Nd-Fe-B/FeCo 多层纳米复合膜的结构和磁性*

敖 琪 张瓦利 张 熠 吴建生

(上海交通大学 高温材料与高温测试教育部重点实验室 ,上海 200030) (2005年9月16日收到 2006年7月20日收到修改稿)

关键词:Nd-Fe-B/FeCo 多层纳米复合膜,交换耦合,磁各向异性

PACC: 7550B, 7570, 7550G

1. 引 言

自从纳米复合永磁体出现以来,磁学工作者广 泛地研究了这类新型磁体结构与磁性的关系 ,以期 得到更好的磁特性1一3].对于交换弹簧型纳米复合 永磁体 软磁晶粒与硬磁晶粒之间的交换耦合控制 磁体的磁硬化 决定磁体的矫顽力.交换耦合使得软 磁相的磁矩转向临近硬磁相磁矩的平均方向,获得 剩磁增强效应.交换耦合对微结构,如晶粒尺寸、界 面结构等状态都非常敏感,表现为磁体矫顽力与微 结构之间存在密切关系[3-5]. 剩余磁化(约化剩磁) 大于 单 轴 晶 粒 组 成 的 各 向 同 性 磁 体 的 Stoner-Wohlfarth 理论值 0.5⁶]. 理论计算表明 1-3],理想状 态下 纳米复合磁体的最大磁能积可达 1 MI/m3 而 且这种新型磁体还具有低成本、耐腐蚀等优点,但 是 由于实际磁体的微结构远没有达到理想模型的 要求以及这些理论本身还不够完善,纳米复合磁体 磁性的实验值远低于理论期望值7-10],永磁材料的 硬磁性能既取决于材料的内禀特性,又取于材料的 微观结构 其技术关键是如何设计和控制制备条件 使硬磁相晶粒织构,因此进一步研究纳米复合磁体

中磁体的相结构、磁性与微结构之间的关系 具有很大的理论与应用价值.

Nd-Fe-B 系永磁薄膜的许多研究工作集中在 Nd₂Fe₁₄ B/a-Fe 系统. Aylesworth 等人^[11,12]研究了 Nd(FengCon,)4B/Fe多层膜,发现其磁各向异性平 行膜面或垂直膜面依赖于硬磁层和软磁软磁层厚 度 矫顽力随 Fe 层厚度的增加而降低. Shindo 等 人[13]利用射频磁控溅射法首先在室温玻璃基片上 制备出具有磁各向异性平行于膜面[Nd-Fe-B(30 nm)/Fe(0-30 nm)]×5 的多层膜,然后在 873-973 K 退火30 min. 由该系列多层膜的矫顽力随 Fe 层厚 度的变化关系曲线可知,交换耦合长度≤10 nm.这 与理论预示基本一致. 最近 ,Liu 等人[14,15]采用磁控 溅射方法制备(Nd, Dy) Fe, Co, Nb, B), 5/α-Fe 纳米复 合稀土永磁薄膜磁体 利用透射电子显微镜对多层 膜样品进行平面和横截面观察,结果表明,多层膜中 硬磁相和软磁相的分布是均匀的 退火后 样品中硬 磁相的晶粒尺寸为 40 nm ,软磁相有连续分布的迹 象.该薄膜具有磁各向异性平行于膜面.由于 Feas Coss具有更高的饱和磁化强度,他们同时研究了 Ti (20 nm) NdDyFeCoNbB(15 nm)/Co ,Fe₆₅Co₃₅]₀/Ti(20 nm)薄膜的结构和磁性 14] ,退火后 ,Nd2 Fe14 B 晶粒随

^{*}国家自然科学基金(批准号 50071035)和上海市自然科学基金(批准号 102ZE14054)资助的课题.

