

Nd₂₈Fe₆₆B₆/Fe₅₀Co₅₀ 双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)

(2004 年 12 月 19 日收到, 2005 年 2 月 2 日收到修改稿)

利用磁控溅射法制备了 Nd₂₈Fe₆₆B₆/Fe₅₀Co₅₀ 双层纳米复合磁性薄膜, 研究了其结构和磁性. 经 873K 退火处理 15min 后, 利用 x 射线衍射仪测定薄膜晶体结构, 采用俄歇电子能谱仪估算薄膜厚度和超导量子干涉仪测量其磁性. 磁性测量表明, 1) 该系列薄膜具有垂直于膜面的磁各向异性. 从起始磁化曲线和小回线的形状特征可知, 矫顽力机制主要是由畴壁钉扎控制. 2) 对于固定厚度(10nm)层的硬磁相 Nd-Fe-B 和不同厚度($d_{\text{FeCo}} = 1\text{—}100\text{nm}$)层软磁相 FeCo 双层纳米复合膜, 剩磁随软磁相 FeCo 厚度的增加快速增加, 而矫顽力则减少. 当 $d_{\text{FeCo}} = 5\text{nm}$ 时, 最大磁能积达到 $160 \times 10^3 \text{ J/m}^3$. 磁滞回线的单一硬磁相特征说明, 硬磁相 Nd-Fe-B 层和软磁相 FeCo 层之间的相互作用使两相很好地耦合在一起. 剩磁和磁能积的提高是由于两相磁性交换耦合所致.

关键词: Nd-Fe-B/FeCo 双层纳米复合膜, 交换耦合, 磁性增强

PACC: 7550B, 7570, 7550G

1. 引 言

近年来, 以硬磁相和软磁相之间的交换耦合理论为依据, 在纳米量级范围内设计和制备高磁性的交换耦合弹性磁体材料成为磁学界研究的一个焦点^[1-5], 其技术关键是如何使硬磁相晶粒结构^[6,7]. 目前, 制备交换耦合弹性磁体主要是通过机械合金化法^[8,9]和快淬法^[10-12]. 用这种方法可将硬、软磁相的晶粒尺寸减小到纳米量级, 从而获得双相交换耦合复合纳米磁体. 但这种方法均不能有效地控制硬、软磁相的比例以及晶粒大小, 更不能很好地控制晶粒取向及晶界的变化, 因而只能获得各向同性交换耦合磁体, 其最大磁能积比理论预期值低很多, 并且建立理论模型和验证带来一定的困难. 在实际应用中, 由于有些微型器件和磁记录中所需要的磁体的厚度限制(一般小于 100nm)^[13], 无法用块状永磁体加工制成, 因此必须以薄膜形态直接沉积在所要求提供磁性的器件上. 微米、纳米量级的磁性复合薄膜的成功制备对实现电子器件小型化, 磁性元件薄膜化成为可能.

近年来, Sellmyer 等^[14]和刘湘华等^[15]采用溅射

后退火的方法制备了纳米复合结构交换耦合 SmCo/FeCo 多层膜; Shindo 和 Ishizone^[16]研究了交换耦合 Nd-Fe-B/ α -Fe 多层膜的性能; Parthofer 等人^[17]以及 Yang 等人^[18]报道了 Nd-Fe-B/Fe/Nd-Fe-B 三层膜的特性. 最近, Liu 和 Zhang 等人^[19,20]成功制备了剩磁 $J_r = 1.31\text{T}$ 和最大磁能积 $(BH)_{\text{max}} = 203\text{kJ/m}^3$ 的交换耦合 $(\text{Nd, Dy})\text{X}(\text{Fe, Co, Nb, B})_{\text{B}_2\text{S}}/\text{Fe}$ 多层复合膜以及 $(\text{Nd, Dy})\text{X}(\text{Fe, Co, Nb, B})_{\text{B}_2\text{S}}/M$ ($M = \text{FeCo, Co}$) 多层复合膜. 这些多层复合薄膜相对于单层膜磁性而言, 由于硬磁相和软磁相之间的强耦合, 虽然矫顽力有所减小, 但剩磁和最大磁能积均不同程度地提高. 不过从纳米量级考虑, 这些多层薄膜的厚度已超过了某些微型器件和磁记录中所需要的磁体的厚度^[13]. 因此如何设计和控制超薄膜层厚度、溅射条件以及退火处理, 以便达到实际应用的要求仍然是值得研究的课题. 本文报道交换耦合纳米复合结构 Nd₂₈Fe₇₁B₁/Fe₅₀Co₅₀ 双层膜的结构和磁性.

