

沉积在液相基底表面磁性薄膜的形成机理和特性研究^{*}

叶全林 许晓军 叶高翔[†]

(浙江大学物理系 杭州 310027)

摘 要 采用气相沉积方法在硅油基底表面成功制备了一种具有近似自由支撑的新型铁薄膜系统,并研究了其生长机制、内应力分布以及低温磁特性.实验发现,此类铁薄膜的生长机制与沉积在液相基底表面非磁性薄膜的情况类似,即服从二阶段生长模型.在固定基底温度的条件下,当沉积速率较小时,可制得近似透明的连续铁薄膜,薄膜中呈现明显的特征尺寸达 $10^2 \mu\text{m}$ 数量级的带状准周期有序结构,它是由铁薄膜样品中内应力释放时所引起的薄膜板块间相互挤压而逐渐形成的.当沉积速率较大时,制得的连续铁薄膜呈金属色.实验发现,在临界温度 $T_c = 10\text{—}15\text{K}$ 附近,具有金属色的铁薄膜样品的矫顽力 H_c 有一明显的极大值峰.研究表明,这一奇异的矫顽力特性与液相基底表面铁薄膜中的原子团簇尺寸分布、无序的薄膜表面磁各向异性以及团簇间的磁性相互作用等因素有关.

关键词 液相基底,磁性薄膜,内应力,矫顽力

Formation mechanism and physical properties of a magnetic thin film system deposited on liquid substrates

YE Quan-Lin XU Xiao-Jun YE Gao-Xiang[†]

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract An almost freely sustained new iron film system deposited on a silicone oil surface by vapor phase deposition has been fabricated, and its growth mechanism, internal stress patterns and low temperature magnetic properties have been studied. It is found that the growth mechanism obeys the two-stage growth model which was construed for non-magnetic film systems on liquid substrates. At a fixed substrate temperature and low deposition rate the iron films are almost transparent, and large ordered crack patterns with a characteristic length on the order of $10^2 \mu\text{m}$ are observed. Experiment shows that the ordered patterns result from the extrusion and alternate insertion of different pieces of iron film, due to the internal stress released in the nearly freely sustained film system. For higher deposition rates, however, the iron films exhibit a normal metallic color and the temperature dependence of the coercivity $H_c(T)$ of the films has a marked maximum peak around the critical temperature $T_c = 10\text{—}15\text{K}$. Our experimental results show that the anomalous magnetic properties are due to the non-uniform particle size distribution, random surface anisotropy and interparticle interactions in the films.

Key words liquid substrate, magnetic thin film, internal stress, coercivity

1 引言

近几年来,沉积在固相基底表面(如 Cu, W, Au, Ag 等)的超薄铁薄膜系统研究取得了很大进

展^[1-5]. 由于原子近邻的对称性、原子数目及类型和

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10174063)、浙江省青年人才专项基金(批准号:1997-RC9603)资助项目

2004-09-07 收到初稿 2005-01-07 修回

[†] 通讯联系人. Email: gxye@mail.hz.zj.cn

晶格常数的改变,使得取决于原子局部环境的基本磁性发生了根本的改变,导致了許多磁性薄膜系统内部及其表面的磁矩、磁畴生长、居里温度、磁各向异性和磁交换耦合等与块体磁性材料的相应特性大相径庭,从而引起了一系列奇特的物理现象^[1-5]。

众所周知,基底性质对金属薄膜的微观结构及其物理特性有着重要的影响^[6-8]。尽管采用固相基底制备各类薄膜具有许多优点,如有利于控制和稳定薄膜的微观结构;可有效调控薄膜的物理参数等等,但由于固相基底与生长在其表面的薄膜间通常存在晶格失配、较强的相互黏附作用等因素,使得薄膜内部始终存在一定大小的内应力分布,从而对薄膜的诸多物理特性,如微观结构、超导临界温度、声子谱等产生明显的影响。

20世纪90年代以来,人们开始探索采用液相基底制备薄膜的可能性,并已在成膜机理、微观结构、输运特性、 $1/f$ 噪声谱等方面取得较大进展^[9-16]。已有的实验结果表明,沉积在液相基底(硅油、熔融玻璃等)表面的金、银等非磁性薄膜的生长机制服从所谓的二阶段生长模型^[10,13]:沉积原子在液相基底表面首先成核并凝聚成准圆形原子团簇;然后,这些原子团簇在液体表面作无规扩散和旋转运动,从而形成分枝状凝聚体,并随着薄膜名义厚度的增加,分枝状凝聚体逐渐相互连接成网状薄膜,最终形成连续的致密薄膜。与固相基底表面的情况相比,在液相基底表面形成的大尺寸金属原子团簇(约含 10^7-10^{10} 个原子)的扩散运动比较自由,其扩散系数可达 $10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ 数量级;由于较大的扩散系数,团簇可以较快地相互凝聚,因而形成了接近宏观尺寸的分枝状凝聚体,其分枝宽度约 $1\ \mu\text{m}$ 数量级,回转半径可达 $100\ \mu\text{m}$ 数量级以上。由于液相基底独特的性质,使得生长在其表面的非磁性金属薄膜不仅具有特征的微观结构,而且具有丰富的物理特性^[15,16]。

本文报道了生长在硅油基底表面磁性铁薄膜的生长机制、内应力分布以及低温磁特性。实验结果表明,与非磁性金属薄膜的情况类似,磁性铁薄膜的生长机制也服从二阶段生长模型。对于固定的基底温度,当沉积速率较小时,可制得近似透明的连续铁薄膜,薄膜中呈现明显的准周期内应力分布,其形成机理与此类薄膜的自由边界条件密切相关;当沉积速率较大时,所制得的铁薄膜呈金属色。低温磁特性测量显示,此类金属色铁薄膜的矫顽力 H_c 在临界温度 $T_c=10-15\text{K}$ 附近有一明显的极大值峰。研究表明,

