

纳米复合 Fe-R-O ($R = \text{Hf}, \text{Nd}, \text{Dy}$) 薄膜面内铁磁共振研究*

杜 军^{1)†} 孙 亮¹⁾ 盛雯婷¹⁾ 游 彪¹⁾ 鹿 牧¹⁾ 胡 安¹⁾

M. M. Corte-Real²⁾ J. Q. Xiao²⁾

¹⁾ (南京大学物理系 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

²⁾ (Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA)

(2003 年 5 月 29 日收到, 2003 年 6 月 25 日收到修改稿)

用反应溅射方法制备了 Fe-R-O ($R = \text{Hf}, \text{Nd}, \text{Dy}$) 薄膜, 并在 400°C 时对样品进行退火处理. x 射线衍射和电子衍射结果显示纳米量级的 Fe 晶粒镶嵌在非晶氧化物基质中. 用面内铁磁共振技术仔细测量了样品的共振吸收谱, 并分析了局域磁化强度 M_s 与晶粒尺寸的关系. 制备态样品呈现出显著的面内单轴各向异性. 退火后单轴各向异性显著减弱, 取而代之的是较弱的磁晶各向异性. 利用公式 $(\omega/\gamma)^2 = (H_{\text{res}} + H_K)(H_{\text{res}} + H_K + 4\pi M_s)$ 求出局域磁化强度 M_s , 它随晶粒尺寸减小而减小. 在晶粒尺寸为 5nm 时仅约为 Fe 体材料饱和磁化强度的 30%. 局域磁化强度与根据 Fe 的体积百分比算出的体磁化强度相比偏小, 并与晶粒尺寸的倒数呈线性关系, 说明在晶粒表面存在较强的磁矩钉扎效应.

关键词: 铁磁共振, 局域磁化强度, 单轴各向异性, 磁晶各向异性

PACC: 7650, 7570, 7550B

1. 引 言

近年来, 人们对纳米复合 Fe-R-O ($R = \text{Hf}, \text{Nd}, \text{Dy}$ 等) 薄膜展开了广泛的研究^[1,2]. 这种材料的主要特征在于纳米 Fe 晶粒均匀地镶嵌在由稀土或过渡族元素 R 组成的非晶氧化物基质(matrix)中. 它主要用作高频软磁材料. 因为它首先包含了具有高磁化强度的 Fe 纳米晶, 根据 Sonek 定律^[3], 高磁化强度会导致高磁导率. 其次氧化物基质提供了高电阻率, 这对于减弱涡旋电流(eddy current), 从而降低能量损耗起了非常重要的作用. 总之, 由于这种材料同时具备以上两个优点, 因此在性能上将优于传统的铁氧体和一般的纳米晶软磁材料. 制备这种材料的工艺关键在于尽可能地完全氧化 R 元素, 但同时要尽可能避免 Fe 被氧化.

为了进一步验证 Sonek 定律在类似于 Fe-R-O

颗粒膜系统中的有效性, 研究样品的局域磁化强度非常重要. 对于像 NANOPERM 和 HITPERMN 等纳米晶材料^[4], 其磁性相及非晶基质都是磁性的, 而对于本文研究的纳米复合体系, 磁矩仅仅局限于 Fe 纳米晶中, 由于其被非磁性的氧化物基质包围, 因此纳米晶粒的表面必然存在一定的磁矩钉扎效应. 随晶粒尺寸的减小, 表面的比重增加, 因此, 局域磁化强度应与晶粒尺寸之间存在一定的关联.

铁磁共振技术是研究局域磁化强度及磁各向异性非常有效的手段^[5,6]. 如果直流磁场加在膜面内, 同时在垂直于膜面方向施加一微波磁场, 改变直流磁场的大小及面内方位角, 就可以在不同的方向产生共振吸收. 共振场与面内磁各向异性及局域磁化强度密切相关, 可表示为^[7]

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = (H_{\text{res}} + H_K)(H_{\text{res}} + H_K + 4\pi M_s), \quad (1)$$

其中 ω 为微波磁场的角频率, $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ 为旋磁比, g

* 国家自然科学基金(批准号:10021001)、国家重点基础研究发展规划项目(批准号:2001CB610602)及江苏省自然科学基金(批准号: BK2001203)资助的课题.

† E-mail: jdu@nju.edu.cn

为回旋磁因子, H_{res} 为共振场, H_K 为面内各向异性场, M_s 为局域磁化强度。(1)式假设垂直于膜面的退磁因子为 1, 而面内退磁因子为零. 由于在磁颗粒薄膜系统中颗粒之间存在磁偶极相互作用, 上述假设只有在该颗粒系统处于磁渗流阈值之上即成为磁连续膜的条件才能成立.