2. 实验方法

采用多靶磁控溅射仪制备具有衬底层和覆盖层为 Mo 的 Mo(5nm)/Nd₂₈Fe₆₆B₆(10nm)/Fe₅₀Co₅₀(d_{FeCo})

^{*} 国家自然科学基金(批号 50071035)和上海市自然科学基金(批号 02ZE14054)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: aq2002@sju.edu.cn

= 1—100nm)Mo(40nm)Si 双层纳米复合膜. 所有试样均在 Si(100) 基底上通过直流溅射(Nd-Fe-B, Mo) 和射频溅射(FeCo)来完成. Fe₅₀Co₅₀ 靶材是通过将预压后的 Fe 和 Co 粉末在 900℃ 真空($\approx 10^{-4}$ Pa) 烧结 1h 得到. Nd-Fe-B 靶材是通过将预压后的 Nd, Fe 和 B 粉末在 1100℃ 真空($\approx 10^{-4}$ Pa) 烧结 1.5h 得到. 利用商用高纯度(99.95%) Mo 板材制作了 Mo 靶材. 溅射室内背底真空度为 $2-3 \times 10^{-5}$ Pa, 溅射 Ar 气压为 2×10^{-2} Pa. 对所有溅射态薄膜试样在真空度低于 4×10^{-5} Pa 下经 873K 退火处理 15min. 薄膜的晶体结构用 x 射线衍射仪(Cu-K α 射线)测定. 薄膜厚度用俄歇电子能谱仪(AES)刻蚀测量. 磁性参数使用超导量子干涉仪(SQUID)测量.

3. 结果及讨论

x 射线衍射谱(XRD)表明,经 873K 退火处理 15min 后的 Mo(5nm)/Nd₂₈Fe₆₆B₆(10nm)/Fe₅₀Co₅₀ ($d_{\text{FeCo}} = 1-100\text{nm}$)/Mo(40nm)/Si 双层纳米复合结构磁性薄膜,当软磁相 FeCo 厚度 $d_{\text{FeCo}} = 1-5\text{nm}$ 时,由于被检测复合结构薄膜厚度小于 x 射线衍射仪探测灵敏度极限而未能显示明显 FeCo 的衍射峰. 当 d_{FeCo} 大于 7nm 时,复合薄膜衍射谱中易发现不同的衍射峰,如图 1 所示. 可见,硬磁 Nd₂Fe₁₄B 相的主要峰为 (004), (006) 和 (008), 这表明 Nd₂Fe₁₄B 相的 c-轴垂直于膜面,且衬底层和覆盖层 Mo 的 (110) 面平行. 这表明此类薄膜具有沿 Mo[110] 方向的织构. 软磁 FeCo(110) 随其厚度 d_{FeCo} 的增加而快速增加,而其他少量富 Nd 相以及衬底层和覆盖层 Mo(200) 相,随其厚度 d_{FeCo} 的增加而减少.

为了验证退火后薄膜的实际厚度与设计厚度的一致性,我们采用俄歇电子能谱仪(AES)对 Mo(5nm)/Nd₂₈Fe₆₆B₆(10nm)/Fe₅₀Co₅₀ ($d_{\text{FeCo}} = 1-10\text{nm}$)/Mo(40nm)/Si 双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. 结果较清楚地反映各层元素的分布与设计厚度相吻合.

经退火处理后的薄膜试样,利用最大磁场强度为 5T 的 SQUID 测量各薄膜的室温磁滞回线. 从测量该系列不同 d_{FeCo} 的试样的室温磁滞回线可得到它们的磁性参数:矫顽力、剩磁、饱和磁化强度和磁能积. 经退火处理后的一个典型薄膜试样的室温磁滞回线示于图 2. 图 2(a) 为起始磁化曲线、垂直于膜面(\perp) 和平行于膜面(\parallel) 的磁滞回线. 可见,此系列