该奇异的矫顽力特性与液相基底表面铁薄膜中的原子团簇尺寸分布、无序的薄膜表面磁各向异性以及团簇间的磁性相互作用等因素密切相关。

2 实验方法

样品采用真空蒸发方法在室温下制备而成。先将一小滴纯净的硅油(DOW CORNING 705,室温下其蒸汽压小于 10^{-8}Pa)均匀涂抹在磨砂载玻片的表面,其面积为 $10\times 10\text{mm}^2$,硅油的厚度约为 0.5mm ,以此作为样品的液相基底;再将液相基底放入真空室内的蒸发源下方,相距约 125mm ;待真空室气压降为 $6\times 10^{-4}\text{Pa}$ 后,由电热丝(钨丝)加热,使纯度为99.58%的纯铁丝(低温磁特性测量时所用样品的铁丝纯度为99.99%)熔化蒸发。沉积速率 f 和薄膜名义厚度 d 由石英晶振测厚仪(OLVAC CRTM-8000)监测控制,并由轮廓仪(α -step 200轮廓仪, TENCOR)校正。沉积结束后,让样品在真空室中保留时间间隔 Δt (这是本实验中非常重要的实验参数,详见3.2节描述),然后向真空室中缓慢充入空气,打开真空室取出样品,用光学显微镜(Leica DM-LM)对薄膜的表面进行观察分析,并拍摄其反射和透射的表面形貌照片。

被用于低温磁测量的样品还要进行脱膜处理,过程如下:先用干净的载玻片表面粘附生长在硅油表面的铁薄膜,从而将薄膜从硅油表面脱离下来,并用丙酮和酒精清洗干净,凉干后装入磁测量系统(Quantum Design PPMS)进行磁性能测量,测量温度 $T=2-300\text{K}$ 。原子力显微镜(AFM, SPI3800N, Seiko)、透射电子显微镜(TEM, JEM-2010)和X射线衍射(XRD, Rigaku D/Max 2500/PC)分别被用于观察和分析脱膜后薄膜的表面形貌、微观结构和晶相结构。

实验发现,铁薄膜样品的微观结构以及物理特性对沉积薄膜时液相基底的温度十分敏感。一般来说,对于固定的基底温度,当沉积速率较小时,可制得透明的铁薄膜;当沉积速率较大时,所制得的铁薄膜呈金属色。本文中所制备的连续铁薄膜选用了两组沉积速率 f 和基底温度(即室温)RT:当 $RT=30\pm 5^\circ\text{C}$ 和 $f=0.1-1.8\text{nm/s}$ 时,制得透明的铁薄膜;而当 $RT=18\pm 2^\circ\text{C}$ 和 $f=0.8\pm 0.1\text{nm/s}$ 时,制得金属色的铁薄膜。

3 实验结果和分析

3.1 成膜机理^[17]

图 1 为沉积在硅油基底表面的分枝状铁原子凝聚体的形貌照片 (a) 和 (b) 分别是同一透明铁薄膜样品中不同位置的两幅照片. 实验发现, 硅油基底表面的沉积铁原子及其团簇具有较大的扩散系数, 它们在沉积时和沉积后以较快的速度做线扩散运动和转动. 当样品从真空室中被取出时, 硅油表面的铁原子已经形成分枝状凝聚体且其分布的不均匀性已十分明显. 因此, 图 1 给出的薄膜名义厚度并不是分枝状凝聚体的实际厚度. 当铁薄膜样品的某些区域出现清晰的分枝状凝聚体时, 另外一些区域可能已经形成连续薄膜了. 因此, 沉积所得到的连续铁薄膜的均匀性与沉积速率有关. 实验测得铁原子凝聚体的分枝宽度约为 $1 \mu\text{m}$ 数量级, 且几乎不随沉积条件而改变^[10, 13]. 随着薄膜名义厚度 d 的增加, 分枝状凝聚体的密度和分枝的长度不断增加. 然后经过无规扩散和旋转, 它们相互连接成网状薄膜. 当 d 超过一定值以后, 网状薄膜最终演变成连续致密的铁薄膜.

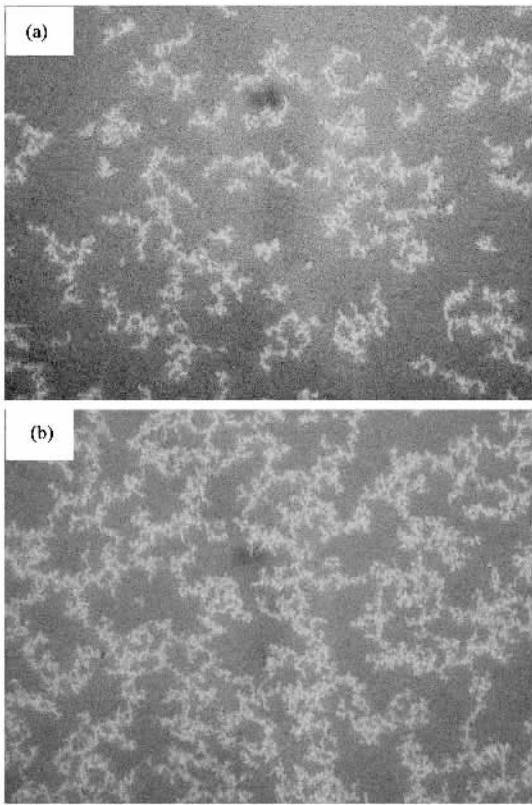


图 1 硅油基底表面分枝状铁原子凝聚体的形貌 (白色部分) (a) 和 (b) 为同一透明薄膜样品中不同区域的形貌图, 照片面积均为 $60 \times 45 \mu\text{m}^2$, $\Delta t = 0.5 \text{ h}$, $f = 0.7 \text{ nm/s}$, $d = 28 \text{ nm}$. 由于在透明和金属色两类铁薄膜中发现的分形凝聚体形貌十分相似, 因此, 文中对此不加以区别)

图 1 中所呈现的分枝状凝聚体形貌以及生长过程与沉积在液相基底表面的非磁性薄膜的情况十分

相似^[10, 13, 16]. 经计算, 图 1 中的分枝状凝聚体的分形维数为 1.3—1.5, 这与描述非磁性粒子的团簇—团簇凝聚 (CCA) 模型的结果一致^[11, 18]. 这些结果均说明铁薄膜的形成过程也服从二阶段生长过程. 换言之, 从现有的实验结果看, 铁原子及其团簇之间的磁相互作用对磁性铁薄膜的生长机理并没有产生明显的影响.

