

NiFeNb 种子层对坡莫合金磁滞回线的影响^{*}

张翠玲¹⁾ 郑瑞伦²⁾ 滕 蛟³⁾

¹⁾ 重庆工商大学理学院, 重庆 400067)

²⁾ 西南师范大学物理学院, 重庆 400715)

³⁾ 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2005 年 1 月 27 日收到, 2005 年 3 月 23 日收到修改稿)

以 NiFeNb 为种子层, 制备 $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x(5\text{nm})/(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})(20\text{nm})/\text{Ta}(3\text{nm})$ 系列膜, 并对其颗粒大小、磁滞回线及表面粗糙度等进行测量, 探讨种子层中 Nb 含量 x 对坡莫合金磁滞回线的影响. 结果表明, 以 NiFeNb 作种子层能更好地改善坡莫合金的微结构. Nb 含量为 23% 时的磁滞回线有最小的最大磁能积、矫顽力. 种子层影响坡莫合金磁滞回线的一个重要原因是脱附激活能等因素造成种子层具有不同的表面粗糙度, 进而使坡莫合金具有不同的微结构和磁性能.

关键词: NiFeNb 种子层, 坡莫合金, 磁滞回线, 粗糙度

PACC: 7550, 7560E

1. 引 言

随着磁记录面密度的提高, 要求 MR/GMR 传感器的磁芯材料在较薄的情况下也有较大的信号输出, 为得到好的 MR 特性, 人们已作了大量研究^[1]. 研究发现种子层对坡莫合金的微结构有较大的影响, 而薄膜的微结构对磁性能又有较大的影响. 对选取合适的种子层和最佳工艺条件以获得更好的磁性能是研究的一个重要方面. 传统工艺中普遍采用无磁性 Ta 作种子层, 它能改善材料的微结构. 2000 年 Lee 等人提出用 NiFeCr 作种子层代替 Ta, 能进一步改善它的微结构^[2]. Chen 等人的实验表明, NiFeNb 和 NiFeCr 的性能有很多相似的特点, 如当 Nb 或 Cr 原子百分比达到一定时, 三元合金的电阻率急剧上升, 磁性消失, 它们的抗氧化强度亦强于 Ta^[3], 且 Nb 原子和 Cr 原子的原子态相似, NiFeNb 和 NiFeCr 有相似的结构. 以 NiFeNb 作为种子层能否改善坡莫合金的微结构而提高其磁性能, 是值得探索而至今国内外未见报道的问题. 为此我们采用直流磁控溅射法, 以 NiFeNb 为种子层, 制备坡莫合金系列膜, 探讨种子层对其磁滞回线的影响.

2. 实验方法

采用直流多靶磁控溅射设备制备 $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x(5\text{nm})/(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})(20\text{nm})/\text{Ta}(3\text{nm})$ 系列样品, 其中组分 x 分别取 15%, 20%, 23%, 28%, 35%, Ta 为保护层, 基片为边长为 25mm 的康宁玻璃, 制备过程中使用循环水冷却, 在坡莫合金 $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$ 靶上放置形状规则的小 Nb 片以制备 $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x$ 层, 通过调节 Nb 片的位置和数量来调节 $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x$ 的组分 x ; 采用坡莫合金靶和 Ta 靶分别制备 $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$ 和 Ta 层. $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$ 和 Ta 的溅射靶速率分别为 0.09 nm/s 和 0.12 nm/s. NiFeNb 溅射速率为 0.11—0.13 nm/s, 与组分 x 有关. 溅射设备本底真空度为 5×10^{-5} Pa, 工作时充 0.5 Pa 的高纯 Ar. 镀膜时外加约 3600 A/m 的诱导磁场. 用 KYKY2800 扫描电子显微镜测量种子层中 Nb 的原子百分含量 x . 用振动样品磁强计 (VSM) 测量样品 $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x(5\text{nm})/\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}(20\text{nm})/\text{Ta}(3\text{nm})$ 的磁滞回线, 用 D/MAX-C 型全自动 x 射线衍射仪测量样品的微结构, 用原子力显微镜来测量系列膜的粗糙度.

