遮蔽现象。计算机模拟表明,不管是单元素的纯金属还是双元素的合金,原子排列存在沿膜生长方向的链状分布<sup>[3]</sup>,并将形成柱状微结构<sup>[4]</sup>。类似的微结构也曾在一晶态蒸发膜上观察到<sup>[5]</sup>。

应当指出,原子在所形成的薄膜上可移动性小是形成上述柱状微结构的一个必要条件。例如<sup>[4]</sup>,淀积在液  $N_2$  温度的衬底上的、厚度为  $500 \text{ \AA}$  的 Gd-Co 蒸发膜具有明显的低密度网状物。这在富 Co 的和较薄的薄膜更为显著。但是在  $550 \text{ K}$  的衬底上形成的 Gd-Co 蒸发膜却不存在低密度网状物(或者柱状微结构尺度太小)。两者的电子衍射条纹类似,都只有一条宽的弥散环。

在薄的( $\sim 500 \text{ \AA}$ 厚)非晶态 Tb-Fe 薄膜上,可清楚地观察到  $70-100 \text{ \AA}$  的高密度区域周围存在低密度的网状物<sup>[6]</sup>。

非晶态金属中密度涨落微结构将使样品中磁化强度随微结构有所变化,从而出现内部形状的退磁场效应,导致非晶态金属具有宏观磁各向异性。例如,由稀土(RE)源和过渡金属(TM)源共同蒸发淀积的薄膜将具有膜面内的易磁化轴。成分为  $0.2 < x < 0.4$  的  $Gd_xCo_{1-x}$  非晶态蒸发膜的各向异性  $K_u$ ,随 Gd 含量的增加而从  $24.4 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$  线性地变小至  $1.6 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ 。这种平面内磁各向异性就是上述密度涨落微结构引起的。由于蒸发过程中的自遮蔽效应,柱状微结构及膜面形貌不规则都将随镰刀状的蒸汽束“阴影区”而变化,从而形成沿着平行 Gd 源和 Co 源连线方向的柱状微结构尺度的密度调制。非晶态金属膜的这种平面各向异性的易轴总是垂直于蒸发源的连线方向的。Ho-Co 和 Gd-Fe 非晶态薄膜的易轴是偏离膜面的,但在这些成分的原始膜上也观察到类似的平面各向异性<sup>[4]</sup>。

在旋转衬底上蒸发淀积的非晶态薄膜,可

以消除这样的平面各向异性(因为  $\beta = 0$ ),不过由于存在垂直的柱状微结构将具有弱的垂直各向异性( $K_u < 2\pi M_s^2$ ,  $M_s$  为薄膜的饱和磁化强度),可以观察到细条状的垂直畴畴结构。零偏压下溅射得到的非晶态薄膜与此类似。

实际的非晶态金属中可能存在各种应力,特别是在制备过程中会形成很大的内应力。例如,利用液态金属淬火方法制备的非晶态金属薄带中,内应力将达  $10^9-10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ <sup>[7-10]</sup>。汽相淀积法(蒸发或溅射)形成的非晶态金属膜中出现的内应力数值,也大致是这个范围<sup>[2]</sup>。离子注入法在金属内部将产生高达  $10^{10}-10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  的内应力<sup>[11]</sup>。物体中的应力分布一般要用张量场描述。非晶态金属中的应力张量场一般是各向异性的。从结构上来讲,它将在金属中形成各向异性的应变张量场的分布。这样应变微结构将通过磁弹耦合效应,对非晶态金属的宏观磁各向异性有很大的贡献。

我们曾经对非晶态金属薄带的急冷固化的形成过程进行了研究<sup>[9]</sup>。从理论上计算出了制备态的非晶态金属薄带中,不同区域的内应力场分布,并进一步根据磁弹耦合效应,得出非晶态金属薄带在各种区域的磁各向异性分布。文献[9]中还给出了相应这些区域的磁畴形态。

制备态的非晶态金属薄带尽管也存在成分梯度和表面形状凹凸不平的微结构,然而它的磁各向异性及其零场畴结构,将主要取决于急冷过程中出现极大内应力所形成的应变微结构。即使对于磁致伸缩系数几乎为零的 Co 基的过渡金属-类金属(TM-ME)非晶态合金( $\lambda_s \sim 10^{-7}$ ),在制备状态下,这种应变微结构所导致的磁各向异性仍可达到  $10^2-10^3 \text{ erg/cm}^3$  的数量级<sup>[8]</sup>。

