

研究简报

Co-Zr 非晶薄膜的磁感生各向异性

关 鹏¹⁾ 刘宜华 郭贻诚

山东大学物理系

1988 年 10 月 25 日收到

利用射频溅射法制得的 $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ 和 $\text{Co}_{88}\text{Zr}_{12}$ 两种成分的样品,对其感生各向异性在等温退火时的再取向作了详细研究. 发现其热稳定性随含 Zr 量的增加而提高,求得其激活能分别为 1.7 eV 和 2.5 eV. 并对其感生各向异性随含非磁性金属原子的增加而下降的现象给出一个新解释.

一、引 言

近几年来,Co-TM(TM: Zr, Nb, Ti 等非磁性金属)型非晶磁性合金引起人们的广泛兴趣. 研究发现它们具有极好的软磁性^[1]和 Co-类金属型非晶合金所不具备的优点,如高饱和磁化强度、高晶化温度和结构稳定性等^[2,3],因而非常适合作磁头材料. 另外在实用中,由于薄膜难轴方向的初始磁导率在 10 MHz 以上反比于单轴各向异性^[4],所以对这种合金的各向异性的产生机制及其稳定性的研究变得非常重要.

Maehata^[5]对几种不同 TM 含量的 Co-TM 非晶薄膜进行了等时退火研究,发现 TM 含量高的其单轴各向异性的热稳定性好. 这一结论只是定性的,因而缺乏单轴各向异性的热稳定性与 TM 含量之间定量关系. 此外,还发现各向异性常数与成分的关系不符合原子对指向有序理论. 这一结论与 Suran^[6]用 CoTi 非晶薄膜的实验结果类似,即饱和感生各向异性 $K_u(x)$ 随含 Ti 量 x 的增加而线性减小. 为此,本文对 $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ 和 $\text{Co}_{88}\text{Zr}_{12}$ 两种成分的非晶薄膜样品做了磁场等温退火单轴各向异性再取向的研究,并对 $K_u(x)$ 随含 TM 量 x 的变化关系给出新的解释.

二、实 验 方 法

非晶薄膜用射频溅射法制成:靶材料是直径为 70 mm 镶有 Zr 柱体的 Co 盘.衬底采用 $18 \times 18 \text{ mm}^2$ 厚 0.17 mm 的玻璃片,用掩模法将其固定在水冷样品架上.靶与衬底相距 40 mm.制成的样品直径为 1.5 cm 的圆片.

溅射前将真空室抽至高真空(优于 3×10^{-6} Torr),再充以 99.999% 的高纯氩作为溅射气体.溅射条件为:高频输入功率 $P_{\text{in}} = 120 \text{ W}$, 氩气压 $P_{\text{Ar}} = 4 \times 10^{-3} \text{ Torr}$, 偏压 $V_b = 0$.

1) 现在通讯地址: 山东省费县临沂师范专科学校物理系

膜厚用称重法测定,所用微量分析天平标定精度 0.01 mg. 广角 X 射线衍射证明样品为非晶,成分由能谱分析测得,晶化温度由振动样品磁强计测得的 $M-T$ 曲线得到,对所得样品 $\text{Co}_{86}\text{Zr}_{14}$ 和 $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ 的晶化温度分别为 432°C 和 386°C .

首先在不加外磁场的情况下对样品在 350°C 预退火 30 min 以消除其应力. 降温时加一磁场使其在某一方向感生一单轴各向异性. 降温速率为 $7^\circ\text{C}/\text{min}$. 然后对该样品在垂直于单轴方向加一 3.2 kOe 的磁场进行等温退火. 对 $\text{Co}_{86}\text{Zr}_{14}$ 和 $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ 退火温度范围分别为 $360-250^\circ\text{C}$ 和 $320-250^\circ\text{C}$. 对于不同的样品采用不同的退火温度以防晶化. 在快速冷却到室温后,用转矩仪测量各向异性常数的变化,测量磁场为 2 kOe.