3.2 透明铁薄膜中的带状有序结构^[17, 19]

在连续透明的铁薄膜样品中, 观察到了具有准周期特征的带状有序结构, 如图 2 所示. 此类有序结构一般是从薄膜的边缘向中间区域逐渐生长, 它们是由许多相邻且相互平行的畴块相互拼接而成. 相邻畴块的宽度 w 不尽相同, 但它们的长度 L 基本一致, 因而整条有序结构呈现带状形貌 [图 2(a) 和 (b)]. 实验中观察到的单条带状有序结构的最大长度可达 5 mm, 畴块的最大长度和宽度分别为 $L_{\text{max}} = 5 \times 10^2 \mu\text{m}$, $w_{\text{max}} = 3.6 \times 10^2 \mu\text{m}$. 当两条带状有序结构相遇时, 它们会几乎无干涉的相互交叉, 如图 2(a) 所示. 根据有序结构的生长方向可以判断: 一条有序结构可以一分为二, 两条有序结构也可以合二为一, 如图 2(b) 所示. 从图 2(b) 不难看出, 合并后 (或分叉前) 畴块的长度 L_1 约等于合并前 (或分叉后) 两畴块的长度 L_2 和 L_3 之和, 即

$$L_1 = L_2 + L_3, \quad (1)$$

而且合并 (或分叉) 前后畴块与畴块之间在其长度方向基本保持平行. 有序结构中的畴块形貌一般为长方形, 即其内角 θ 值大多为 90° [图 2(a)], 但某些畴块中的 θ 值距 90° 甚远, 甚至在同一条有序结构中, 可明显观察到畴块内角的变化过程. 然而此时畴块与畴块之间在其长度方向上仍基本保持平行 [图 2(c) 和 (d)]. 图 2(d) 是图 2(c) 中的薄膜被脱膜后的有序结构下表面形貌照片, 根据图 2(c) 和 (d) 中箭头 1 和 2 所示畴块的特征细节可以明显地看出它们同属一条带状有序结构. 这种薄膜上下表面有序结构形貌一一对应的现象表明此类有序结构不是薄膜的表面结构, 而是一种贯穿薄膜上下表面的体结构.

在本实验的范围内, 即 $f = 0.1—1.8 \text{ nm/s}$, $d = 5—60 \text{ nm}$ 和 $\Delta t > 2 \text{ h}$ 范围内, 上述现象普遍存在于所有连续的透明铁薄膜样品之中.

应该指出, 图 2 中所呈现的带状有序结构并没有严格的周期性, 但其畴块宽度分布仍具有明显特征. 如果对样品中带状有序结构的畴块宽度进行统计, 将同一条带状有序结构中宽度为 w 的畴块出现

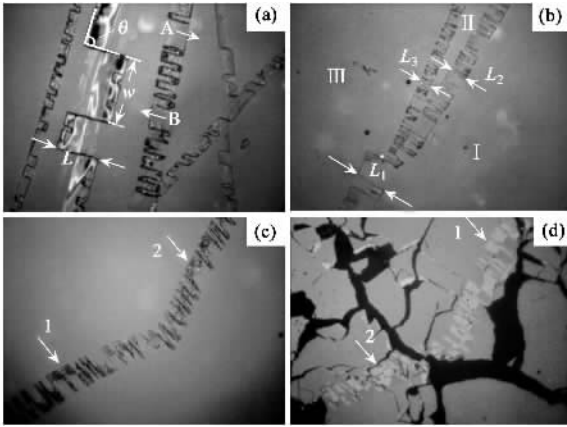


图2 透明铁薄膜中典型的准周期带状有序结构形貌 (a)和 (b): $\Delta t = 10\text{h}$ $f = 1.8\text{ nm/s}$ $d = 35\text{nm}$ (c)和 (d): $\Delta t = 5\text{h}$ $f = 0.4\text{ nm/s}$ $d = 32\text{ nm}$ (照片面积均为 $145 \times 105\mu\text{m}^2$)

的次数记为 n , 则可得到该条带状有序结构中畴块的 $n-w$ 分布图. 图3给出了典型的一条有序结构中全部畴块的宽度分布图, 从中可以看出 畴块宽度出现了明显的最可几分布峰值, 如图3中的 I 和 II 所示, 如果选择较规则的带状有序结构并统计足够多的畴块宽度, 则峰 II 将更明显; 而且 I 峰和 II 峰所对应的畴块宽度比约为 1:3, 它们具有近似的倍数关系. 另外, 如果根据同一条带状有序结构中畴块开口的朝向将畴块分为 A 类畴块和 B 类畴块, 如图 2(a) 所示, 我们发现同一条有序结构中 A 类畴块和 B 类畴块的宽度分布与整条有序结构畴块的宽度分布具有相同的规律, 表明带状有序结构中 A 类和 B 类畴块具有近似的几何对称性, 显示了铁薄膜中非局域的特征准周期微观结构. 一般认为, 这样的对称结构有利于减小薄膜中的内应力以及系统自由能^[20], 从而使此类具有近似自由边界条件的铁薄膜处于相对的稳定状态.

图2中所示的带状有序结构是样品从真空室中被取出后发现的. 为了进一步研究其形成过程, 我们做了一组样品, 它们在真空室中放置的时间 Δt 由 $\Delta t = 0.5\text{h}$ 变化至 $\Delta t = 40\text{h}$. 结果发现当 $\Delta t \leq 2\text{h}$ 时, 铁薄膜中未能观察到任何畴块及带状有序结构; 当 $\Delta t > 2\text{h}$ 时, 畴块开始出现在样品的边缘处, 随着 Δt 的增加, 畴块的数目和长度不断增加, 带状有序结构不断地从薄膜的边缘向中间区域延伸; 当 $\Delta t \geq 10\text{h}$ 以后, 带状有序结构的长度和宽度均不再有明显的变化, 生长过程基本停止, 说明在沉积结束 10 h 后, 铁薄膜中的内应力已基本释放完毕, 薄膜的自由能趋于极小值.

