

纳米磁性多层膜研究进展¹⁾

潘峰 范毓殿 柳百新

(清华大学材料科学与工程系,北京 100084)

纳米磁性多层膜具有许多体材料所没有的特殊性质. 它的出现为理论工作者研究物质的磁学性质提供了崭新的途径,更重要的是它将作为一种有巨大潜力的信息存贮介质而走上磁记录和磁光记录的舞台,并具有广阔的应用前景. 该文是对纳米磁性多层膜出现近十年来各主要研究领域工作的一简要综述.

纳米复合磁性多层膜的研究始于70年代末,这种新型磁性材料一出现即以其许多独特的微观结构和磁学性质引起了包括物理、材料、电子等学科领域的极大关注,并获得了一大批成果. 到目前为止已被研究过的磁性多层膜系统已超过50个.

所谓纳米磁性多层膜是指由许多层厚均在纳米量级的单层膜组成的薄膜. 通常纳米磁性多层膜均具有周期性调制结构,在不足 $1\mu\text{m}$ 厚的膜层中,往往包含几十到几百个双层膜(一个双层膜为一个人工调制周期). 当薄膜的层厚减少到一定程度时,其微观结构明显不同于体材料,比如可以获得外延生长的晶体结构^[1,2]. 在不同的多层膜系统中,如在 Fe-Tb^[3], Co-Pd^[4], Co-Pt^[5,6]等系统中出现磁各向异性,在 Fe-Cu^[7], Co-Pt^[5], Co-Au^[5]等系统中获得较大的 Kerr 磁转角. 多层膜各层之间的结构变化还导致磁性材料的饱和磁化强度的减小或增强^[6]. 对这些问题进行系统的研究具有重要的理论和应用意义. 本文简要综述纳米磁性多层膜近年来的研究所涉及的问题及其进展.

一、各向异性的纳米磁性多层膜

自70年代末以来,垂直磁记录技术引起了人们的兴趣与关注,也是今后磁记录技术的一个重要发展方向. 寻找具有较强垂直磁各向异性的薄膜材料是实现垂直磁记录的一个关键课题. 1985年 Carcia 等人^[8]在研究 Pd-Co 多层膜时,首先发现当磁性金属层(Co 层)减薄到一定

程度时, Pd-Co 薄膜表现出垂直的磁各向异性. 在随后的几年中,人们又相继发现了许多具有垂直磁各向异性的纳米多层膜系统. 表1列出了部分具有垂直磁各向异性的多层膜及其性能参数.

表1^[4,6,9]

| 多层膜系统 | $K_s(\text{erg}/\text{cm}^2)$ | $K_v(\times 10^6\text{erg}/\text{cm}^3)$ |
|--------------|-------------------------------|--|
| Co-Ag(24 Å) | 0.20 | -9.7 |
| Co-Ag(48 Å) | 0.30 | -9.7 |
| Co-Au | 0.58 | -7.0 |
| Co-Cu | 0.10 | -8.0 |
| Co-Ir | 0.80 | -12.0 |
| Co-Mo(22 Å) | 0.30 | -8.4 |
| Co-Mo(44 Å) | 0.20 | -8.7 |
| Co-Pd(4.5 Å) | 0.26 | -1.5 |
| Co-Pd(9 Å) | 0.86 | 0.3 |
| Co-Pt(10 Å) | 0.31 | -10.0 |
| Co-Pt(30 Å) | 0.76 | -9.2 |
| Co-Pt(9 Å) | 0.50 | -10.0 |

一般来说,对于体材料,其择优磁化轴由材料的磁晶各向异性以及材料的形状共同决定^[10]. 然而在薄膜中,材料的形状各向异性非常强烈,通常导致材料倾向于平面磁化. 垂直磁各向异性薄膜的出现表明,在这些薄膜材料中应该还存在着能克服形状各向异性的其他原因引起的各向异性. 通过研究多层膜磁性层厚度与垂直磁各向异性的关系,目前一般认为磁各

1) 本项目获得了国家自然科学基金的资助.