三、实验结果

图 1 中的实验点由等温退火得到. 由于样品感生各向异性非常不易达到饱和,这时

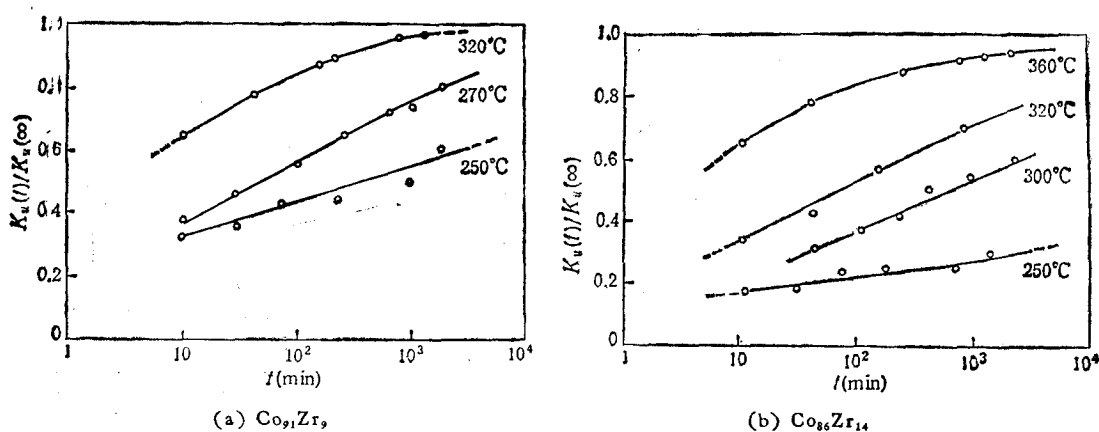


图 1 等温退火过程中感生各向异性常数 $K_u(t)/K_u(\infty)$ 随退火时间 t 的变化

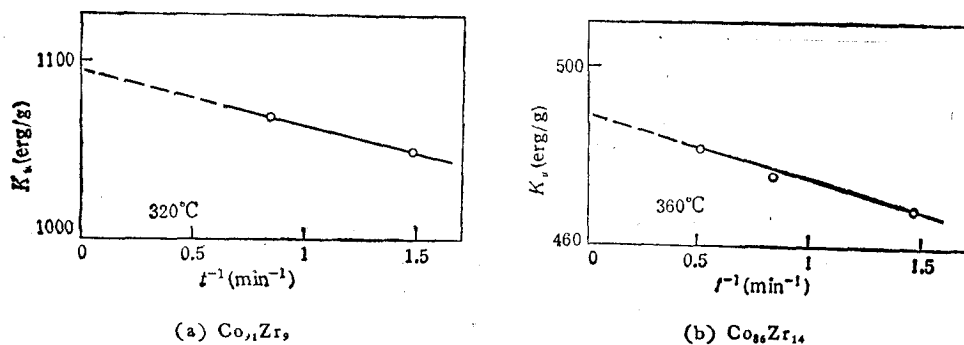


图 2 $K_u(t)$ 随 $1/t$ 的线性变化

$K_u(\infty)$ 分别由两种样品的高温退火曲线上得到,即根据实验点作 $K_u(t)$ 对 $1/t$ 的曲线, $K_u(\infty)$ 则由 $1/t \rightarrow 0$ 的点得到,如图 2. 对低温下的 $K_u(\infty)$ 很难由 $K_u(t)$ 得到,为此用 Hirotoishi 等人^[3]采用的近似方法:假设 $K_u(\infty)$ 正比于 $M_s^2(T)/T$,并通过

作 $K_u(\infty)-T$ 的延长线而得到 $K_u(\infty)$, 图 3 是根据这一方法得到的不同成分的 $K_u(\infty)$ 值。

图 1 中由于 $K_u(t)/K_u(\infty)$ 在很宽范围内与 $\log t$ 成线性关系, 因此实验结果不符合单弛豫时间动力学方程。无疑弛豫时间分布在一定范围内。经验表明对感生各向异性的研究

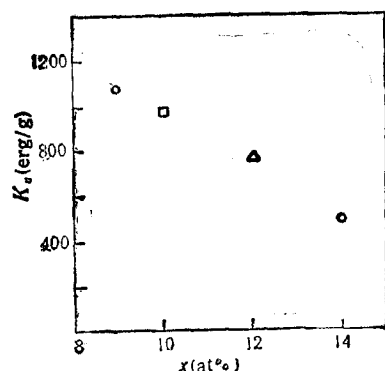


图 3 $\text{Co}_{1-x}\text{Zr}_x$ 的饱和磁各向异性常数 K_u 随 Zr 含量 x 的变化 $\square$ 为 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ [3]; $\triangle$ 为 $\text{Co}_{88}\text{Zr}_{12}$ [2]