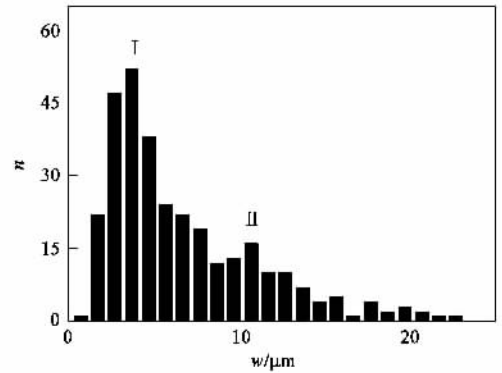


图3 带状有序结构中畴块的宽度分布 ($\Delta t = 40\text{h}$ $f = 1.7\text{ nm/s}$ $d = 15\text{nm}$)

最近在连续的铝薄膜和金薄膜中也发现了类似于图2的特征带状有序结构, 而且它们的形状和尺度均极为相似^[21, 22], 因此, 图2中所示的有序结构的形成与铁原子之间的磁相互作用没有必然联系. 现有的实验结果表明: 图2中所示的带状有序结构是液相基底表面金属薄膜中特有的一种准周期结构, 它应该与此薄膜的特征自由边界条件密切相关.

众所周知, 薄膜与基底的相互作用对薄膜内应力的分布有很大影响^[23, 24]. 由于液相基底特殊的物理性质, 沉积在其表面的薄膜与液相基底间的切向相互作用非常微弱, 薄膜具有特征的自由边界条件, 因而是一种近似自由支撑的薄膜系统, 其中的内应力释放以及结构趋于稳态的过程显得比较容易实现^[20]. 另一方面, 具有近似自由支撑边界条件的薄膜系统一般具有非常丰富的内应力振荡分布模式^[25], 薄膜通过释放其中的内应力而减小系统自由能, 从而使系统达到稳定状态. 因此, 图2所示的具有特征准周期性的带状有序结构是此类近似自由支撑铁薄膜系统内应力释放的一种形式.

实验还观察到了有序结构中畴块内外区域的表面形貌的明显差异, 如图4所示. 该差异反映了畴块内外存在不同的微观结构, 说明铁薄膜中的特征带状有序结构是由薄膜内应力释放引起的局部微观结构不同所致.

进一步的实验结果表明: 当铁薄膜中的内应力超过一定临界值时, 薄膜发生破裂, 由于特征的自由边界条件, 破裂后的铁薄膜板块发生相互挤压, 并导致两薄膜板块的相互穿插和叠加, 从而最终形成如图2所示的带状有序结构, 因此, 有序结构内部应由两层薄膜叠加而成. 图5给出的是铁薄膜中带状有序结构上表面的反射和透射照片. 图5(b)中较暗的



图4 铁薄膜有序结构中畴块的形貌(照片面积为 $145 \times 105 \mu\text{m}^2$, $\Delta t = 15 \text{ h}$, $f = 0.6 \text{ nm/s}$, $d = 20 \text{ nm}$)

区域与图5(a)中的有序结构一一对应(见图中的白线框区域),说明在这些区域中两层薄膜发生了完全叠加而没有任何卷曲.两层薄膜相互穿插和叠加时,由于薄膜上下表面的微结构和内应力分布不同,经常会导致薄膜的卷曲,而卷曲处会有更多层薄膜的叠加,从而使这些区域的颜色变得更加暗,如图5(b)中箭头所示,它们可以通过卷曲和未卷曲处的面积互补性来精确识别.实验还发现,两层薄膜穿插叠加时,薄膜的卷曲均发生在被穿插到接近油面的那层薄膜上.

根据上述带状有序结构的形成原理,很容易理解图2(b)中有序结构合并(或分叉)前后畴块长度的关系(1)式:由于压应力的存在,薄膜首先沿某方向破裂,将整块薄膜分成两个板块,即I板块和I+III合成板块[见图2(b)],它们的相互挤压和穿插叠加,形成了畴块长度为 L_2 的有序结构;然后,II+III合成板块沿某方向破裂而形成板块II和板块III,同时薄膜板块I与II之间的相对运动停止,它们作为一个整体与薄膜板块III进行相互挤压和穿插叠加,从而形成畴块长度为 L_3 的有序结构.这一运动的结果也使原来板块I和III之间的畴块长度为 L_2 的有序结构增加至 $L_2 + L_3 = L_1$,亦即(1)式.图2(b)中带状有序结构合并(或交叉)前后畴块与畴块之间在它们的长度方向上基本保持平行,说明薄膜板块间相互挤压的相对运动方向是基本一致的.薄膜板块间的这种先后穿插叠加也使得两条有序结构相互交叉时互不干涉[如图2(a)].实验发现,薄膜板块的相对运动方向与薄膜破裂方向的夹角构成了畴块的内角,当相对运动方向与破裂方向垂直时所形成的畴块的内角 θ 近似呈 90° .

理论上,通常采用经典的薄板弯曲模型来分析

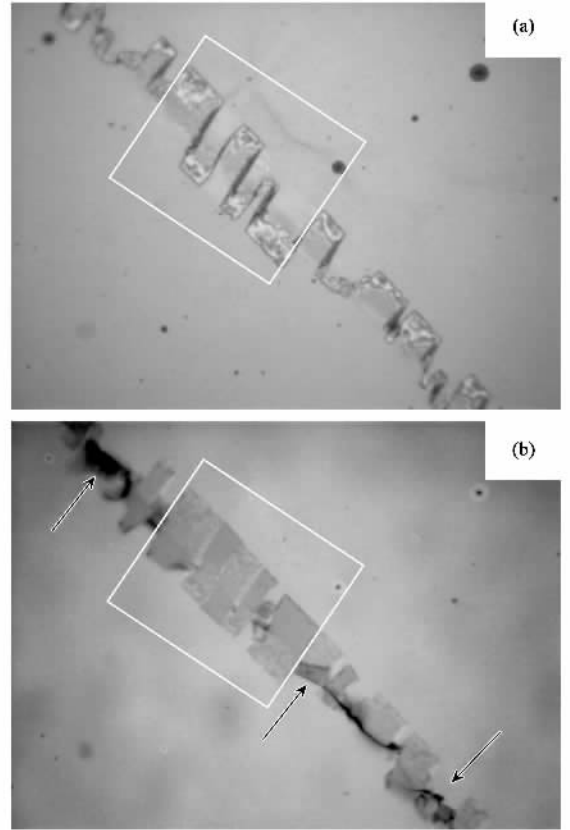


图5 铁薄膜中带状有序结构上表面的反射和透射照片(a)为反射照片,(b)为对应于(a)的透射照片(照片面积均为 $290 \times 210 \mu\text{m}^2$, $\Delta t = 3.5 \text{ h}$, $f = 0.8 \text{ nm/s}$, $d = 60 \text{ nm}$)

薄膜中的内应力分布,该理论模型预言薄膜中可以同时存在一系列不同类型的正弦型内应力分布^[26-27].事实上,沉积在液相基底表面的金属薄膜中已经观察到了丰富的正弦型内应力分布^[25].图2至图5所示的带状有序结构及其准周期特征则进一步证实了该理论预言:沉积在液相基底表面的金属薄膜中同时存在不同振幅和频率的一系列正弦型(或余弦型)内应力分布,它们的相互叠加,形成了具有特征频谱的畴块型内应力场,而该内应力场的逐渐释放最终导致了带状有序结构的形成^[17,19,21,22].