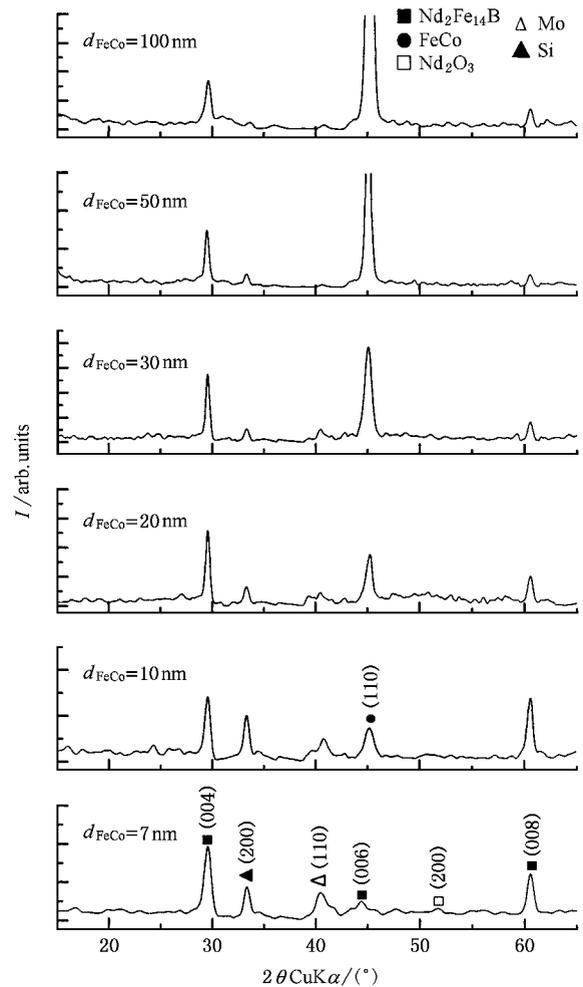


图 1 经 873K 退火处理 15min 后的 Mo(5nm)/Fe₅₀Co₅₀ ($d_{\text{FeCo}} = 1-100\text{nm}$)/Nd₂₈Fe₆₆B₆(10nm)/Mo(40nm)/Si 双层复合纳米薄膜试样的 XRD

薄膜具有垂直于膜面磁性各向异性. 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的曲线, 看不见两相磁体中出现的台阶型形状. 这是因为试样有纳米结构特征的缘故. 硬磁相 Nd₂Fe₁₄B₁ 与软磁相 FeCo 在晶粒边界附近将产生铁磁交换耦合作用, 使软磁相 FeCo 硬化, 从而使双相永磁材料的磁滞回线呈现单相硬磁行为. 由图 2(b) 小磁滞回线可以判断, 矫顽力机制主要由畴壁钉扎或 Stoner-Wohlfarth 晶粒磁化反转机制所控制. 这与 Nd-Fe-B 单层薄膜的畴壁钉扎机制相同^[21, 22]. 当外磁场较低时, 薄膜的磁化强度随磁化场上升缓慢(起始磁导率小), 而矫顽力随磁化场的增加缓慢上升. 当磁化场较高时, 矫顽力随磁化场的增加快速上升, 出现了矫顽力急剧增加. 这一实验事实表明了此薄膜主要矫顽力机制是由

McCurrie 提出的畴壁钉扎所控制^[23]。

在外磁场垂直于膜面测量的矫顽力 (iH_c) 和饱和磁化强度 (M_s) 随软磁相厚度 d_{FeCo} 的变化规律示于图 3。当 $d_{\text{FeCo}} = 0$ 时, 复合纳米膜的磁性参数, 矫顽力 (iH_c) 和饱和磁化强度 (M_s) 与单层膜的相一致^[17]; 当 $0 < d_{\text{FeCo}} \leq 10\text{nm}$ 时 (即硬、软磁相厚度相等时) 随 d_{FeCo} 的增加, iH_c 快速减小, 而 M_s 快速增加。当 $d_{\text{FeCo}} > 10\text{nm}$ 时, iH_c 和 M_s 随软磁相厚度变化缓慢。由于矫顽力是一个结构灵敏量, 适当退火可使试样中的非晶部分转变为纳米晶, 同时纳米晶的结构

得到了进一步改善, 从而很大程度上提高了矫顽力。矫顽力除了与材料的微观结构相关外, 还与材料的内禀磁晶各向异性有关。在退火试样中因微结构类似, 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 Schrefl 等人^[3] 的计算机数值模拟结果基本一致。

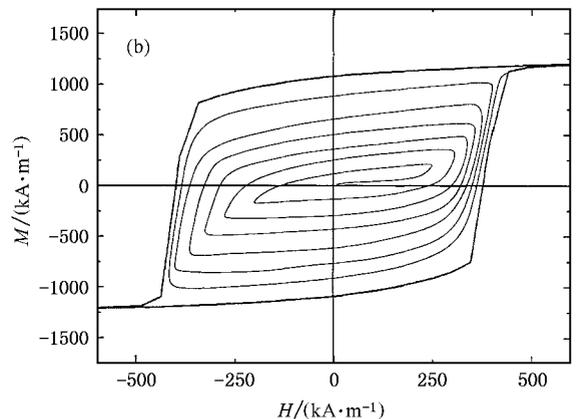
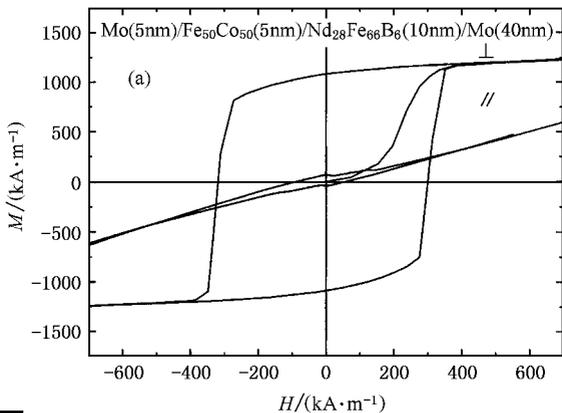