向异性主要是由磁性材料与非磁性材料之间的界面造成的。

Draaisma^[11]等人在解释蒸镀的 Pd/Co 多层膜界面出现垂直各向异性时,提出了有效的磁各向异性性能的概念(K^{eff}),它可用下列公式来表述:

$$K^{\text{eff}} = K_s^{\text{eff}} + 2K_s/d, \quad (1)$$

其中 d 是磁性层厚度, K_s 是体各向异性性能(包括形状各向异性性能、磁晶各向异性性能和磁弹性各向异性性能), K_s 是磁晶表面各向异性性能,其主要是由自由表面以及多层膜界面的对称性遭到破坏引起的。通过测量 K^{eff} 与 d 之间的关系可以外推磁晶表面各向异性性能的数值可高达 $+1\text{mJ/m}^2$ 。表1列出了部分多层膜界面的表面磁晶各向异性性能的数值。

den Broeder^[9]等人根据 Draaisma^[11]给出的公式推导出了多层膜出现垂直磁化的磁性层临界厚度 t^c 为

$$t^c = 2G \cdot b/\eta \cdot E, \quad (2)$$

其中 G 为切变模量, b 为由点阵错配引起的位错的柏氏矢量, E 为磁性层的弹性模量, η 为点阵错配度。

Lin 等人^[12]在利用分子束外延(MBE)方法研究 Co/Pt 多层膜时发现沿着 Pt 晶体的三种不同的晶体学取向向外延生长的多层膜,其磁各向异性不同,也就是说,磁晶各向异性也是界面磁各向异性的基本来源之一。

关于垂直磁各向异性的机理,尽管已有不少文献报道,但仍有很多问题尚待解决。对此理论界有很大兴趣。

垂直磁化膜的应用价值在于作为垂直磁记录介质,不同的制备方法和工艺过程将产生不同界面结构和性能的多层膜^[8,9,13],因此对垂直磁化膜工艺过程的研究具有较大的实际意义。

例如对于 Co/Pd 多层膜系统,分别采用射频溅射和蒸镀制备多层膜^[8,9,11],后者所得多层膜的界面尖锐,磁各向异性也较强。而采用离子束溅射制备的 Co/Pd 多层膜不显现垂直磁各向异性,这是由于离子束造成界面共混使界面的各向异性急剧降低。den Broeder^[11]在研究离

子束溅射的 Co/Au 多层膜时也有类似的现象发生,但当这种多层膜在 250—300°C 进行退火时, Au/Co 界面由于 Au 和 Co 原子的“反扩散”而尖锐化,于是在 Co 层厚度小于 1nm 时,多层膜表现出垂直磁各向异性。

二、磁光存贮用磁性多层膜

垂直磁各向异性多层膜的出现,已经引起人们越来越多的关注,其主要原因是这种薄膜具有良好的磁光特性,具有成为高密度数据存贮介质的巨大潜力。磁光存贮信息的基本原理是使薄膜在很小的局域磁化来完成信息的存入。具体做法是利用聚焦激光束照射磁性多层膜,被照射处温度上升,矫顽力下降,当温度超过居里温度时,在外加弱磁场的作用下,发生磁通翻转,从而实现数据的存入或擦除。数据的读出就是由光检测记录信息的磁化方向,当用较低能量(不足以破坏已存贮信息)的激光照射在磁光介质上,因垂直磁化膜的 Kerr 效应导致其反射光的偏振方向发生偏转而实现数据的读出。

磁光存贮的特点是存贮容量大,密度高,(其存贮密度仅取决于激光束斑大小),具有数据传输速度快、寿命长、光头与记录介质不接触等优点。磁光盘的出现将为 90 年代数据存贮领域上一个新台阶铺平道路。

磁光记录介质的一个重要参数是 Kerr 磁转角。表2列出了部分具有较大 Kerr 磁转角的多层膜系统及它们的性能参数。

表2^[4,5,6,14,15]

| 多层膜系统 | $\theta_{\text{Kerr}}(^{\circ})$ | 激光波长 λ (nm) |
|---------------------|----------------------------------|---------------------|
| Fe(3.9nm)-Cu(5.6nm) | 0.47 | 560 |
| Co(1.1nm)-Au(2.2nm) | 0.20 | 520 |
| Co(1.2nm)-Pd(2.2nm) | 1.05 | |
| Co(1.0nm)-Pd(0.5nm) | 0.34 | 400 |
| Co(0.4nm)-Pt(1.7nm) | 0.12 | |
| Co(0.9nm)-Pt(0.5nm) | 0.52 | 350 |
| Ni(2.0nm)-Pd(2.0nm) | 0.06 | 633 |

与人们目前使用的稀土元素以及3d过渡金属元素的非晶态合金膜相比,多层膜具有Kerr磁转角大的特点.而在众多的多层膜中,Co/Pd,Co/Pt系统尤为突出,除了有较大的Kerr磁转角外,还有抗氧化和耐腐蚀的优点,是一种可很快转入商品化生产的系统.图1显示的为分子束外延制备的Co/Pd单晶超点阵薄膜的Kerr转角回线^[10].具其Kerr效应的Co/Pt多层膜从出现到其多层膜光盘的演示盘诞生仅用了一年多时间,且有信噪比达到64dB(使用的激光波长为820nm).