^{*} 重庆市科技基金(批准号 2003-6111)资助的课题.

3. 测量及结果

3.1. Nb 含量 x 对样品磁滞回线的影响

所测磁滞回线所得结果见表 1. 其中 x 为种子层中 Nb 原子的百分含量, D 为坡莫合金膜的平均晶粒粒径, H_c 为矫顽力, M_s/M_{s0} 为种子层中 Nb 含量不同时系列膜的相对饱和场, B_r/B_m 为种子层中 Nb 含量不同时系列膜的剩磁比, W_g 为坡莫合金膜的粗糙度, $(B \cdot H)_m$ 为最大磁能积, 星号 (*) 表示该数据误差较大. 由表看出: Nb 含量 x 不同时, 样品的磁滞回线不同, 其中, 当 Nb 含量为 $x = 23\%$ 时, 样品的磁滞回线的磁能积、相对饱和场、矫顽力均出现极小值. 为了说明种子层对磁滞回线的影响, 在表 1 中同时给出了相同条件下以 Ta 为种子层的坡莫合金的磁滞回线的有关数据. 图 1 给出了表 1 中部分数据的相应变化曲线, 由图看出, 与 Ta 种子层坡莫合金的曲线相比, NiFeNb 种子层坡莫合金的磁能积、饱和场、矫顽力均较小, 回线的矩形性较好.

表 1 部分样品的 $D, W_g, H_c, B_r/B_m, M/M_s$ 和 $(B \cdot H)_m$

No	1	2	3	4	5	6
$x/\%$	15	20	23	28	35	Ta
D/nm	16.93*	14.69	20.96	14.53	13.77	16.95
$H_c/(80\text{A/m})$	1.97	1.62	1.56	2.11	1.55	3.54
M_s/M_{s0}	0.85	0.89	0.79	0.92	0.86	0.83
B_m/B_m	0.99	0.98	0.93	0.99	0.96	0.90
$(B \cdot H)_m$	0.75	0.93	0.06	0.90	0.08	0.47
W_g/nm	0.435	0.276	0.261	0.258	0.244	0.355

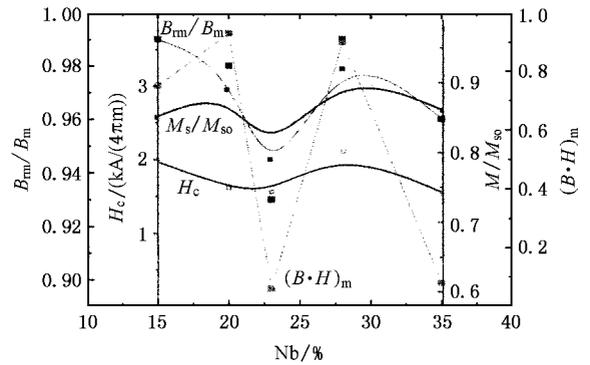


图 1 种子层中 Nb 含量为 15%, 20%, 23%, 28%, 35% 时, 坡莫合金膜的 $H_c, B_r/B_m, M/M_s$ 和 $(B \cdot H)_m$