2. 实 验

本文用 Ar 及 O₂ 的混合气体反应溅射制备 Fe-R-O 薄膜, 衬底为 <100> 取向的硅片, 背景气压低于 4×10^{-5} Pa. 将高纯度的 R (Hf, Dy, Nd) 元素小片置于 Fe 靶上成为复合镶嵌靶, R 元素的成分调节主要通过增减片数来实现. 在制备过程中, 总溅射气压保持在 0.53 Pa. 为了尽量降低 Fe 的氧化程度, 实验中将 O 分压控制得非常低. 即便是对于文中所提的样品 5 # (见表 1, 即 O 含量最大的样品), 制备时 O 分压也不超过总溅射气压的 6%. 通过调节 Ar 与 O₂ 的比例来改变薄膜中 O 含量. 一般地, O 分压越大, 则薄膜中 O 含量也相应越大. 对于表 1 中所有薄膜样品, 总厚度都约为 1 μm . 缓冲层及覆盖层分别为 6 nm 的 Ta 及 7.5 nm 的 Al. 为了使得薄膜厚度分布均匀, 在沉积缓冲层及覆盖层时, 采用衬底摆动模式 (sweeping mode), 即让基片在溅射辉光区上方来回摆动. 而制备纳米复合磁性薄膜时, 衬底转动会在面内沿转动方向产生张应力, 从而诱导产生较强的面内单轴各向异性^[8], 因此我们采用通常的衬底固定模式 (standing mode) 沉积. 对制备态样品进行退火处理, 即在 400 °C 真空保持 1 h, 并自然冷却至室温, 以释放应力及提高 Fe 的结晶性能. 卢瑟福背散射用来探测薄膜中各种元素的成分. 用 x 射线衍射 (XRD) 及透射电子显微镜 (TEM) 来表征样品的晶体结构, 并用 Scherrer 公式^[9]计算晶粒尺寸. 铁磁共振的测量通过 Bruker 公司生产的 ER-200D-SRC 型电子顺磁共振仪实现. 测量时, 微波频率固定在 9.77 GHz, 微波磁场垂直于样品平面, 直流磁场始终在膜面内并根据需要转动角度.

3. 结果与讨论

表 1 列出所有样品的成分、晶粒尺寸和矫顽力大小. 这里近似认为 R 元素被完全氧化, 形成 HfO₂, Nd₂O₃ 和 Dy₂O₃ 氧化物, 并根据各自体材料的密度

计算出 Fe 的体积百分比.

表 1 纳米复合薄膜的成分、晶粒尺寸和矫顽力

样品	成分	Fe 的体积百分比/%	晶粒尺寸	矫顽力
			(退火后) D/nm	(退火后) $H_c/A/m$
1 #	Fe _{77.8} Hf _{6.3} O _{15.9}	75	27	< 160
2 #	Fe _{69.6} Hf _{9.4} O ₂₁	68	17	< 80
3 #	Fe _{72.7} Nd _{10.1} O _{17.2}	65	12	< 80
4 #	Fe _{62.7} Dy _{11.1} O _{26.2}	49	11	< 80
5 #	Fe _{43.5} Hf _{16.2} O _{40.5}	35	5	< 80

可以看出, Fe 纳米晶粒随 Fe 的成分增加而增大. 图 1(a) 和 (b) 分别为样品 1 # 的 XRD 谱图和退火后电子衍射图. XRD 谱图中 45° 左右的衍射峰和电子衍射图中明亮的 (110) 和较暗的 (200) (211) 衍射环同时出现, 清楚地表明了 α -Fe 晶粒的存在和较强的 (110) 织构. 此外, XRD 谱图中几个尖锐的衍射峰都来自于衬底 Si. 任何关于 R 氧化物的衍射峰都未能在 XRD 谱图中反映出来, 证实了氧化物的非晶性质. 退火后 XRD 衍射峰变宽, 表明晶粒尺寸变小, 同时, 矫顽力也减小, 表现出较好的软磁性能. 表 1 中其他样品也表现出类似的现象. 这主要是由于制备态样品具有较混乱的结构, 退火能够有效地减弱应力的影响, 并使得 Fe 晶粒经历一次较完善的重晶化 (re-crystallization) 过程, 退火后较小的晶粒尺寸和较好的软磁性能 (低矫顽力) 证实了这一点. 静磁性测量显示样品不具有超顺磁性, 表明 Fe 晶粒通过磁偶极相互作用耦合成为一个整体, 使得面内退磁场基本为零, 肯定了引言部分提出的假设的可行性. 根据以上结果, 可以认为制备的 Fe-R-O 薄膜, Fe 并没有被严重氧化, 而是以 α -Fe 纳米晶的形式镶嵌在非晶 R 氧化物中.