[†] E-mail :aq2002@ sjtu.edu.cn

机分布,晶粒尺寸大约为 10—15 nm,当 Co 层厚在 4—6 nm, Fe₆₅ Co₃₅ 层厚在 6—10 nm 时,能够获得很高的 剩 磁,剩 磁 比 大 于 0.65. 在 Ti (10 nm) [NdDyFeCoNbB(16 nm) Fe(4.5 nm)]× 20/T(10 nm) 薄膜磁体中获得了最大磁能积 203 kJ/m^{£ 151} ,然而没有更深入研究不同制备工艺条件下纳米复合结构[Nd-Fe-B/FeCo]。薄膜结构和磁性能内在的联系.我们在前期工作中研究了具有垂直于膜面磁晶各向异性的 Nd-Fe-B/FeCo 双层膜的结构和磁性^[16] ,得到硬磁相和软磁相之间存在强耦合,矫顽力随 FeCo 层厚度的增加而降低,但具有垂直于膜面磁晶各向异性的机理仍然没有从微观结构的角度给予充分的分析.本文在制备[Nd-Fe-B/FeCo]。系多层膜的基础上研究了纳米复合结构和磁性的关系.

2. 试样制备、结构观测及其磁性测量

薄膜试样制备方法见文献 16]. 在正式溅射前将三种靶材预溅射各 30 min ,以去除表面污垢 . 在超声波清洗的 Si 基片上溅射 40 nm 的 Mo 层作为缓冲层 膜层外溅射 5 nm 的 Mo 层作为保护层 .交替溅射不同厚度的 Nd-Fe-B , Fe-Co 层 ,总共 20 个 Nd-Fe-B/Fe-Co 单元 制备出 Md $(40 \text{ nm})[\text{Nd}_{28}\text{Fe}_{66}\text{B}_{6}(10 \text{ ,}12 \text{ nm})/\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(t_{\text{FeCo}}=1-100\text{nm})]\times 20/\text{Md}(5 \text{ nm})/\text{Si}$,共 12种样品 . 对所有溅射态薄膜试样在真空度低于 4×10^{-7} Torr 下 & 650 $^{\circ}$ C 退火处理 15 min . 薄膜的晶体结构用 X 射线衍射仪($\text{Cu-}K\alpha$ 射线)测定 . 对 $t_{\text{Nd-Fe-B}}=12 \text{ nm}$, $t_{\text{FeCo}}=10 \text{ nm}$ 的薄膜试样溅射态和退火态利用透射电镜 TEM ,HETEM)观察其微结构 . 通过俄歇电子能谱仪(AES)。厚度方向刻蚀分析元素含量来确定薄膜厚度 . 使用超导量子干涉仪(SQUID)测量磁性参数 .

3. 结果及讨论

3.1. [$Nd_{28}Fe_{66}B_{6}(10,12 \text{ nm})/Fe_{50}Co_{50}(t_{FeCo})$], 多层 纳米复合结构永磁薄膜的相结构

图 1 给出了多层纳米复合结构永磁薄膜 Mo (5 nm) $Fe_{50} Co_{50} (t_{FeCo} = 1-100 \text{ nm}) Nd_{28} Fe_{66} B_6 (10 nm) \times 20/Md (40 nm) Si 经 650 <math>C$ 退火处理 15 min 后 X-射线谱(XRD). 溅射态薄膜呈现非晶结构,经650 C 退火处理 15 min 后,当软磁相 FeCo 厚度 t_{FeCo}

=1-5 nm时,由于被检测复合结构纳米薄膜厚度小于 X 射线衍射仪探测灵敏度极限而未能显示明显 Nd-Fe-B 和 FeCo 的衍射峰. 当 t_{FeCo} 大于 7 nm 时,衍射谱中发现硬磁性 Nd_2 Fe₁₄ B 相、软磁性相 FeCo (110)相和少量富 Nd 相以及衬底层和覆盖层 Mo (200)相. 图 1显示,软磁性相 FeCo (110)随其厚度 t_{FeCo} 的增加而快速增加,而硬磁性 Nd_2 Fe₁₄ B 相和少量富 Nd 相以及衬底层和覆盖层 Mo (110)相,其峰值随 t_{FeCo} 的增加而减小.