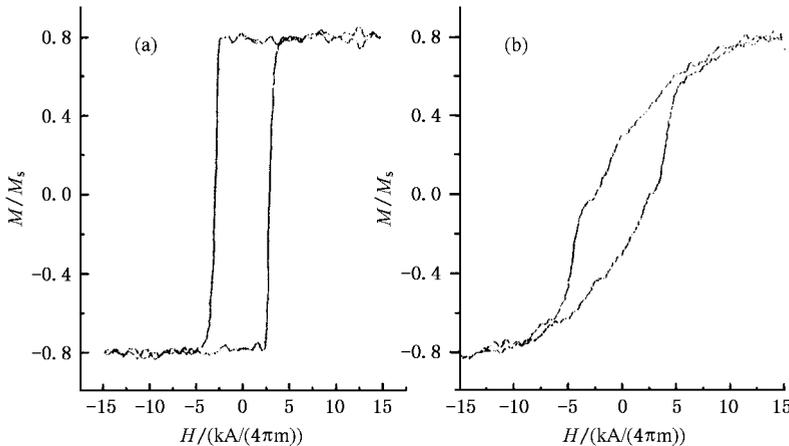


图 2 $x = 23\%$ 时样品易轴与外场平行 (a) 和垂直 (b) 时的磁滞回线

图 2 给出 Nb 含量 $x = 23\%$ 时样品易轴分别与外磁场平行(图 2(a))和与外磁场垂直(图 2(b))的磁滞回线. 由图看出, 当样品易轴与外磁场平行时(图 2(a))的磁滞回线所围面积比与外磁场垂直(图 2(b))时要大, 而饱和磁化强度变小, 回线倾斜度变大. 这是坡莫合金具有单轴各向异性的表现. 综合图 1, 2 看出, 组分 x 对磁滞回线影响较大, 当 $x = 23\%$ 时, 矫顽力、最大磁能积均出现极小值, 这说明此时薄膜更均匀、缺陷更少, 性能更稳定, 其微结构处于

最佳优化状态.

3.2. 颗粒大小对样品磁滞回线的影响

图 3 给出系列膜 $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x(5\text{nm})/\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}(20\text{nm})/\text{Ta}(3\text{nm})$ 当 $x = 15\%, 20\%, 23\%, 28\%, 35\%$ 时及样品 $\text{Ta}(5\text{nm})/\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}(20\text{nm})/\text{Ta}(3\text{nm})$ 的 x 射线衍射图谱. 样品颗粒平均粒径由 sherrer^[4] 的公式估算

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta_{2\theta} \cos\theta}, \quad (1)$$