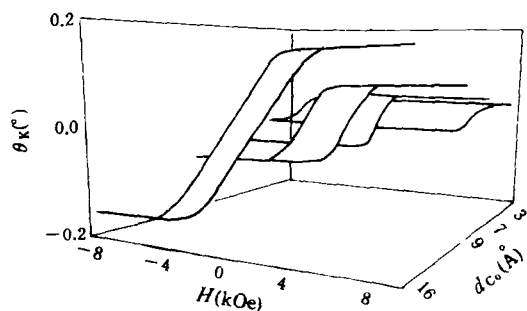


图1 Co/Pd单晶超点阵薄膜的Kerr磁极化回线

人们在研究纳米磁性多层膜的Kerr磁光效应时发现多层膜的Kerr磁转角与所用激光的波长有明显的关系.图2分别列出了不同Co/Pd多层膜Kerr转角与激光波长的关系^[14].从图中可以看出,利用较短波长的激光即可获得较大的Kerr磁转角.在短激光波长范围内有足够的读写灵敏度,为使用短波激光和进一步提高磁光记录密度提供了可能.

三、多层膜原子磁矩的增强

一些实验研究发现,对于某些系统的磁性金属多层膜可以观察到磁性层原子磁矩的减弱或者增强现象,其中原子磁矩的增强已成为多层膜研究中的热点课题之一.表4列举了一些磁性金属多层膜系统中实测原子磁矩与块状材料(体材)原子磁矩对比的结果.对于多层膜中磁性原子的磁矩的增强原因,人们提出了各种模型和假设.R. Krishnan^[15]在解释Fe/Ag多层膜系统中Fe原子磁矩的增强时,认为适量的

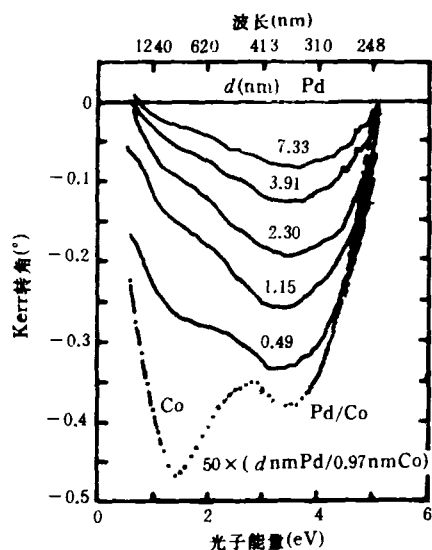


图2 Co/pd纳米磁性多层膜Kerr磁转角 θ_K 与激光波长的关系

Ag原子混入Fe原子层中,使得多层膜中Fe原子磁矩增强,并给出了铁原子磁矩(μ_T)的半定量公式:

$$\mu_T = \mu(d_1 - \delta) + \mu^*(\delta), \quad (3)$$

其中 μ 为Fe体材的原子磁矩($2.2\mu_B$), μ^* 为Fe原子在FeAg混合层中的磁矩, δ 为混合层厚度, d_1 为理想状态下(即不互混状态下)铁层厚度.然而王宇等人^[16]在研究Fe/Mo多层膜的Fe原子磁矩增强时,利用Ar⁺轰击膜层,人为地增加Fe/Mo界面上原子的混合,Ar⁺能量为75eV,束流为10mA.结果发现用低能Ar⁺轰击的样品的 $4\pi m$,大大低于相同条件下制备的具有相同调制周期而未加Ar⁺轰击的样品,也就是说,Fe-Mo多层膜界面处原子的混合只能减小其饱和和磁化强度.多层膜中Fe原子饱和磁化强度增强现象可能不是由Fe/Mo界面原子混合引起的.作者在研究利用蒸镀方法制备的Fe-Cu,Fe-Ag多层膜系统时,也发现了Fe原子的磁矩增强^[17].这与以前许多研究者在研究Fe-Cu多层膜时均未发现其有磁矩增强的结果相反^[14].我们首先用各种手段(包括小角X射线衍射,Rutherford背散射分析等)确定薄膜的磁矩增强不是来自试验误差;其次用大角X射线衍射,透射电子显微镜对其微观组织结构进

行仔细研究发现,由于蒸镀方法制备多层膜,其蒸镀原子团能量远比溅射方法产生的原子团能量低,组元金属在界面处不混合,并在两种组元金属层厚相差较大时,较薄的金属层在较厚的金属层上外延生长.如当 Cu 层较厚(7.5nm)、Fe 层很薄(1.5nm)时,大部分 Fe 原子在 Cu 层上外延生长形成面心立方结构的 Fe,导致 Fe 原子之间的交互作用增强而使其磁矩增强.