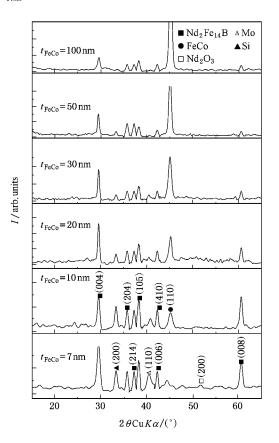


图 1 经 650 ℃ 退火处理 15 min 后 Mo(5 nm)[Fe_{50} Co_{50} (t_{FeCo} = 1—100 nm)/ Nd_{28} Fe_{66} B_6 (10 nm)]× 20/Mo(40 nm)/Si 复合纳米薄膜试样的 XRD

图 2 给出采用 AES 对 Mo(5 nm)(Fe₅₀ Co₅₀(t_{FeCo} = 10 nm)/Nd₂₈ Fe₆₆ B₆(10 nm)]×20/Mo(40 nm)/Si 多层纳米复合结构磁性薄膜沿薄膜厚度方向刻蚀测量成分变化 ,可见 ,各层元素的分布与设计厚度相吻合.

图 3 给出了 $Nd_{28}Fe_{66}B_{6}(12 \text{ nm})Fe_{50}Co_{50}(10 \text{ nm})$ 薄膜溅射态的横截面 TEM 像. 由图 3(a)可知 ,黑白相间层较均匀 ,薄膜具有很好的层状结构 . AES 纵向成分分析可知 ,层状结构中宽度略大的是硬磁层

Nd-Fe-R 12 nm) 宽度小的为软磁层 $Fe_{so}Co_{so}$ 10 nm) 并且薄膜的每层厚度与实验设计厚度较为一致 .

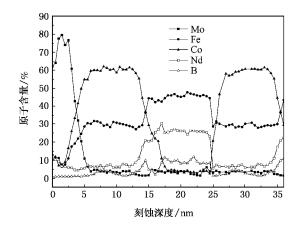


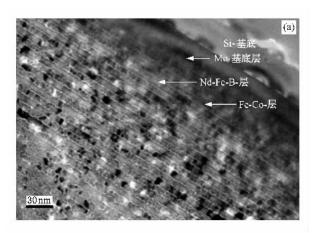
图 2 溅射态 M_0 5 nm M_0 Nd_{28} Fe_{66} B_{6} M_0 M_0

[Nd₂₈Fe₆₆B₆(10 nm)/Fe₅₀Co₅₀(t_{FeCo} = 12 nm)], 薄膜退火态的横截面明场 TEM 像、HRTEM 像和相应的衍射斑点示于图 3(b).可见,退火后,薄膜的层状结构被破坏,形成了柱状颗粒、球状颗粒和非晶带.柱状颗粒的纵轴几乎垂直于膜面.由 A₁ 区的 EDXS分析(见图 4(b))和相应的衍射斑点标定可知,柱状晶粒属于四方结构 Nd₂Fe₁₄B相,c 轴近似垂直于膜面,衍射斑点属于[010]晶带轴.柱状晶粒的直径约10nm.B₁ 区是域一黑色颗粒的 HRTEM 像,结合EDXS(见图 4(a))和衍射斑点分析可确定为面心立方(fcc)结构,晶格常数 $a \sim 0.5$ nm的富 Nd 相 Nd-O,衍射斑点于[110]晶带轴,此类晶粒的平均尺寸约 7 nm.这是在退火过程中形成的富 Nd 相,不同衬度表明其晶化取向不同,