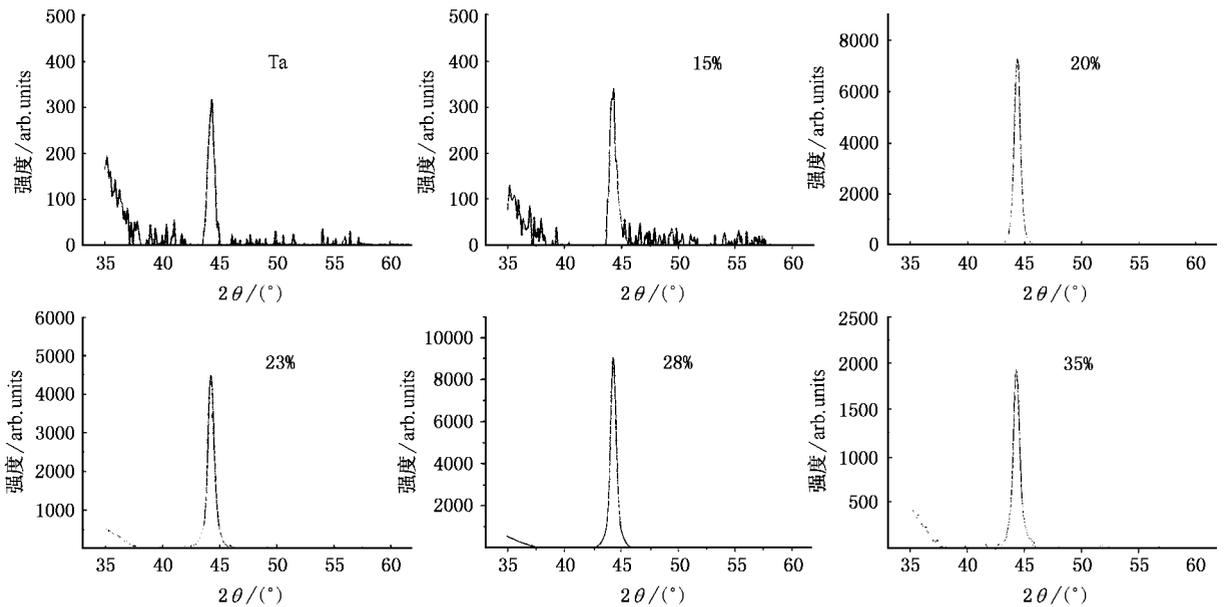


图3 NiFeNi(5nm)/NiFe(20nm)/Ta(3nm)和 Ta(5nm)/NiFe(20nm)/Ta(3nm)样品 x 射线衍射图

式中 D 为颗粒平均直径; K 为形状参数, 这里近似认为是球形, 取 $K = 0.9$; λ 为 Cu 辐射 $K\alpha$ 波长, $\lambda = 0.1541\text{nm}$; $\Delta_{2\theta}$ 为半峰宽, $\Delta_{2\theta}$ 和 θ 由 x 射线谱分析得出, 由图和计算可知: 1) 种子层中 Nb 含量对坡莫合金的晶化现象影响较明显, 当 $x = 15\%$ 时, 衍射峰强度很弱, 半高宽较大, 当 $x = 35\%$ 时次之, 当 $x = 20\%$ 、 23% 、 28% 时, 衍射峰强度较强, 半高宽较小, 这表明随着种子层中 Nb 含量的增加, $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x(5\text{nm})/(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})(20\text{nm})/\text{Ta}(3\text{nm})$ 系列膜的质量和取向性经历一个先变好再变差的过程; 2) Ta 的晶化现象与当 Nb 含量 $x = 15\%$ 时的现象极为相似; 3) 由 sherrer 公式计算可知当 $x = 20\%$ 、 23% 、 28% 、 35% 时, 平均晶粒尺寸 D 分别为 14.69nm 、 20.96nm 、 14.53nm 、 13.77nm , Ta 为种子层时的 NiFe 膜的晶粒尺寸为 16.95nm , $x = 23\%$ 时, 尽管峰的强度没有 $x = 20\%$ 、 28% 时强, 但是后者由于“显格畸变”引起的谱线宽化作用, 使得晶粒尺寸比前者小, 即膜的质量和取向性比 $x = 23\%$ 时较差。根据 Rijk^[5] 的理论, 可认为晶粒的增加, 会使晶粒边界减小, 从而影响磁滞回线。这与实验所示的结果相符合, 即当 $x = 23\%$ 时, 粒径较大且晶粒的有序度较高时对应着矫顽力、最大磁能积均出现最小值。

图 4 给出了 Nb 原子百分含量为 35% 时的 XRD, 其中 (a) 为 $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{0.65}\text{Nb}_{0.35}(5\text{nm})$ 的衍射谱图, (b) 给出的是 20nm 的 NiFe 的衍射图谱, (c) 给出的

是 $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{0.65}\text{Nb}_{0.35}(5\text{nm})/(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})(20\text{nm})/\text{Ta}(3\text{nm})$ 的衍射图谱, 由图可看出 NiFeNb 薄膜在 2θ 为 40° — 50° 范围内呈现宽的衍射峰, 且峰强度较小; 单坡莫合金膜的晶粒取向度较差; 使用 NiFeNb 种子层后 NiFe 膜形成了较好的 (111) 取向。