非晶态金属薄膜在汽相淀积过程中可以出现很大的应力,如淀积在 Si 衬底上的蒸发膜具有高的张应力(图 2)。这些应力是与成分有关的。由图 2 可见,Gd-Co 非晶态蒸发膜的应力随氧分压的减小而变大,Gd-Co 非晶态溅射膜中的应力随偏压数值的增大而减小,并且最后可能变成压应力。

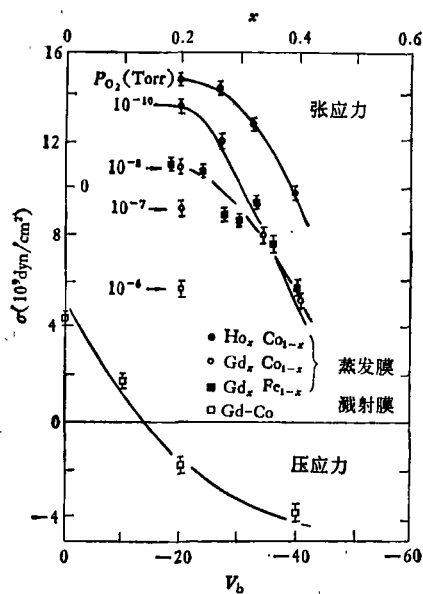


图2 非晶态  $\text{Ho}_x\text{Co}_{1-x}$ ,  $\text{Gd}_x\text{Co}_{1-x}$  和  $\text{Gd}_x\text{Fe}_{1-x}$  蒸发膜的应力  $\sigma$  和成分  $x$  的关系; 非晶态  $\text{Gd-Co}$  溅射膜的应力  $\sigma$  和偏压  $V_b$  的关系<sup>[23]</sup>

非晶态金属在制备过程中可能形成凹凸不平的表面。例如利用单辊液淬法得到的非晶态金属薄带表面将由于熔体流的流体动力学效应、固化过程中的冷凝坑出现以及辊面可能带人的气泡影响而具有不平坦的形貌; 汽相淀积得到的非晶态金属膜也将由于自遮蔽效应而出现凹凸不平的形貌。这些不平坦的形貌的形状各向异性将对非晶态金属的表面畴结构有所影响。显然, 非晶态金属越薄, 这种形貌对样品各向异性的影响会越大些。

## 二、化学微结构

非晶态金属的化学微结构包括成分不均匀、原子聚集和指向有序化。

在某气氛中蒸发或溅射, 或者在一定的偏压下溅射, 或者在低真空中热处理, 都将在非晶态金属薄膜中形成某种成分不均匀性的微结构。这种成分不均匀性是由于气泡、偏析或氧化所形成的。例如, 在氧气气氛中蒸发或热处理的非晶态  $\text{Gd-Co}$  薄膜, 除了观察到前面讲到的张应力变小甚至可能变成压应力的现象之

外, 衍射研究还同时观察到双弥散环, 其中内侧衍射环 [中心位置处  $s = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  ( $s$  为散射参数)] 强度随张应力减小而逐渐增强。这表明薄膜的低密度网状区中磁性的 RE 原子减少, 它是由于低密度网状区的 RE 原子比较容易氧化所造成的。其结果使低密度网状区 RE 亚点阵磁矩迅速减小。通过内部形状效应, 所形成的成分不均匀性可导致垂直各向异性大大增强, 即使薄膜中具有弱的张应力, 仍然可能具有垂直易轴。电淀积的  $\text{Co-P}$  和  $\text{Co-Ni-P}$  非晶态合金膜的弱的垂直各向异性, 可能也是由于存在成分不均匀的微结构引起的。微探针分析和 X 射线小角散射测量表明, 膜中成分涨落的尺度大约为  $10-1000 \text{ \AA}$  范围, 而且据认为存在高 Co 浓度的取向椭球散射区<sup>[22]</sup>。急冷法制备的非晶态金属薄带往往也具有某种成分梯度分布, 它也将通过内部形状效应对磁各向异性有一定的贡献。