总之,相对于固相基底而言,由于液相基底与生长在其表面的薄膜间相互黏附作用非常小,薄膜处于近似自由支撑的状态.因此,铁薄膜系统中的有序结构直接反映了薄膜内应力特征,它为系统研究薄膜内应力的分布以及演化机理提供了一个有效的途径.

3.3 金属色铁薄膜的磁特性^[28,29]

当基底温度 $RT = 18 \pm 2^\circ\text{C}$ 和沉积速率 $f = 0.8 \pm 0.1 \text{ nm/s}$ 时,所制得的铁薄膜呈金属色.图6(a)的X

射线衍射(XRD)图谱显示:此类金属色铁薄膜为多晶薄膜,晶粒呈体心立方结构,其平均尺寸约为6—10 nm.这一结论还得到了高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)测量的进一步证实,且其照片显示晶粒大小分布不均,见图6(b).另一方面,原子力显微镜(AFM)表面分析结果显示该铁薄膜样品表面非常粗糙,对于较薄的铁薄膜,其粗糙程度(即表面起伏大小)可与薄膜厚度相比拟^[28].

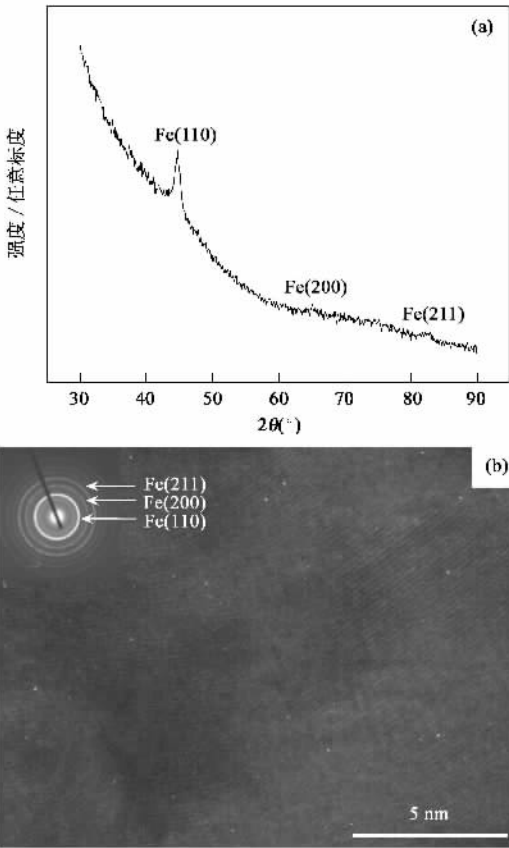


图6 (a)样品的X射线衍射图谱($\Delta t = 0.5 \text{ h}$ $d = 30 \text{ nm}$ $f = 0.8 \text{ nm/s}$) (b)样品的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)照片(插图为多晶衍射环 $\Delta t = 0.5 \text{ h}$ $d = 20 \text{ nm}$ $f = 0.8 \text{ nm/s}$)

对于所有被用于低温磁特性测量的铁薄膜样品,均有 $\Delta t = 0.5 \text{ h}$.根据此类铁薄膜系统在不同测量温度时测得的外磁场平行于薄膜平面的磁滞回线,得到了薄膜平面内的矫顽力 H_c 随温度的变化关系,如图7所示.为了描述方便,定义薄膜名义厚度 d 为10 nm、20 nm和35 nm的样品分别为S1、S2和S3.为了比较,图7还给出了在相同沉积条件下生长在玻璃表面铁薄膜样品的矫顽力随温度的变化曲线(即样品S4, $d = 20 \text{ nm}$).从图7中可以看出,液相基底表面铁薄膜的矫顽力 H_c 在临界温度 $T_c = 10—15 \text{ K}$ 附近有一明显的极大值峰,即 H_c 的极大值峰

所对应的温度定义为临界温度 T_c ,如图7所示.实验发现, H_c 的极值峰的高度随薄膜厚度增大而急剧减小,当薄膜厚度 $d > 35 \text{ nm}$,矫顽力极大值峰消失,此时矫顽力随温度的变化关系与沉积在玻璃表面的铁薄膜(即样品S4)的情况一致,也与沉积在其他固相基底表面磁性薄膜的矫顽力特征相符合^[30,31].

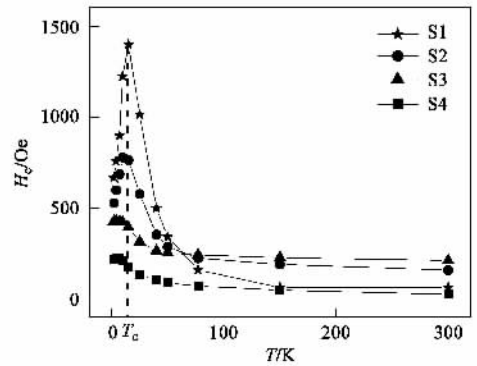


图7 薄膜平面内的矫顽力 H_c 随温度的变化曲线(S1、S2和S3分别为沉积在硅油基底表面的三个铁薄膜样品,相应的薄膜厚度分别为10 nm、20 nm和35 nm,样品S4为沉积在玻璃表面的铁薄膜,薄膜厚度为20 nm)

根据已有的矫顽力随温度变化的理论,

$$H_c(T) \propto T^\alpha, \quad (2)$$

其中 $\alpha = 1/2$ 为单轴无相互作用粒子系统,其磁各向异性轴平行于外磁场; $\alpha = 3/4$ 为忽略磁相互作用的易磁化轴无序的粒子系统^[30].利用(2)式拟合实验数据时发现,理论结果与实验数据很不吻合,如图8所示.它说明该矫顽力理论不适用于液相基底表面的铁薄膜系统.