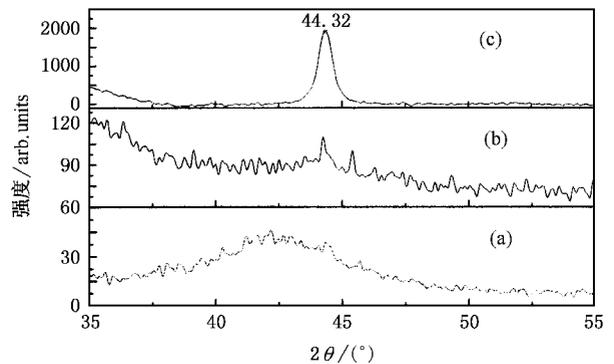


图4 样品的 XRD 谱 (a) $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{0.65}\text{Nb}_{0.35}(5\text{nm})$ (b) $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21} 20\text{nm}$ (c) $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x(5\text{nm})/(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})(20\text{nm})/\text{Ta}(3\text{nm})$

4. 种子层对坡莫合金磁滞回线的影响

关于种子层影响坡莫合金颗粒大小、结构的问题, 文献 [6] 认为生长机理不同造成界面粗糙度不同, 但未深入分析。这里将讨论界面粗糙度对坡莫合金晶粒尺寸的影响。

4.1. 小粒子表面能的计算

坡莫合金中晶粒的尺寸分布在 14—21nm 之间, 可近似视为半径 R 的小球, 其表面能是由表面生成能 σ_0 、电子的贡献 σ_e 和晶格振动的贡献 σ_p 三部分构成, 即

$$\sigma^{(0)} = \sigma_0 + \sigma_e + \sigma_p, \quad (2)$$

σ_0 , σ_e , σ_p 与温度等有关, 表示式见文献 [7], 而 σ_0 与粒子半 R 有关, 由下式给出:

$$\sigma_0 = \sigma_{0\infty} \left[2 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{a}{R} + 1 \right]$$

处于聚集相中粒子的表面能与单独存在时的表面能 $\sigma^{(0)}$ 不同, 除 $\sigma^{(0)}$ 外, 还有附着能

$$\sigma_c = -\mu_c^{(0)} + \frac{1}{R} [\alpha - \mu^{(1)}], \quad (3)$$

其中 α , $\mu_c^{(0)}$, $\mu^{(1)}$ 的计算表达式见文献 [7]. 由 (2), (3) 式得到薄膜中粒子表面能为

$$\sigma = \sigma^{(0)} + \sigma_c. \quad (4)$$

由 (2)(3)(4) 式看出, 薄膜中粒子表面能随 R 的关系不是线性关系. 平衡态时表面能应最小, 薄膜生长时, 只有所含颗粒表面能极小的薄膜才最易生长, 而这种颗粒大小又受到表面粗糙度的几何约束. 因此, 表面粗糙度会影响薄膜微粒的粒径分布, 进而影响膜的有关性质.

4.2. 种子层表面粗糙度对坡莫合金薄膜颗粒大小的影响

在多层膜的制备中, 总是先生长第一层, 再生长第二层, 由于第一层膜已经形成, 一般来讲第二层膜的生长对第一层膜的粗糙度影响较小. 相反第一层膜的表面粗糙度对第二层膜的颗粒分布等产生很大影响. 由于吸附粒子主要在重力势和毛细管力作用下和晶粒边界限制下进行沉积和扩散, 因此只有满足边界条件限制下的粒径分布的薄膜才是稳定的. 一般地讲, 粗糙度小的表面生长薄膜粒径较小且较均匀, 粗糙度大的表面生长的薄膜颗粒大小参差不齐, 但平均地讲, 颗粒还是较小; 而居于中等粗糙度表面生长的薄膜颗粒较大且粒径较均匀. 图 5 示意模拟了种子层的表面粗糙度对其上面生长膜颗粒大小的影响. (a)(b)(c) 分别对应于膜的粗糙度较小、中等和较大这三种情况下生长的膜的颗粒大小. 膜的表面粗糙度可以通过台阶仪对膜表面形态由膜的高度分布函数 $f(h)$ 确定, 其中^[8]