Sherwood 等人发现<sup>[23]</sup>  $\text{Fe}_{37.5}\text{Mn}_{37.5}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$  非晶态合金薄带在磁场冷却处理后, 在  $1.5\text{K}$  测得的磁滞回线是不对称的。一边的内禀矫顽力  $H_{c1}$  接近于零, 而另一边则为  $7200\text{Oe}$ 。若在零磁场条件下冷却, 测得的磁滞回线则是对称的, 具有  $H_{c1} = 1600\text{Oe}$ 。利用任何方法处理这种非晶态合金, 都很难使它达到磁饱和, 即使在  $15\text{kOe}$  的高磁场之下, 其比磁化强度也仅为  $7.5\text{emu/g}$ 。不对称的磁滞回线是“交换各向异性”的一种典型表现。这种交换各向异性也曾经在外层被  $\text{CoO}$  包围的单畴  $\text{Co}$  颗粒<sup>[24]</sup> 和无序的成分大致为  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  的晶态合金<sup>[25]</sup> 中观察到。它具有两个基本特征: 非对称的磁滞回线和高场转动磁化的磁滞现象。当样品中存在紧密相邻接触的铁磁性系统和反铁磁性系统, 并且反铁磁性系统具有强的晶场各向异性时, 在磁场中从高于反铁磁系统的 Néel 温度进行冷却处理, 将使得样品具有单一的易轴方向, 而且反铁磁系统的磁矩都将沿着与紧邻的铁磁性系统磁矩平行的方向 [图 3(a)]。这将使样品表现出铁磁-反铁磁的交换各向异性。当加反向磁场磁化时, 铁磁系统自旋将反转, 铁磁-反铁磁界面处的交

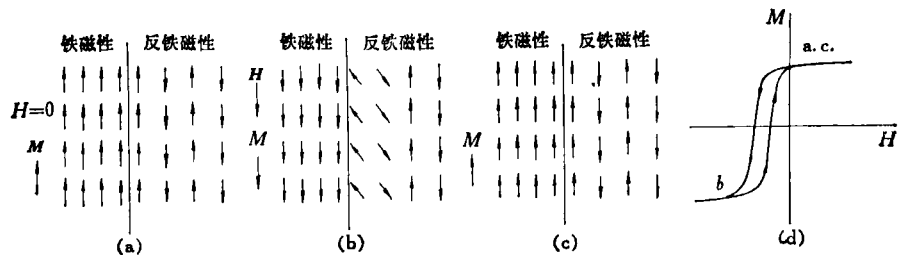


图3 铁磁-反铁磁系统交换各向异性形成非对称磁滞回线的机制(小箭头表示磁性原子自旋取向)

换作用将力图使反铁磁系统也跟着反转,然而,反铁磁系统强的晶场各向异性将阻止它反转,其结果将只有界面附近的若干自旋有所偏转[图3(b)].当反向磁化场消失时,反铁磁系统将恢复到原来的取向,并通过界面处的交换作用使铁磁系统的自旋也随之恢复原来的方向排列[图3(c)],因而具有不对称的磁滞回线[图3(d)].

非晶态  $\text{Fe}_{37.5}\text{Mn}_{37.5}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$  合金由于存在成分的涨落,有可能形成富 Mn 的原子团.这些原子团将由于 Mn-Mn 最近邻原子之间的负交换作用而呈现反铁磁性(如同纯的锰金属那样).其周围则主要是由 Fe-Fe 和 Fe-Mn 原子对正交换作用形成的铁磁性区域.显然,非晶态  $\text{Fe}_{37.5}\text{Mn}_{37.5}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$  这类合金的交换各向异性是出现反铁磁性原子聚集的结果.

如同晶态金属那样,非晶态金属在低于居里点的温度下进行磁场热处理或应力热处理也都可以感生磁各向异性.这是由于在磁场或应力的作用下,磁性原子或非磁性原子在热处理的过程中发生了指向有序化重新排列,即样品中一些原子对的轴向沿着某一从尤方向重排引起的.

磁场热处理引起原子有序化重新排列的看法首先是 Chikazumi 提出来的<sup>[16]</sup>. Chikazumi 等人<sup>[17]</sup>, Néel<sup>[18]</sup> 和 Taniguchi 等人<sup>[19,20]</sup>同时独立地提出了指向有序理论.近十年来,非晶态金属磁场热处理感生各向异性的现象得到了广泛的研究.它十分类似于晶态磁性合金,两者感生的各向异性最大值也基本相同,约为  $3 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ . 根据指向有序理论,对于二元合金 A-B 进行磁场热处理所感生的各向异性常数将