对所有样品进行了仔细的面内铁磁共振 (in-plane FMR) 测量. 测量时, 将直流磁场的零点 $\theta_H = 0^\circ$ 规定为与溅射腔的切线平行的方向, 即垂直于样品中心与溅射腔轴心连线的方向. 然后将直流磁场在膜面内每转 15° 测量一条共振吸收谱线. 因此, 对于每片样品, 在面内 360° 的变化范围内, 共得到 24 条共振吸收谱线. 总的看来, 所有制备态样品都表现出一个一致进动共振吸收峰, 并且线宽较大. 而退火后线宽明显变小, 再次说明了样品的结晶性能得到改善. 此外, 往往在主吸收峰右侧还会出现一个强度非常弱的吸收峰. 这可能是 Fe 晶粒表面磁矩的影响所

致.为了进一步了解样品的面内各向异性,研究了主吸收峰共振场大小 H_{res} 与直流磁场的方位角 θ_H 之间的关系.

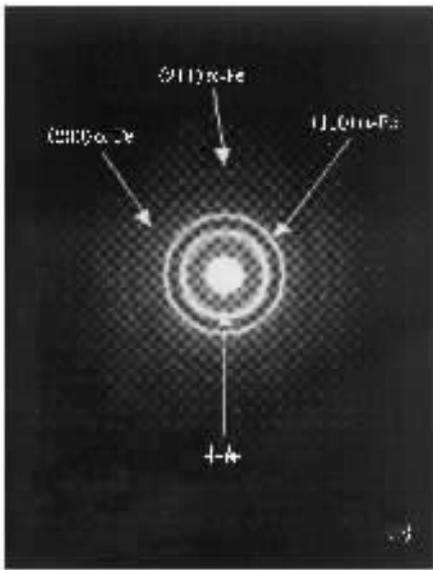
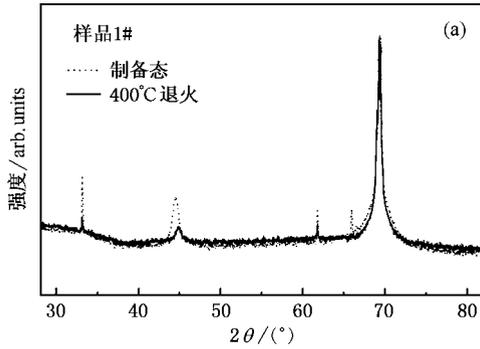


图1 $Fe_{77.8}Hf_{6.3}O_{15.9}$ 薄膜的 XRD 谱图(a)和退火后电子衍射图(b)

图2为样品4#制备态与退火后 H_{res} 随 θ_H 的变化曲线.可以看出,制备态样品具有较显著的面内单轴各向异性,且易轴方向约为 $\theta_H = 90^\circ$ 或 270° ,即沿着样品中心与溅射腔轴心连线的方向,难轴方向约位于 $\theta_H = 0^\circ$ 或 180° .而退火后这种单轴各向异性基本消失,虽然二度对称性依然存在,但在 $0^\circ-180^\circ$ 范围内存在能量彼此不等的双易轴或双难轴:易轴约为 0° 和 90° ,难轴约为 45° 和 135° .并且这种各向异性较制备态样品的单轴各向异性要弱得多.表1中其他样品也表现出类似的规律.