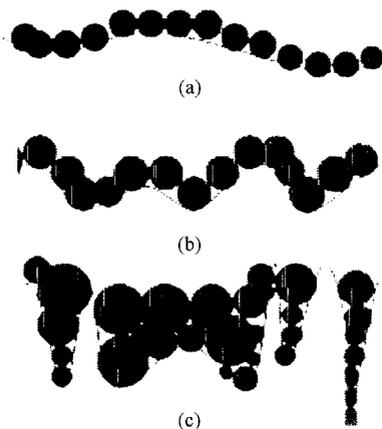


图 5 不同粗糙度表面上生长薄膜的颗粒大小示意图 (a) 粗糙度较小 (b) 粗糙度中等 (c) 粗糙度较大

$$f(h) = H e^{-\frac{(h-h_0)^2}{2W^2}}. \quad (5)$$

此外膜的表面粗糙度 W_g 也可以通过测量单位时间沉积在单位面积上镀层质量 α (称沉积速度), 按公式 $v = \alpha e^{-E_s/RT}$, 求出粒子脱附激活能 E_s , 由常规粗糙化理论所得的公式^[8] 求得:

$$W_g = \left\{ \frac{pC}{\sqrt{2\pi m k_B T}} e^{-E_s/RT} \right\}^{\beta^{-1/2}} t^\beta, \quad (6)$$

式中的 β 为粗糙化指数, 对铁磁类薄膜, 属常规粗糙化现象, $\beta < 0.5$, C 是与覆盖率和粘附概率有关的常数, E_s 为粒子脱附激活能, T , p 分别为温度和压强. 由 (6) 式看出, 影响表面粗糙度的因素有: 反应室的压强 p 、温度 T 、沉积时间 t 和脱附激活能 E_s . 由不同材料和不同成分比例形成的薄膜, 其扩散激活能 E_s 不同. 故在反应室的压强 p 、温度 T 、沉积时间 t 相同的情况下, 种子层中 Nb 含量不同, 使得 NiFeNb 的脱附激活能不同, 使得不同 Nb 含量的种子层的界面粗糙度不同, 最终导致 NiFe 膜的颗粒大小不同. 文献 [9] 用 HRTEM 对多层膜 Si/Al₂O₃/Ta/NiFe/Al₂O₃/TaN 的界面粗糙度进行测量, 也证实了不同的粗糙度对其上面生长的膜的颗粒大小、晶粒取向及膜的表面粗糙度有重要影响.

系列膜的粗糙度其数值结果见表 1. 由此得到的表面粗糙度随膜中颗粒大小关系见图 6. 由实验测量可以看出, 粗糙度中等的表面上生长的晶粒粒径较大, 而粗糙度较大和较小者, 其粒径均较小. 应指出: 由于沉积膜的表面层厚度很小, 而且基底又很光滑, 同时由上面分析知道种子层的界面粗糙度对坡莫合金膜的表面粗糙度有重要影响. 因此可近似认为图 6 所示关系近似描述了种子层表面粗糙度变

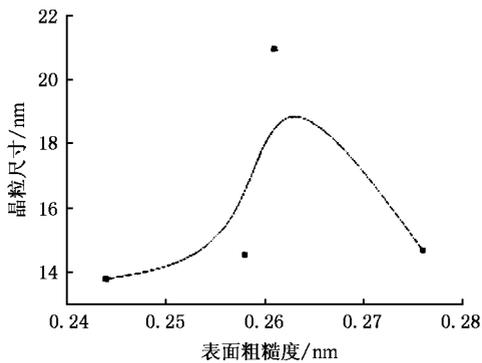


图6 晶粒尺寸随表面粗糙度的变化

化特征.而 NiFe 膜的矫顽力与畴壁间的交互作用及各向异性有关,与由空隙原子、位错、杂质原子等引起的钉扎作用力有关.当以 NiFeNb 为种子层时,由 x 射线衍射看出 NiFe 膜的晶体的微结构较好,从而有助于提高其磁学性能.