为<sup>[21]</sup>

$$K_u = \Lambda f(c)(M_m/M_0)^2(M_a/M_0)^2/T_a, \quad (2)$$

其中  $\Lambda$  是与原子排列和相互作用范围有关的常数,  $M_m$ 、 $M_a$  和  $M_0$  分别是材料在测量温度  $T_m$ 、热处理温度  $T_a$  和  $T = 0\text{K}$  时的磁化强度.对于稀释固溶体的二元合金,若是单原子指向有序,则  $f(c) = c$  ( $c$  为发生有序化的原子的浓度);若是双原子指向有序,则  $f(c) = c_A^2$  ( $c_A$  为稀释原子的浓度).对于非稀释固溶体的二元合金,若固溶体是理想的(即可忽略非磁性相互作用的),则

$$f(c) = N_n c_A^2 c_B^n / 2, \quad (3)$$

式中  $N$  是单位体积原子数,  $n$  是每对原子的可能取向数.若非磁性相互作用不能忽略,则  $f(c)$  必须考虑等效的非磁性相互作用能的影响<sup>[22]</sup>.在非晶态合金情况下,这种非磁性相互作用被认为是负的,它将导致原子的聚集.图4示出

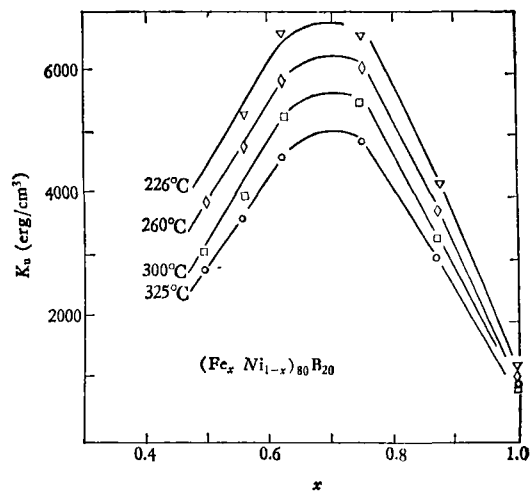


图4  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{80}\text{B}_{20}$  非晶态合金在不同温度下进行磁场热处理时感生的各向异性与成分的关系<sup>[22]</sup>

了Fe-Ni-B合金的 $K_u$ 随Fe-Ni成分的变化。所观察到的 $K_u$ 温度关系,能很好地满足具有负的相互作用能的非理想固溶体所预期的关系<sup>[21]</sup>。在 $x = 1$ 时, $K_u \neq 0$ ,被认为是由于硼原子有序化所引起的。

磁场热处理感生的磁各向异性的方向和大小,可以通过改变热处理磁场的方向和热处理的温度而可逆地变化。指向有序理论指出,磁场感生各向异性随热处理温度升高而变小<sup>[23]</sup>。但是热处理温度进一步降低,将会由于取向动力学过程较慢而不能达到充分平衡的状态,磁场感生各向异性将随热处理温度的进一步降低而变小。

根据内耗测量研究<sup>[24,25]</sup>,发现非晶态合金对应力感生的指向有序化也十分敏感。与晶态合金类似,非晶态合金的应力感生指向有序,也是由于应力作用下引起的应变和一致磁化的结果。这从而导致原子排列状态也具有某种各向异性的微结构的结果。应力热处理中,应变和一致磁化强度是两个独立的、改变非晶态宏观各向同性原子排列结构的因素。它们可能形成类似的原子有序化分布,也可能形成不同的分布。这将取决于具体合金。但是不管怎样,应力热处理形成的最终微结构都将是单轴各向异性的。

应力热处理感生指向有序化的激活能,可以利用内耗测量确定。例如非晶态 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 和 $Fe_{80}B_{20}$ 合金,其激活能分别为

2.2, 2.6和2.6eV。这些激活能数值约为磁场热处理所感生的指向有序化的两倍。可见,应力感生指向有序化将涉及到与磁场感生指向有序化不同的原子和原子运动。两种指向有序化形成的各向异性微结构的状态必然也有所不同。

不具有各向异性的晶格结构的非晶态金属,在制备过程(包括某些热处理过程)中形成的种种微结构是其宏观性质各向异性的主要来源。密度的涨落和成分的不均匀性将通过内部形状效应引起磁各向异性,这在薄膜样品中影响较为显著。形貌的不平将通过表面退磁场影响薄带或薄膜的表面各向异性,样品愈薄影响愈大。内应力引起的应变场分布,将通过磁弹耦合效应形成磁各向异性。理论分析<sup>[9]</sup>,以及实验上观察到的非晶态薄带 $K_u$ 随着应力释放而减小<sup>[26]</sup>, $K_u$ 与磁致伸缩系数 $\lambda$ ,具有一样的温度依赖性<sup>[27]</sup>等,都表明非晶态金属薄带的磁各向异性主要是由内应力场各向异性引起的。非晶态合金可以通过磁场热处理或应力热处理形成指向有序化的原子排列,从而出现感生各向异性。它对形成特定的技术磁性具有重要意义。表1列出了各种微结构对不同方法制备的非晶态金属磁各向异性的影响。