我们认为制备态样品的面内单轴各向异性是缓冲层与纳米复合膜界面张力影响的结果.尽管在制

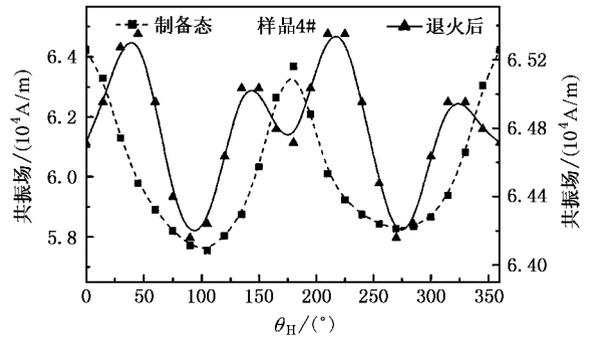


图2 $Fe_{62.7}Dy_{11.1}O_{26.2}$ 薄膜制备态与退火后 H_{res} 随 θ_H 的变化曲线

备纳米复合薄膜时采用衬底固定模式,但由于在沉积 Ta 缓冲层采用衬底摆动模式,因此在沿着衬底转动即上述 $\theta_H = 0^\circ$ 的方向会产生张应力. Kang 对衬底转动在薄膜中产生张应力的效应曾进行过非常仔细的研究^[8].这种张应力可能会传递到 Fe-R-O 薄膜中,从而诱导产生面内单轴各向异性,使得 $\theta_H = 90^\circ$ 或 270° 方向成为易轴.为了证实这一点,在沉积 Ta 缓冲层时固定衬底不动,沉积纳米复合薄膜之后,发现这种面内单轴各向异性会显著减弱.在退火过程中,由于热运动的影响,这种张应力会被释放,因此大大削弱面内单轴各向异性.同时,退火会使晶粒重晶化,使得原本非常无规排列的 Fe 晶粒呈现出一定的有序性,从而表现出较弱的磁晶各向异性.可能是由于晶格存在一定的形变或其他因素的影响,这种磁晶各向异性偏离了完整 Fe 晶体的立方对称(四度对称)性,从而表现出面内二度对称性,即呈现出双易轴或双难轴.这个问题有待进一步研究.

对于退火后的样品,在角度变化的面内铁磁共振谱线族中,共振场 H_{res} 最大的方向磁晶各向异性场最弱,即 H_K 近似为零.根据(1)式,如果假定 g 因子为 2,则利用 H_{res} 的最大值,即可算出局域磁化强度.利用样品的垂直共振场的数值,并结合面内共振场的最大值,可以求出 g 因子^[5].结果表明,对于不同的样品, g 因子虽然不完全相同,但数值近似为 2 且变化范围在 6% 以内.此外,还利用振动样品磁强计(VSM)测出样品的平均磁化强度,并根据表1中确定的 Fe 的体积百分比,估算出 Fe 的体磁化强度.

表2列出表1中各个样品退火后上述三种磁化强度的具体数值,至于它们与 Fe 晶粒尺寸之间的关系则清楚地反映在图3中.

表 2 纳米复合薄膜退火后磁化强度与晶粒尺寸的关系

样品	晶粒尺寸 D/nm	平均磁化强度 (10^6 A/m)	体磁化强度 (10^6 A/m)	局域磁化强度 (10^6 A/m)
1 #	27	1.11	1.51	1.46
2 #	17	1.04	1.51	1.35
3 #	12	1.01	1.59	1.18
4 #	11	0.81	1.67	1.11
5 #	5	0.47	1.35	0.48

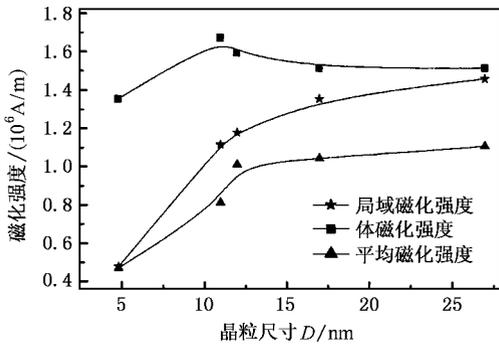
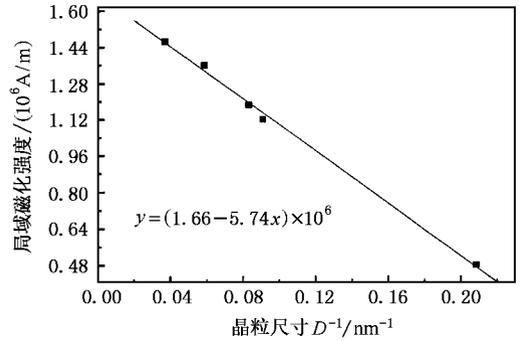