同样,很容易理解对以 Ta 为种子层的情况,因材料不同,故脱附激活能不同,从而导致不同的表面粗糙度,在其上生长的坡莫合金薄膜具有不同于 NiFeNb 为种子层时的微结构.此外 Ta 原子扩散到

NiFe 膜中,使得 NiFe 膜中的杂质和空穴增多,同时 Ta 和 NiFe 发生界面反应,产生死层^[10],降低了 NiFe 的有效磁层厚度,进而影响不同的磁滞回线,增大了它的矫顽力.

5. 结 论

1. 与以 Ta 种子层的坡莫合金膜相比,以 NiFeNb 作种子层能较好地改善坡莫合金的微结构和磁滞回线表现出的磁学性能.

2. 种子层中 Nb 含量对坡莫合金磁滞回线有重要影响.当种子层中 Nb 含量 $x = 23\%$ 时, $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x(5\text{nm})/(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})(20\text{nm})/\text{Ta}(3\text{nm})$ 系列膜的磁滞回线有最小的磁能积、矫顽力.

3. Nb 含量 x 取不同值的 NiFeNb 种子层,因原子数比例不同而有不同的表面脱附激活能 E_s ,因而具有不同的表面粗糙度.合适的界面粗糙度有助于 NiFe 膜形成晶粒取向度较好、平均晶粒较大的微结构.当 Nb 含量为 23% 时的 NiFeNb 种子层时坡莫合金的微结构较好,磁学性能较好.

- [1] Li X H, Yang Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1510 (in Chinese) [李 晓红、杨 正 2004 物理学报 **53** 1510]
- [2] Lee W Y, Toney M F, Tameerug P *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6992
- [3] Chen M M, Gharsallah N, Gorman G L *et al* 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 5631
- [4] Willard M A, Laughlin D E and Mchenry M E 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7091
- [5] Rijks Th G S M, Coehoorn R, Daemen J T F *et al* 1994 *J. Appl.*

Phys. **76** 1092

- [6] Глязкин СР, Григольсва ЛК, Пукагов С В 1989 *ФТТ* **31** 13
- [7] Погосов В В 1993 *ФТТ* **35** 1010
- [8] Zheng R L, Chen H, Ran Y Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1335 (in Chinese) [郑瑞伦、陈 洪、冉扬强 2000 物理学报 **49** 1335]
- [9] Warot B, Imrie J, Petford A K *et al* 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **12** 284
- [10] M. Kowalewski, W. H. Butler, N. Moghadam *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 5733

Influence of NiFeNb seed layer on hysteresis loops of permalloy films^{*}

Zhang Cui-Ling¹⁾ Zheng Rui-Lun²⁾ Teng Jiao³⁾

¹⁾ Science Institute of Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

²⁾ Department of Physics, Southwest China Normal University, Chongqing 400715, China)

³⁾ Material Science and Engineering School, UST Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 27 January 2005 ; revised manuscript received 23 March 2005)

Abstract

The $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x$ (5nm) $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})$ (20nm) $(\text{Ta}$ (3nm) films are prepared with the $(\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21})_{1-x}\text{Nb}_x$ seed layers. The grain size, hysteresis loops and surface roughness of samples are measured and the variations of hysteresis loops with the Nb atomic concentration in the seed layers are analyzed. The results show the microstructure of the permalloy films grown on the seed layers is improved. The coercivity and the $(B \cdot H)_m$ in the hysteresis loop is minimal at $x = 23\%$. The influence of seed layers on the hysteresis loops is partly due to the different excitation energy of different seed layers, which result in different roughness of the surface of the seed layers film, hence the different microstructure of the permalloy films.

Keywords : NiFeNb seed layers, permalloy film, hysteresis loop, surface roughness

PACC : 7550, 7560E

^{*} Project supported by the Science and Technology program of Chongqing Science and Technology Commission (Grant No. 2003-6111).