应当指出,一般退火热处理有利于非晶态金属结构均匀化,例如使密度分布和成分分布趋于均匀,应力-应变场消弱,指向有序化被破

表1 微结构对非晶态金属磁各向异性的贡献\*

对磁各向异性的贡献 非晶态金属	几何微结构			化学微结构		
	密度涨落	形貌不平	应变(应力)场的分布	成分不均匀	原子聚集	指向有序化
液态淬火法制备的薄带	△	△	▲	△	△	△
汽相淀积的薄膜(包括蒸发膜和溅射膜)	△	△	△	▲	—	△
溶液淀积的薄膜(包括电淀积膜和化学淀积膜)	—	—	—	△	—	△
高剂量离子注入薄膜	—	—	▲	△	—	△

\* 表中△表示对磁各向异性有贡献;▲表示有重要贡献。

坏等,从而使磁各向异性大大削弱,甚至消失。

### 参 考 文 献

- [1] S. R. Herd, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1744.  
[2] A. G. Dirks et al., *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1735.  
[3] D. Henderson et al., *Appl. Phys. Lett.*, **25**(1974), 691.  
[4] A. G. Dirks et al., *Thin Solid Films*, **47**(1977), 219.  
[5] J. M. Nieuwenhuizen et al., *Philips Tech Rev.*, **27**(1966), 87.  
[6] J. W. M. Biesterbors et al., *Thin Solid Films*, **58**(1979), 259.  
[7] T. Egami et al., *AIP Conf. Proc.*, **24**(1974), 697.  
[8] Lin Zhao-hua et al., *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 1923.  
[9] 林肇华,戴道生,物理学报, **31**(1982), 871.  
Lin Zhao-hua et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **31**—**34**(1983), 1540.  
[10] A. Hubert, *J. Magn. Magn. Mat.*, **6**(1977), 38.  
[11] 赵育敏,金属材料研究, **8**-5(1982), 38.  
[12] M. C. Chi et al., *Mater. Sci. Eng.*, **23**(1976), 155.  
[13] R. C. Sherwood et al., *AIP Conf. Proc.*, **34**(1976), 325.  
[14] W. H. Meiklejohn et al., *Phys. Rev.*, **105**(1957), 504.  
[15] J. S. Kouvel et al., *Le J. de Phys. et le Radium*, **20**(1959), 198.  
[16] S. Chikazumi, *J. Phys. Soc. Japan*, **5**(1950), 327.  
[17] S. Chikazumi et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **10**(1955), 842.  
[18] L. Néel, *Le J. de Phys. et le Radium*, **15**(1954), 225.  
[19] S. Taniguchi et al., *Sci. Reports Tohoku Univ.*, **A6**(1954), 330.  
[20] S. Taniguchi, *Sci. Reports Tohoku Univ.*, **A7**(1955), 269.  
[21] J. C. Slonczewsky, in *Magnetism*, Vol. I, eds. G. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York, 1963), Chap. 5.  
[22] F. E. Luborsky et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**(1977), 953.  
[23] H. Fujimori et al., in *Amorphous Magnetism II*, eds. R. Levy and R. Hasegawa (Plenum, New York, 1977) p. 393.  
[24] B. S. Berry et al., *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 1022.  
[25] B. S. Berry et al., *AIP Conf. Proc.*, **34**(1976), 292.  
[26] F. E. Luborsky et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-11**(1975), 1644.  
[27] T. Egami et al., *AIP Conf. Proc.*, **29**(1975), 220.

(上接第 708 页)

生、调谐、探测等技术。广泛开展在凝聚态物理、化学和生物学中快速和超快速过程的研究。

#### (5) 激光在基本物理问题研究中的应用

利用激光或激光光谱进一步精确测定各种物理常数,例如光速、光子静止质量、里德伯常数、电子质子质量比等。探讨宇称不守恒是否也会在原子中出现,以检验弱相互作用与电磁相互作用的统一理论是否也适用于原子。开展各种相对论效应的激光研究,包括引力红移,空间弯曲等。

#### 2. 应用研究方面

(1) 单原子或少数原子激光检测及其在环境科学及材料科学中的应用

掌握国外现有单原子或少数原子检测手段。在检测环境或工业污染以及在检测高纯固体材料中痕量杂质这两个方面逐步开展广泛的应用研究。

#### (2) 激光分离同位素和激光化学

以铀及其他有重要价值的元素为目标,以坚实的基础研究为基础,开展激光分离同位素的工作。开展激光催化、激光定向化学反应及激光化学合成的研究。