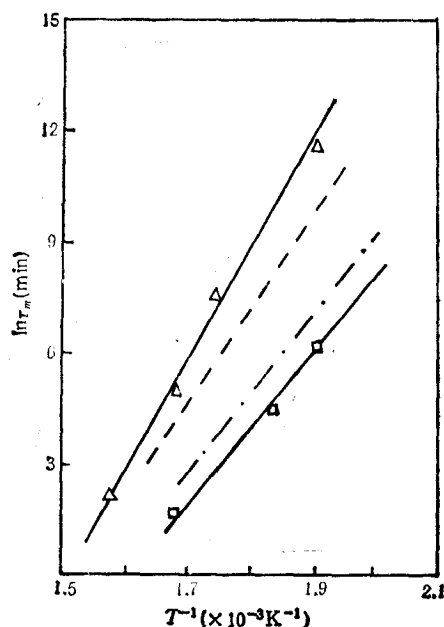


图 4 平均弛豫时间的 Arrhenius 曲线 $\triangle$ 为 $\text{Co}_{88}\text{Zr}_{12}$; $\square$ 为 $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$; --- 为 $\text{Co}_{88}\text{Zr}_{12}$ [2]; -.- 为 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ [3]

可采用弛豫时间按其对应数的高斯分布 [2,3]。这样等温退火中感生各向异性的变化可写成 [7]

$$1 - \frac{K_u(t)}{K_u(\infty)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2) \cdot \exp\left[-\exp\left(\ln \frac{t}{\tau_m} - \beta u\right)\right] du, \quad (1)$$

式中 β 为分布宽度, τ_m 为弛豫时间 τ 的最可几值,

$$u = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\tau}{\tau_m}$$

为积分变量, 它们都是待定的。

图 1 中实线为理论拟合曲线, 可见与实验点基本符合, 且在高温时符合较好, 由每条曲线得到的拟合参数 $\ln \tau_m$ 如图 4, 结果表明 $\ln \tau_m$ 与 $1/T$ 成线性关系。对高温曲线, β 取值为 4 左右, 对低温时, β 变大。由 Arrhenius 关系

$$\tau_m = \frac{1}{\nu_0} e^{\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (2)$$

表 1 $\text{Co}_{1-x}\text{Zr}_x$ 的激活能 ΔE 与频率因子 ν_0

样 品	$\text{Co}_{88}\text{Zr}_{12}$	$\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$	$\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$	$\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$
激活能 ΔE (eV)	2.5	2.1 [2]	1.7 [2]	1.7
频率因子 ν_0 (s) ⁻¹	9×10^{16}	1×10^{14}	2×10^{11}	4×10^{11}

求得 $\text{Co}_{85}\text{Zr}_{15}$ 和 $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ 的激活能 ΔE 分别为 2.5 eV 和 1.7 eV. 频率因子 ν_0 分别为 9×10^{16} 和 $4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. 表 1 是几种 $\text{Co}_{1-x}\text{Zr}_x$ 的 ΔE 与 ν_0 的比较.

四、讨 论

1. 非晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Zr}_x$ 单轴各向异性的热稳定性和弛豫机制

由表 1 看出, 随着含 Zr 量的增加, 弛豫过程的激活能有增大的趋势, 这说明含 Zr 量的增加会造成原子移动性的降低, 使合金的热稳定性变好. 这与 Machata 用等时退火得到的结果相一致^[9]. 从激活能和频率因子的数值可推断, 这一弛豫过程是借助于非晶中自由体积的原子自扩散^[2].

2. 对 $K_u(x)$ 随 x 变化关系的一个新解释^[8]

图 3 表明 $K_u(x)$ 随 x 的增加而减小. 其他研究者也曾得出过类似的结果^[5,6]. 根据 $K_u(x)$ 的数值, Machata 指出这种感生各向异性只能是某种方向有序所致^[9]. 但按照原子对方向有序理论, $K_u(x)$ 应随 x 的增加而变大直至 $x = 0.5$ 达到最大. 可见原子对方向有序理论不适用于这种情况. 为此我们给出一个新的解释——四面体元指向有序.