图 3 纳米复合薄膜退火后磁化强度与晶粒尺寸的变化曲线

从图 3 可以看出,局域磁化强度一般低于体磁化强度.在晶粒尺寸为 5nm 时,仅约为 Fe 体材料饱和磁化强度 $1.71 \times 10^6 \text{ A/m}$ 的 30%.随晶粒尺寸的减小,局域磁化强度越来越接近于平均磁化强度.而对于大晶粒的样品,局域磁化强度越来越接近于体磁化强度.这个结果暗示局域磁化强度与晶粒表面积及体积的比值 S/V 密切相关.因为在 Fe 晶粒被非磁氧化物基质包围,表面存在磁矩钉扎效应,导致表面磁化强度远小于晶粒内部磁化强度.随晶粒尺寸的减小,表面的比重增加,使得磁矩钉扎效应逐渐增强,从而导致局域磁化强度减小.若近似将晶粒视

为球形,则 S/V 反比于晶粒尺寸 D .图 4 清楚地示出局域磁化强度与 D^{-1} 的线性变化关系. y 轴截距为 $1.66 \times 10^6 \text{ A/m}$,非常接近于 Fe 体材料的饱和磁化强度.值得一提的是,以上结论是根据包含不同氧化物基质的样品的局域磁化强度数值得出的,这表明对于本文制备的 Fe-R-O ($R = \text{Hf}, \text{Nd}, \text{Dy}$) 纳米复合薄膜,表面磁矩钉扎效应与氧化物基质材料基本无关.

图 4 局域磁化强度与晶粒尺寸倒数 D^{-1} 的关系曲线

4. 结 论

本文用反应溅射方法成功地制备了 Fe-R-O 纳米复合薄膜.面内铁磁共振技术被用来探测薄膜的面内各向异性及局域磁化强度.制备态样品呈现出显著的面内单轴各向异性,这可能是由于界面张应力诱导所致.经 400°C 退火后,磁晶各向异性占了主导地位,这是由于样品在退火过程中经受了重晶化,结晶性能得到了明显的改善,同时晶粒尺寸及矫顽力都减小. Fe 晶粒的局域磁化强度与晶粒尺寸的倒数呈线性关系,说明晶粒表面存在磁矩钉扎效应.

[1] Huijbregtse J *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1569
 [2] Hayakawa Y *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 3747
 [3] Sonck J L 1948 *Physica* **14** 207
 [4] McHenry M E and Laughlin D E 2000 *Acta Mater.* **48** 223
 [5] Wu J *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 171 (in Chinese) [吴 静等 1999 物理学报 **48** 171]
 [6] Chen H Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 936 (in Chinese) [陈慧

余等 1999 物理学报 **48** 936]
 [7] Kittel C 1948 *Phys. Rev.* **73** 155
 [8] Kang S S 1998 *PhD Thesis* Nanjing University p55 (in Chinese) [康仕寿 1998 博士学位论文(南京大学)第 55 页]
 [9] Cullity B D 1978 *Elements of X-Ray Diffraction* (London: Addison-Wesley) p102
 Scherrer P 1918 *Gött. Nachr.* **2** 98

In-plane ferromagnetic resonance in nano-composite Fe- R -O ($R = \text{Hf}, \text{Nd}, \text{Dy}$) films^{*}

Du Jun¹⁾ Sun Liang¹⁾ Sheng Wen-Ting¹⁾ You Biao¹⁾ Lu Mu¹⁾ Hu An¹⁾ M. M. Corte-Real²⁾ J. Q. Xiao²⁾

¹⁾ (Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

²⁾ (Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA)

(Received 29 May 2003; revised manuscript received 25 June 2003)

Abstract

Fe- R -O ($R = \text{Hf}, \text{Nd}$ and Dy) films were made by reactive sputtering technique and annealed at 400°C . X-ray diffraction and electron diffraction show that nanometer scale Fe grains are embedded in amorphous R -oxide matrix. In-plane ferromagnetic resonance was systematically carried out to measure the in-plane resonance absorption spectra and utilized to analyze the relationship between the local magnetization and grain size. The as-deposited samples show obvious uni-axial anisotropy, while annealed samples display weak magnetic crystalline anisotropy at the expense of weakening the uni-axial anisotropy. The local magnetization was calculated based on the formula. $(\omega/\gamma)^2 = (H_{\text{res}} + H_K)(H_{\text{res}} + H_K + 4\pi M_s)$. It decreases with decreasing grain size, being as only about 30% of the saturation magnetization of bulk Fe. It is also smaller than the bulk magnetization calculated according to the volume ratio of Fe. The linear dependence on the inverse of the grain size indicates a strong surface moment pinning effect.

Keywords: ferromagnetic resonance, local magnetization, uni-axial anisotropy, magnetic crystalline anisotropy

PACC: 7650, 7570, 7550B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10021001), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2001CB610602) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2001203).