表4^[6,11,13,15,17]

| 多层膜系统 | 实测磁矩 (μ_B) | 纯金属体材 磁矩(μ_B) |
|---------|---------------------|------------------------|
| Fe-Ag | 2.50 | 2.15 |
| Fe-Ag | 2.65 | 2.15 |
| Fe-Cu | 3.40 | 2.15 |
| Fe-Co | 2.28 | |
| Fe MgO | 2.36 | 2.15 |
| Fe-ZnSe | 2.80 | |
| Co-Pd | 2.12 | 1.72 |
| Co-Pd | 3.05 | 1.72 |
| Co-Pt | 1.95 | 1.72 |
| Co-Pt | 2.32 | 1.72 |
| Ni-Ag | 0.75 | 0.62 |

Broeder 和 Draaisma 等人^[11]在研究 Co-Pd 系统中 Co 磁矩增强时指出,原子磁矩增强的原因可能是由于 Pd/Co 界面与 Co 层接触的 Pd 原子被极化后产生磁矩,并对多层膜的整体磁性产生贡献.所有这些对原子磁矩增强的解释都认为界面附近原子层的结构与状态的变化是造成多层膜磁矩增强的直接原因.

由于多层膜原子磁矩增强现象对研究物质磁矩和磁性的起源等理论问题有重大意义,因此这一新的物理现象也引起了许多理论工作者的关注^[18,19].如 Freeman 等人^[18]用 FLAPW (full-potential linearized-augmented plane-wave)方法对不同金属基体上磁性金属单原子层或薄膜的原子磁矩进行了理论计算(见表5).计算结果表明,对于大多数的铁磁性金属-过渡金属系统来说,由于靠近界面的磁性金属原子的对称性下降,造成3d壳层电子能态密度提

高,能级变窄,使更多自旋同向的电子可以填入3d壳层,使得界面上磁性金属原子的磁矩增强.

表5 部分磁性金属薄膜的表面磁矩(理论计算值)⁽⁸²⁾
(FM 表示铁磁有序,AFM 表示反铁磁有序)

| 薄膜 | 磁矩(μ_B) | 薄膜 | 磁矩(μ_B) |
|----------------|---------------|-----------------|---------------|
| 1V/Au(001) | 1.75 | AFM 2Fe/Cu(001) | 2.38 |
| 1V/Ag(001) | 1.98 | 1Fe/Ag(001) | 2.96 |
| 2V/Ag(001) | 1.15 | 2Fe/Ag(001) | 2.94 |
| 1Cr/Au(001) | 3.70 | 1Fe/W(110) | 2.97 |
| 2Cr/Au(001) | 2.90 | 1Co/Cu(001) | 1.79 |
| FM 2Fe/Cu(001) | 2.85 | Cr/Fe/Au(001) | 3.10(Cr) |
| | | Fe/Cr/Ag(001) | 2.30(Fe) |

Krompiewski 等人^[19]用 TB-LMTO-ASA (tight-binding linear muffin-tin atomic sphere approximation)方法对 Fe/Ag 多层膜系统中 Fe 磁矩进行模拟计算表明,五个双层 Fe/Ag (001)结构的多层膜中 Fe 原子磁矩可达 $2.86\mu_B$,与 Freeman 等人^[18]用 FLAPW 方法计算的 Fe/Ag(001)磁矩为 $2.80\mu_B$ 一致.这两种计算结果均与目前在 Fe/Ag 多层膜中实际观察到的 Fe 原子磁矩的最大值($2.65\mu_B$)^[17]相近.尽管如此,到目前支持这些理论计算结果的实验事实还不充分.关于多层膜磁矩增强的理论计算和实验研究都将是今后一段时间内金属多层膜研究工作的一个重要组成部分.

四、具有超点阵结构的 纳米磁性多层膜

人们在研究不同的实验方法制备多层膜时,发现用一些特殊的方法,如分子束外延的方法可以制备具有超点阵结构的纳米磁性多层膜.由于这种多种多层膜的层厚仅一个到几十个原子层,且每层原子均具有超点阵结构,这种理想的结构引起了大量理论工作者的关注,并获得了许多体材料所不能得到的一些新的实验现象,对磁学理论的研究起到了推动作用.