3.2. Nd₂₈Fe₆₆B₆(10 nm)/Fe₅₀Co₅₀(t_{FeCo} = 1—100 nm) 薄膜磁性

经 650 ℃ 退火处理 15 min 后的薄膜试样 ,利用 SQUID 测量各薄膜的室温磁滞回线示于图 5. 为了便于与相同厚度单层薄膜磁性比较 ,在图 6 中我们同时给出了 $t_{Nd-Fe-B}=200$ nm 的单层膜的磁滞回线.如同文献 16]中所讨论的双层薄膜 ,此系列薄膜具有垂直于膜面磁晶各向异性.尽管该薄膜材料中包含大量的软磁相 FeCo ,但磁滞回线的第二象限和第四象限仍然是一条光滑曲线 ,看不见两相磁体中出现的台阶型形状.由于硬磁相 Nd_2Fe_{14} B 与软磁相

FeCo 在晶粒边界附近将产生铁磁交换耦合作用,因此双相永磁材料的磁滞回线呈现单相硬磁行为. 多层薄膜的磁性参数为:矫顽力 $_iH_c=528~kA/m$,剩磁 $M_r=1065~kA/m$,最大磁能积(BH) $_{max}=200~kJ/m^3$,约化剩磁 $M_r/M_s\sim0.78$. 与单层薄膜比较而言,由于多层薄膜中软磁性相 FeCo 与硬磁相 Nd_2Fe_{14} B 之间的强耦合导致剩磁提高了 $495~kA/m^3$ 和矫顽力下降了 $192~kA/m^3$.



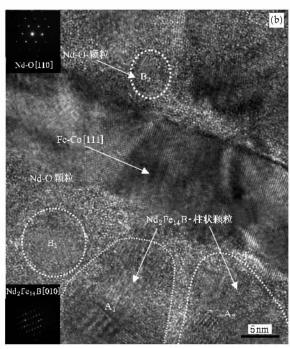


图 3 Md 5 nm)[$Fe_{50} Co_{50}$ (10 nm) $Nd_{28} Fe_{66} B_6$ (12 nm)]× 20/Mo (40 nm)Si 多层膜横截面透射电镜观察结果 (a)溅射态试样; (b)S50 C 退火 15 min 试样(插图为 $Nd_2 Fe_{14} B$ 相和 Nd-O 相的衍射 斑点)

最近 Serrona 等人^[17], Shima 等人^[18]和 Araki 等人^[19]研究垂直于膜面各向异性硬磁性薄膜中指出, 对非晶态 Nd-Fe-B 薄膜通过适当条件的退火可以晶

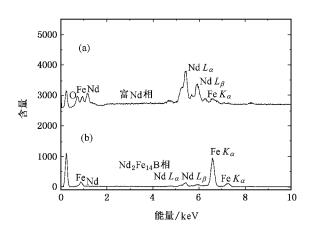


图 4 Ma(5 nm)/Nd₂₈ Fe₆₆ B₆(12 nm)/Mo(40 nm)/Si 多层膜(a)富 Nd 相(b)/Nd₂ Fe₁₄ B 相的 EDX 能谱

化出 c-轴柱状的 Nd, Fe₁₄B 相. 本实验研究中我们所 得到的结果与上述结论基本一致. 退火薄膜的磁性 增强来自于硬磁性 Nd₂Fe₁₄B 相与软磁性 FeCo 相在 晶粒边界附近将产生铁磁交换耦合作用所致,目前, 尽管对矫顽力的机理尚未十分搞清楚 ,更多的微磁 学的研究仍在进行,但是磁性增强来源的 TEM 观察 到的大量的柱状晶粒的存在可能是垂直于膜面各向 异性的主要原因,横截面 HRTEM 观测结果表明 ,一 些 Nd-O 晶粒分布在薄膜的 Nd, Fe₁₄ B 晶粒或晶粒之 间.按 Nd₂Fe₁₄ B 相的理想配比成分,Nd₂₈Fe₆₆ B₆ 相 (靶材组分)具有富 Nd 成分,因此形成 Nd-O 相成为 可能.这除去多余的 Nd 并且降低了 Nd, Fe, B 相的 体积分数, 过剩的 Nd 成分经退火后转变成纳米量 级的 Nd 氧化物分布在其中,电子衍射和能谱分析 证明了这一点, 值得考虑的是 Nd-O 晶粒的体积分 数 这些晶粒起着磁畴壁的钉扎中心,由图 5 中起始 磁化曲线可以看到 退火态薄膜的矫顽力主要由钉 扎型机理所控制.