众所周知,由于粒子尺寸的不均匀分布引起的各向异性势垒分布会导致粒子磁矩翻转和被阻塞过程的不一致性,从而在某个温度范围内会同时存在超顺磁粒子和被阻塞粒子,因此,导致不同于上述理论所描述的矫顽力行为.由于沉积在硅油基底表面铁薄膜中的粒子大小不均,且呈高斯分布,因此,考虑由粒子尺寸分布引起的各向异性势垒后,得到忽略磁相互作用系统的矫顽力方程^[30]:

$$H_c = H'_c [1 + (H'_c \cdot a/T) \cdot \chi(T)/(1 - \chi(T))] \quad (3)$$

上式中 $H'_c = H_c^0(1 - bT^{3/4})$ 是单轴无序系统被阻塞粒子的矫顽力,其中 H_c^0 是 $T = 0 \text{ K}$ 时的矫顽力, b 是依赖于各向异性常数 K 和被阻塞粒子平均体积 V' 的常数, $\mu = VM_s/6k_B$ 是一个几乎不随温度变化的常数,其中 V 是超顺磁粒子的平均体积, M_s 是饱

和磁化强度 k_B 是玻尔兹曼常数 $\chi(T)$ 是温度为 T 时的超顺磁粒子所占的体积比. 根据硅油表面铁薄膜中粒子尺寸呈高斯分布这一特点,

$$\chi(T) = 0.5 \{1 + \operatorname{erf}[(T - T_0) / \sqrt{2} \cdot \sigma']\} \quad (4)$$

式中 $T_0 = V_0 K / 25 k_B$ 是平均阻塞温度, 其中 V_0 是所有粒子的平均体积; $\sigma' = \sigma K / 25 k_B$. 将由方程 (3) 式得到的矫顽力理论结果与实验数据进行拟合, 发现在 $T > T_c$ 时理论与实验相当吻合, 如图 8 所示. 在拟合中得到样品 S1 和 S2 的最佳拟合参数分别为: (S1) $H_c^0 = 2900 \text{ Oe}$, $T_0 = 127 \text{ K}$, $\sigma' = 37 \text{ K}$; (S2) $H_c^0 = 1080 \text{ Oe}$, $T_0 = 115 \text{ K}$, $\sigma' = 34 \text{ K}$ (见图 8). 根据这些拟合参数(拟合所用的各向异性常数 $K = 10^5 \text{ erg/cm}^3$)理论求得样品 S1 和 S2 的粒子平均半径分别为 $10.2 \pm 1.7 \text{ nm}$ 和 $9.8 \pm 1.6 \text{ nm}$, 且粒子的平均半径随薄膜厚度的增大而减小, 最终趋向于玻璃表面铁薄膜中粒子的平均半径值, 此结果与 XRD 谱图和 HRTEM 照片得到的晶粒尺寸(6—10 nm)基本相符合, 它们属于同一数量级.

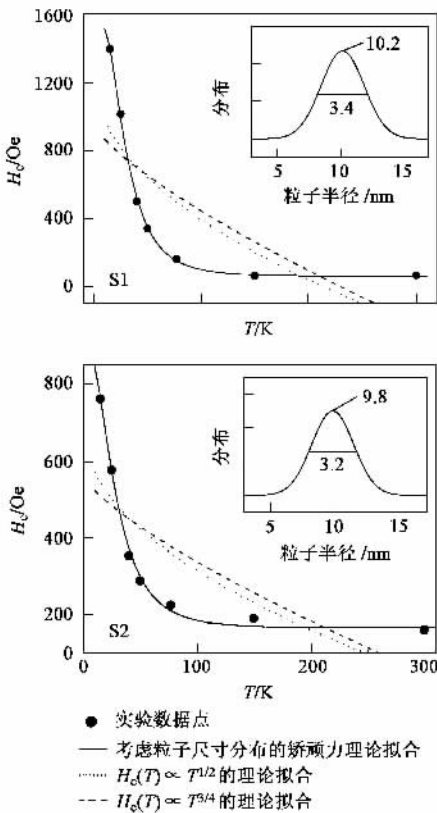


图 8 样品 S1 和 S2 的薄膜平面内的矫顽力 $H_c(T > T_c)$ 随温度的变化关系

上述结果表明, 尽管各向异性能势垒也受粒子间磁性相互作用的影响^[32], 但只有考虑了粒子尺寸

分布因素的 $H_c(T)$ 理论才与实验结果相吻合, 说明当 $T > T_c$ 时, 粒子尺寸不均匀分布是影响矫顽力的主导因素^[30].

为了研究铁薄膜在 $T < T_c$ 时的表面磁各向异性, 实验测得外磁场分别平行和垂直于薄膜平面的磁滞回线, 如图 9 所示. 图中的磁滞回线形状类似, 如剩磁比 $M(\perp) / M(\parallel) > 0.5$, 且随温度下降而增大 (见图 9). 矫顽力之比 $H_c(\perp) / H_c(\parallel) \approx 1$. 这些结果表明: 该铁薄膜系统中粒子的易磁化轴并不都在薄膜平面内, 而是存在与薄膜平面成一定角度的易磁化轴, 因此, 硅油表面铁薄膜的表面磁各向异性具有一定的无序性, 且随温度的降低而增强^[33].

图 10 给出了由铁薄膜平面内的剩磁比 M_r / M_s 随温度的变化关系. 与矫顽力随温度的变化关系类似, 硅油基底表面铁薄膜的剩磁比 M_r / M_s 在 $T_c = 10\text{—}15 \text{ K}$ 附近也出现极大值峰, 而玻璃基底表面铁薄膜的剩磁比并未出现极大值峰. 从原则上讲, 剩磁比随温度的变化关系反映了磁矩翻转的势垒分布^[34], 从而可以根据剩磁比分析粒子间磁性相互作用效应^[32]. 与其他的磁性材料相比^[35—37], 图 10 中所示的剩磁比行为表明: 随着温度的降低, 硅油基底表面的铁薄膜系统中存在着较强的磁性相互作用, 如交换耦合和磁极相互作用等, 从而导致 H_c 的下降.

根据上述分析, 我们认为当 $T < T_c$ 时, 随着温度的下降, 无序的表面磁各向异性和较强的粒子(或团簇)间磁相互作用的效应逐渐明显, 并随着温度的下降逐渐成为主要因素, 产生了无序的聚集磁态 (disordered collective magnetic state), 从而导致了 $T < T_c$ 时矫顽力的减小^[35—38]. 现有的实验结果定性表明导致低温磁特性的物理机制和具体过程十分复杂, 要定量地解释这一物理过程还需进一步的实验和理论研究.