例如,Doyama 等人^[2]在用分子束外延方

法制备 Fe/Cu 多层膜时,发现 Fe 层不是通常所具有的体心立方结构,而是以面心立方结构存在;Heinrich 等人^[1]在同一系统中获得了体心立方结构的铜;作者在研究该系统多层膜时也发现当两种组元层厚相差较大时,较薄者可在较厚者上外延生长.多层膜结构的变化导致了其磁学性质的变化.

Beach 等人^[20]在研究 Er/Y 超点阵多层膜时发现 Er/Y 多层膜在低温磁化时存在一种亚稳的中间磁化状态. $(\text{Er}_{32}/\text{Y}_{21})_{60}$ 的磁化曲线如图3所示.从图中可以清楚地看到,Er/Y 多层膜在较低磁场作用下可迅速磁化;但当外加磁场增加到一定值时,多层膜的磁化强度不再随外加磁场的增加而增加,出现相对稳定阶段;当磁化场接近20kOe 时,随着外加磁场的增加,多层膜又进一步磁化,直至磁化达到饱和. Beach 等人认为,出现这种现象的原因可能是由于多层膜在磁化过程中,Er 原子的电子出现了中间自旋状态,且这种自旋状态在一定的外加场作用下是相对稳定的,从而导致如图3所示的磁化曲线.

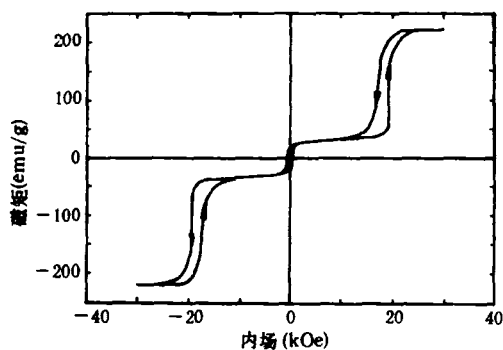


图3 $(\text{Er}_{32}/\text{Y}_{21})_{60}$ 多层膜的磁化曲线($T=10\text{K}$)

对于具有超点阵结构的多层膜,当多层膜中的非磁性层的厚度薄到一定程度时,磁性层之间将会发生磁性耦合现象,这种耦合对多层膜的磁特性也有很大影响.

纳米磁性多层膜真正引起广泛注意还不足十年的时间,在这样短的时间内,由此引出的许

多问题尚处于理论和实验上的探索阶段.显然不可能得到完全解决.在研究中还出现了许多上文中未提及的新的磁学现象,如多层膜的二维磁性及准零维状态下的超顺磁性.对各种多层膜实验现象的观察和数据积累,以及不断完善解释多层膜磁性的各种理论模型将是近期多层膜研究工作的主要方面.多层膜的应用开发也会是这方面工作的重要组成部分和目标.

[1] B. Heinrich et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **93** (1991),75.
 [2] M. Doyama et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **93** (1991),374.
 [3] Z. S. Shan and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.*, **67** (1990),5713.
 [4] D. G. Stinson and S. C. Shun, *J. Appl. Phys.*, **67** (1990),4459.
 [5] D. Weller et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **93** (1991),183.
 [6] C.-J. Lin et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **93** (1991),194.
 [7] L. J. Huang et al., *Phys. Rev. B*, **41**(1990),9523.
 [8] P. F. Carcia et al., *Appl. Phys. Lett.*, **47**(1985), 178.
 [9] F. J. A. den Broeder et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **93**(1991),562.
 [10] B. N. Engel and C. M. Falco, *MRS Bulletin*, September (1990),34.
 [11] H. J. G. Draaisma et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **66**(1987),351.
 [12] C. J. Lin and H. V. Do, *INTERMAG*, Brighton, (1990), paper CB-02.
 [13] K. Sporn and D. Weller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **93**(1991),379.
 [14] T. Katayama et al., *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 4329.
 [15] R. Krishnan et al., *J. Appl. Phys.*, **67**(1990),5391.
 [16] Y. Wang et al., *MRS Spring Meeting U. S. A.*, (1991).
 [17] F. Pan et al., *J. Phys: Condes. Matter*, **4**(1992), L519.
 [18] A. J. Freeman et al., *MRS Bulletin*, Sept., (1990), 27.
 [19] S. Krompiewski et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **92** (1991),L295.
 [20] R. S. Beach et al., *J. Appl. Phys.*, **67**(1990),5719.