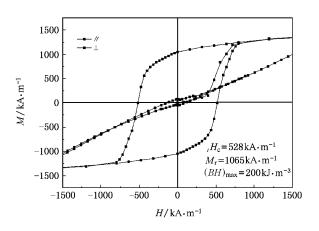


图 5 经650℃退火处理 15 min 后 Md 5 nm)(Nd₂₈ Fe₆₆ B₆(10 nm)/ Fe₅₀ Co₅₀(5 nm)]×20/Md 40 nm)磁性膜的起始磁化曲线、垂直于膜面(//)的磁滞回线

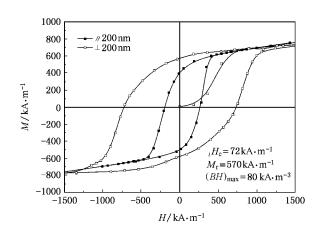


图 6 单层纳米复合结构永磁薄膜 Md 5 nm)[$Nd_{28}Fe_{66}B_{6}$ (200 nm) /Md 40 nm)(Si的起始磁化曲线、垂直于膜面(\bot)和平行于膜面 ($/\!\!\!/$)的磁滞回线

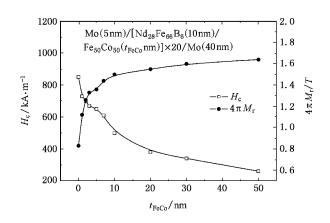


图 7 饱和磁化强度(M_s)和矫顽力随 t_{FeCo} 厚度变化曲线

内禀磁晶各向异性有关,在退火试样中因微结构类

1139

似 矫顽力主要决定于硬磁相的磁晶各向异性常数. 另外 矫顽力随软磁相下降是因为试样中存在大量的软磁相 FeCo ,它在反磁化过程中充当反磁化核的作用 ,必然会极大地降低材料的矫顽力. 上述实验结果与 Kneller 和 Hawig 理论计算[1]以及 Skomski 和 Coey^[2]和 Schref 等人^[3]的计算机数值模拟结果基本一致.

该系列薄膜的硬、软磁相相互作用机理、各向异性以及不同复合层的晶界和晶粒尺寸对磁性的影响等将有待进一步的研究.

4. 结 论

1. Nd₂₈ Fe₆₆ B₆/Fe₅₀ Co₅₀ 多层纳米复合膜的微结构

- 分析表明 ,溅射态薄膜呈非晶态 ,经 650 $^{\circ}$ 记退火处理 15 min 后 ,薄膜主要相成分为硬磁性 Nd_2 Fe_{14} B 相和 软磁性相 FeCo(110)相. 四方 Nd_2 Fe_{14} B 相呈柱状 , (002n)织构 ,其大小约 10 nm ,且易磁化 c-轴垂直于膜面 .
- 2. 磁性测量和分析显示 ,该系列永磁薄膜垂直于膜面的磁各向异性 ,其原因是 $\mathrm{Nd_2}\,\mathrm{Fe_{14}}\,\mathrm{B}$ 相易磁化 c-轴垂直于膜面 .矫顽力随软磁相 FeCo 厚度的增加单调减少 ,而剩磁则上升 ,当 t_{FeCo} = 5 nm 时 ,最大磁能积达到 $200~\mathrm{kJ/m^3}$;
- 3. 室温下 组成薄膜的硬磁性主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 与 软磁性相之间处于强交换耦合耦状态 ,矫顽力主要 有畴壁钉扎机理所控制.