上述实验结果表明奇异的矫顽力特性与液相基底的物理特性密切相关. 根据上一节(3.2)的分析可知, 沉积在液相基底表面的铁薄膜是一种具有近似自由支撑边界条件的系统, 其成膜过程决定了该薄膜系统的特征微观结构、表面形貌、内应力分布以及与磁特性有关的一系列物理过程, 如粒子尺寸分布、无序的表面磁各向异性和粒子间较强的磁性相互作用等, 从而导致了不同于固相基底表面磁性薄膜的奇异磁特性.

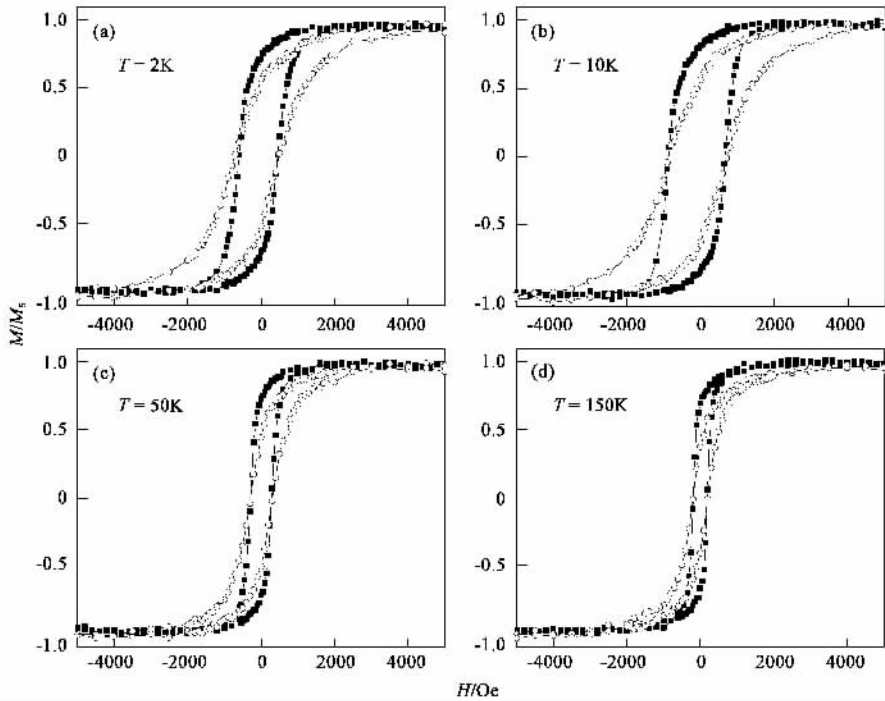


图9 外磁场垂直(空心圆)和平行(实心圆)于薄膜样品(S2)平面的磁滞回线 外磁场垂直和平行于薄膜平面的剩磁比分别为 (a) $M_r(\perp) / M_r(\parallel) = 0.75$ (b) $M_r(\perp) / M_r(\parallel) = 0.72$; (c) $M_r(\perp) / M_r(\parallel) = 0.65$ (d) $M_r(\perp) / M_r(\parallel) = 0.57$]

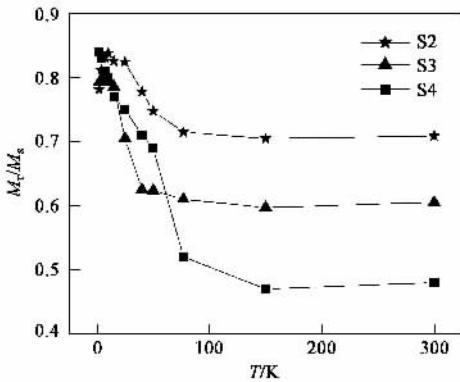


图10 样品 S2 S3 和 S4 的薄膜平面内剩磁比 M_r / M_s 随温度的变化曲线

4 结论

本文研究了液相基底表面磁性铁薄膜的成膜机理、内应力分布以及低温磁特性,主要得到以下结论:

(1) 与非磁性金属薄膜的成膜机理类似,沉积在硅油基底表面铁薄膜的生长过程服从二阶段生长模型:沉积铁原子先成核凝聚成准圆形原子团簇,然后经过无规扩散和旋转,原子团簇逐渐凝聚成分枝状凝聚体,它们的生长和相互连接最终形成连续的致密薄膜。

(2) 在透明的连续铁薄膜中,观察到了接近宏观尺度且具有特征准周期性的带状有序结构.实验表明,此类有序结构是由于液相基底表面铁薄膜板块间相互挤压而形成的,它也是该近似自由支撑薄膜系统中内应力释放的一种形式。

(3) 金属色铁薄膜的矫顽力 H_c 的大小与温度有关.在临界温度 $T_c = 10 - 15$ K 附近, H_c 有一明显的极大值峰,且在一定的薄膜厚度范围内,薄膜越薄,此峰值越大.研究结果表明,该奇异的矫顽力特性与液相基底表面铁薄膜的粒子尺寸分布、无序的薄膜表面磁各向异性以及粒子间的磁性相互作用等因素有关。

以上介绍了生长在液相基底表面磁性铁薄膜的诸多研究成果.随着研究工作的不断深入,各类深层次物理问题逐渐显现出来,如:透明铁薄膜和金属色铁薄膜的形成机理、微观结构标定和各类物理特性的差异,带状准周期有序结构中微观结构的演化过程以及与原子及其团簇的自发凝聚的关系,磁性粒子之间的相互作用、磁畴结构、磁化弛豫、矫顽力的动力学行为等,为进一步的研究工作提供了线索.由于液相基底与各种尺度的磁性粒子特殊的相互作用,使得液相基底表面磁性薄膜的微观结构和物理特性与生长在固相基底表面磁性薄膜的相应情况有很大差别,因此,我们希望本文的结果和方法能为进一步研究磁性