由于非晶结构可用硬球密积模型描述, 且发现在此结构中四面体的数量百分比为 86.2, 因此可把这种结构看成是内嵌着一些大空洞的正四面体的堆积^[9]. 由于四面体基元的结构紧密性, 可认为宏观各向异性主要来源于四面体基元的贡献, 对二元金属合金 A_{1-x}B_x 中, 可能存在的 5 种四面体元 4A, 4B, 3A1B, 1A3B, 2A2B 的磁相互作用能的计算发现, 只有以下三种不为零:

$$\begin{aligned} E_{3A1B} &= -(l-m) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right); \\ E_{2A2B} &= -(n-m) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right); \\ E_{1A3B} &= - \left[\frac{1}{2} (l+n) - m \right] \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) - (l-n)f(\varphi), \end{aligned} \quad (3)$$

式中 l, n, m 分别为 AA, BB, AB 型原子对的偶极作用能; θ 为磁化强度 M_i 与四面体最高次旋转轴的夹角; $f(\varphi)$ 为与 M_i 方向有关的函数.

因此认为感生各向异性的形成过程就是这三种四面体元方向重新分布的过程. 对 Co-TM 型合金, 只存在 Co-Co 间的偶极作用^[9]. 这时 $m=n=0$, 由(3)式得 $E_{1A3B}=0$. 已经证明对非晶, 其非磁性作用属于结团型^[10]. 即同种原子趋向于结合在一起形成脱溶. 所以当非磁性原子增加时, 主要与非零各向异性元中的 2A2B, 1A3B 结合形成 1A3B 和 4B 型四面体元, 而这两种四面体的局域各向异性能恰好为零. 所以随着 TM 原子含量增加, 单位体积内非零各向异性单元 3A1B 与 2A2B 的数目相对减少, 致使 $K_u(x)$ 下降.

五、结 论

研究表明: 非晶合金 $\text{Co}_{1-x}\text{Zr}_x$ 单轴各向异性的热稳定性随 x 的增大而变得越稳定,

这是由于 Zr 含量的增加提高了合金的激活能,使原子的活动性变差。 $K_u(x)$ 随含 TM 量的增加而减小是因为在样品中形成更多的局域各向异性为零的单元,致使对宏观各向异性能有贡献的各向异性能单元密度下降。

- [1] Y. Shimada, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 3156.
- [2] Y. Maehata *et al.*, *IEEE Trans. on Magn.*, **MAG-22**(1986), 1107.
- [3] H. Fukunaga *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(1985), 1109.
- [4] S. Tsunashima *et al.*, *IEEE Trans. on Magn.*, **MAG-17**(1981), 3073.
- [5] Y. Maehata *et al.*, *Proc. Inter. Conf. on Quenched Metals*, (1985), p. 1979.
- [6] G. Suran *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986), 3109.
- [7] A. S. Nowick and B. S. Berry, *IBM Journal*, *Oct.*, (1961), 297.
- [8] 关鹏、刘宜华, *物理学报*, **38**(1989), 1182.
- [9] A. Hernando *et al.*, *Solid State Commun.*, **54**(1985), 1059.
- [10] F. E. Luborsky *et al.*, *IEEE Trans. on Magn.*, **MAG-13**(1977), 953.

INDUCED ANISOTROPY IN Co-Zr AMORPHOUS FILMS

GUAN PENG LIU YI-HUA GUO YI-CHENG

Department of Physics, Shandong University, Jinan

(Received 25 October 1988)

ABSTRACT

The thermal stability of the uniaxial anisotropies in $\text{Co}_{86}\text{Zr}_{14}$ and $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ amorphous films prepared by rf sputtering are investigated through isothermal annealing in a static magnetic field. It is found that the stability is improved with increasing content of Zr. The relaxation curves have been fitted with calculated ones assuming the lognormal distribution of activation energy. The mean value of activation energy has been estimated at 2.5 eV for $\text{Co}_{86}\text{Zr}_{14}$ and 1.7 eV for $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ films, respectively. The anisotropy increases with decreasing metal content, that can be explained by the precipitation caused by the nonmagnetic interaction in amorphous alloys.