- [1] Kneller E F, Hawig R 1991 IEEE Trans. Magn. 27 3588
- [2] Skomski R , Coey J M D 1993 *Phys* . *Rev* . B **48** 15812
- [3] Schrefl T, Fischer R, Fidler J, Kronmüller H 1994 J. Appl. Phys. 76 7053
- [4] Bauer J, Seeger M, Zem A, Kronmuller H 1996 J. Appl. Phys.80 16671673
- [5] Gao Y H , Zhu J H , Weng Y Q et al 1998 J. Appl . Phys . 84 4388
- [6] Stoner EF, Wohlfarth EP 1948 Phil. Trans. Roy. Soc. 240 599
- [7] Miao W F , Ding J , McCormick P G et al 1996 J. Appl. Phys. 79 2079
- [8] Cui B Z, Xiong L et al 2001 J. Mater. Res. 16 709
- [9] Zhang X Y , Guan Y , Zhang J W 2002 Appl . Phys . Lett . 80 1966
- [10] Miao W F , Ding J , McCormick P G et al 1997 J. Appl. Phys. $82\ 4439$
- [11] Aylesworth K D, Zhao Z R, Sellmyer D J et al 1988 J. Appl. Phys. 64 5742
- [12] Aylesworth K D , Zhao Z R , Sellmyer D J et al 1989 J . Magn .

- Magn . Mater . 82 48
- [13] Shindo M, Ishizone M, Kato H et al 1996 J. Magn. Magn. Mater. 161 Ll
- [14] Liu W , Zhang Z D , Liu J P et al 2002 J. Appl. Phys. 91 7890
- [15] Liu W , Zhang Z D , Liu J P et al 2002 Advanced Materials 14 1832
- [16] Ao Q, Zhang W L, Zhang Y, Wu JS 2005 Acta Phys. Sin. (in Chinese) 54 4885 敖 琪、张瓦利、张 熠、吴建生 2005 物理学报 54 4889]
- [17] Serrona L K E B , Sugimura A , Adachi N , Okuda , Ohsato H , Sakamoto I , Nakanishi A , Motokawa M , Ping D H , Hono K 2003 Appl . Phys . Lett . 82 1751
- [18] Shima T , Kamegawa A , Hono K *et al* 2001 *Appl . Phys . Lett .*
- $[\ 19\]$ Araki T , Nakanishi T , Umemura T 1999 $J.\,Appl\,.\,Phys$. $\bf 85\ 4877$
- [20] Parhofer S , Wecker J , Kuhrt C *et al* 1996 *IEEE Trans* . *Magn* . 32 4437

Nanostructure and hard magnetic properties of exchange coupled Nd-Fe-B/FeCo multilayer films *

Ao Qi[†] Zhang Wa-Li Zhang Yi Wu Jian-Sheng

(Key Laboratory of State Education Ministry for High Temperature Materials and Testing ,Shanghai Jiao Tong University , Shanghai 200030 , China)
(Received 16 September 2005 ; revised manuscript received 20 July 2006)

Abstract

The nanocomposite Nd-Fe-B/FeCo mutilayer films have been prepared by rf sputtering. XRD results and HRTEM observation showed that as-deposited films deposited at substrate temperature of 300K were amorphous. The columnar grains of Nd₂Fe₁₄B phase with the c-axis perpendicular to the film plane developed after annealing at 923 K for 15 min. Nd₂Fe₁₄B grain size was about 10 nm in average and Nd-O particles of about 7 nm were dispersed within the grains and along the grain boundaries. The magnetization of these samples is found to increase with increasing FeCo layer thickness (t_{FeCo}) and the coercivity decreases with increasing t_{FeCo} . The multilayer films of maximum energy product is 200 kJ/m³ for t_{FeCo} = 5 nm at room temperature. The enhancement of the remanence and energy product in nanocomposite films is attributed to the exchange coupling between the magnetically hard and soft phases.

Keywords: nanocomposite Nd-Fe-B / FeCo multilayer films, exchange coupled, perpendicular magnetic anisotropy

PACC: 7550B, 7570, 7550G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50071035) and the Natural Science Found of Shanghai (Grant No. 02ZE14054).

[†] E-mail: aq2002@sjtu.edu.cn