薄膜中的诸多基础问题,如磁畴生长、磁化特性、低维及尺寸磁效应等起到抛砖引玉的作用。

参 考 文 献

- [1] Donath M. J. Phys. :Condense. Matter. ,1999 ,11 :9421
 [2] Biedermann A ,Tschelieβnig R ,Schmid M *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2001 ,87 :086103
 [3] Qian X ,Hübner W. Phys. Rev. B ,2003 ,67 :184414
 [4] Qian D ,Jin X F ,Barthel J *et al.* Phys. Rev. B ,2002 ,66 :172406
 [5] Amemiya K ,Kitagawa S ,Matsumura *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2004 ,84 :936
 [6] Haus J W *et al.* Phys. Rep. ,1987 ,150 :263
 [7] Kale S ,Bhagat S M ,Lofland S E *et al.* Phys. Rev. B ,2001 ,64 :205413
 [8] Bowden N ,Brittain S ,Evans A G *et al.* Nature ,1998 ,393 :146
 [9] Ye G X ,Feng C M ,Zhang Q R *et al.* Chin. Phys. Lett. ,1996 ,13 :772
 [10] Ye G X ,Michely Th ,Weidenhof V *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1998 ,81 :622
 [11] Luo M B ,Ye G X ,Xia A G *et al.* Phys. Rev. B ,1999 ,59 :3218
 [12] Yang B ,Scheidtmann J ,Mayer J *et al.* Surf. Sci. ,2002 ,497 :100
 [13] Ye G X ,Xia A G ,Gao G L *et al.* Phys. Rev. B ,2001 ,63 :125405
 [14] Ye G X ,Michely Th ,Wuttig M. Phys. Rev. B ,2002 ,65 :205409
 [15] Tao X M ,Ye G X ,Ye Q L *et al.* Phys. Rev. B ,2002 ,66 :115406
 [16] Yang B ,Xia A G ,Jin J S *et al.* J. Phys. :Condens. Matter ,2002 ,14 :10051
 [17] Ye Q L ,Yu S J ,Jin J S *et al.* Chin. Phys. Lett. ,2003 ,20 :1109
 [18] Meakin P. Phys. Rev. Lett. ,1983 ,51 :1119
 [19] Ye Q L ,Xu X J ,Cai P G *et al.* Phys. Lett. A ,2003 ,318 :457
 [20] Williams D R M. Phys. Rev. Lett. ,1995 ,75 :453
 [21] Yu S J ,Zhang Y J ,Ye Q L *et al.* Phys. Rev. B ,2003 ,68 :193403
 [22] Yu S J ,Zhang Y J ,Cai P G *et al.* J. Phys. :Condens. Matter ,2004 ,16 :L147
 [23] Muller J ,Grant M. Phys. Rev. Lett. ,1999 ,82 :1736
 [24] Mayr S G ,Samwer K. Phys. Rev. Lett. ,2001 ,87 :36105
 [25] Cai P G ,Yu S J ,Ye Q L *et al.* Phys. Lett. A ,2003 ,312 :119
 [26] Iyer S B ,Harshavardhan K S ,Kumar V. Thin Solid Films ,1995 ,256 :94
 [27] Nir D. Thin Solid Films ,1984 ,112 :41
 [28] Xu X J ,Ye Q L ,Feng C M *et al.* submitted to J. Magn. Magn. Mater
 [29] Ye Q L ,Feng C M ,Xu X J *et al.* submitted to Phys. Rev. B
 [30] Vavassori P ,Angeli E ,Bisero D *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2001 ,79 :2225
 [31] Gangopadhyay S ,Hadjipanayis G C ,Dale B *et al.* Phys. Rev. B ,1992 ,45 :9778
 [32] Dormann J L ,Fiorani D ,Tronc E. Adv. Chem. Phys. ,1997 ,98 :283
 [33] Xu Y F ,Wang J P ,Pock C K *et al.* IEEE Tran. Magn. ,2001 ,37 :1491
 [34] Ed. Dormann J L ,Fiorani D. Magnetic Properties of Fine Particles. Amsterdam :North-Holland ,1992
 [35] Zysler R D ,Fiorani D ,Testa A M. J. Magn. Magn. Mater. ,2001 ,224 :5 Zysler R D ,Ramos C A ,De Biasi E *et al.* J. Magn. Magn. Mater. ,2000 ,221 :37
 [36] Luo W ,Nagel S R ,Rosenbaum T F *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1991 ,67 :2721
 [37] Kechrakos D ,Trohidou K N. Phys. Rev. B ,1998 ,58 :12169
 [38] Dormann J L ,Fiorani D ,Cherkaoui R *et al.* J. Magn. Magn. Mater. ,1999 ,203 :23

· 物理新闻和动态 ·

材料表面对超冷原子的量子反射

一只钢球抛向坚硬的表面,在二者接触之后,钢球将被表面反射,这一图像是人们的经典直觉.然而,如果将钢球换成原子,表面反射过程将有许多新特点.例如,原子可能在尚未接触到表面之前就“掉头”折返,这一现象被称为量子反射.与量子隧穿一样,量子反射也是源于粒子的波粒二象性.

一般说来,当入射原子与表面之间的距离小到原子直径的若干倍时,二者之间的吸引相互作用就变得明显.量子反射作为一种机制,可以屏蔽固体表面对原子运动的复杂影响,以致于减少“吸附”之类的事件发生.以往,为了避免入射原子接近固体表面,所采用的是“倏逝波镜”技术,该技术利用激光在表面上方所产生的电磁力偏转原子.但是,为了研究“原子-表面”相互作用,人们更希望没有激光这类外部因素的干扰.

温度为 mK 量级的超冷原子,其德布罗意波长与表面吸引势的作用范围相当.此时,原子的入射速度越小,在表面发生量子反射的几率将越大.当入射速度的垂直分量趋于零,几率将达到 100%.

最近,美国麻省理工学院由诺贝尔奖得主 Ketterle W 领导的小组,利用冷却到 10nK 的钠原子玻色-爱因斯坦凝聚体,完成了一个漂亮的量子反射实验.研究者令凝聚物作为一个整体与硅表面“相碰”,入射速度只有 1—8mm/s.结果,观察到了高达 70% 的量子反射.专家预言,有关实验技术的进一步发展,将可能实现把超冷原子云装载到一个器壁处于室温的容器中.在此基础上,研究人员将深入理解凝聚体碰撞过程中的原子集体运动和个别运动之间的关系.

(戴闻 编译自 arXiv.org/abs/cond-mat/0405530 和 Physics World 2004 年第 8 期第 20 页)