图 2 典型的磁化曲线 (a) 起始磁化曲线、垂直于膜面 (\perp) 和平行于膜面 ($//$) 的磁滞回线 (b) 小磁滞回线

根据微磁学理论, 由硬磁相和软磁复合构成的多层薄膜的磁化强度可以表示如下^[12]:

$$M_r = f_h M_{hr} + f_s M_{sr}, \quad (1)$$

其中 M_r 是剩磁, f_h 和 f_s , M_{hr} 和 M_{sr} 分别为硬、软磁相的体积分数和剩磁。根据公式 (1) 计算出的 $4\pi M_r$ 随 d_{FeCo} 的变化规律与实验测得值示于图 4。图 4 中实连线为理论计算拟合曲线, 未连接的是实验测得值。从理论曲线和实验测得值的拟合可知, $4\pi M_r$ 随 d_{FeCo} 增加而增加。结合图 3 和图 4 可知, 所有试样的剩余磁化强度 (M_r) 和饱和磁化强度 (M_s) 之比均明显超过了 Stoner-Wohlfarth 模型^[24] 给出的 $\frac{M_r}{M_s} \leq 0.5$ 。

这表明该系列试样均有较大的剩磁增强。当 d_{FeCo} 较小时 ($< 10\text{nm}$), 理论曲线和实验测得值拟合较一致, 而随着 d_{FeCo} 增加 (大于 10nm) 时, 理论曲线和实验测得值误差比较明显。产生误差的原因可能是, 薄膜设计厚度和实际厚度的误差; 不同厚度复合薄膜中不同成分层的晶化程度以及晶粒大小的影响; 测量磁性的偶然误差, 其根本原因有待于进一步研究。

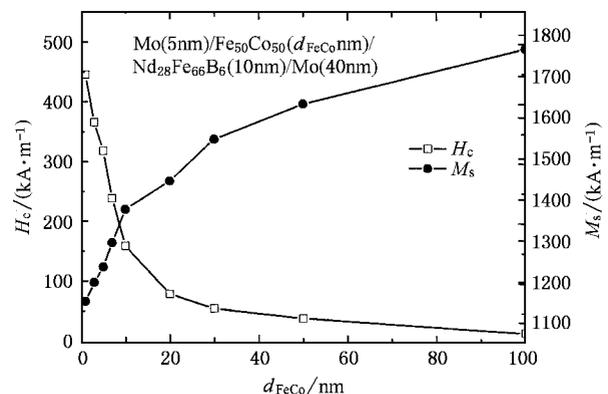


图 3 饱和磁化强度 (M_s) 和矫顽力随 d_{FeCo} 厚度变化曲线

依据磁滞回线计算的最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 随 d_{FeCo} 变化规律示于图 5。由图 5 可知, 当 $d_{\text{FeCo}} \leq 5\text{nm}$ 时, $(BH)_{\text{max}}$ 随 d_{FeCo} 的增加而快速递增, 在 $d_{\text{FeCo}} = 5\text{nm}$ 出现极大值; 当 $10\text{nm} > d_{\text{FeCo}} > 5\text{nm}$ 时, 快速下降; 当 $d_{\text{FeCo}} \geq 10\text{nm}$ 时, 低于单层薄膜的 $(BH)_{\text{max}}$ 。 $(BH)_{\text{max}}$ 随 d_{FeCo} 增加而递增是由于此时 M_r 是决定 $(BH)_{\text{max}}$ 大小的关键, 而随后的下降则是尽管 M_r 继

续增加,但 H_c 已经很低了,故 H_c 制约了 $(BH)_{\max}$. 上述结果与 Skomski 和 Coey^[2], Schrefl, Krommüller 和 Fidler^[3] 的理论计算和数值模拟预期的当硬磁相和软磁相之间强磁耦合时最大磁能积增强的结论吻合. 在硬、软磁相耦合的微磁学理论计算和数值模拟中,一般假定硬磁相为理想晶化并且沿易磁化轴排列,硬、软磁相之间形成锋利的晶界. 当软磁相晶粒的尺寸小于硬磁相磁畴壁厚度 ($\delta = \pi(A/K_1)^{1/2}$), 其中 A 为交换参数, K_1 为硬磁相的各向异性常数,该系列薄膜中硬磁相磁畴壁厚度近似等于 4.2nm. 的 2 倍时,两相发生磁性耦合. 因此当 $d_{\text{FeCo}} \geq 10\text{nm}$ 时, (即 $d_{\text{FeCo}} \geq 2\delta_{\text{Nd-Fe-B}}$), 不发生硬、软磁相的磁性耦合, 故 $(BH)_{\max}$ 明显下降.

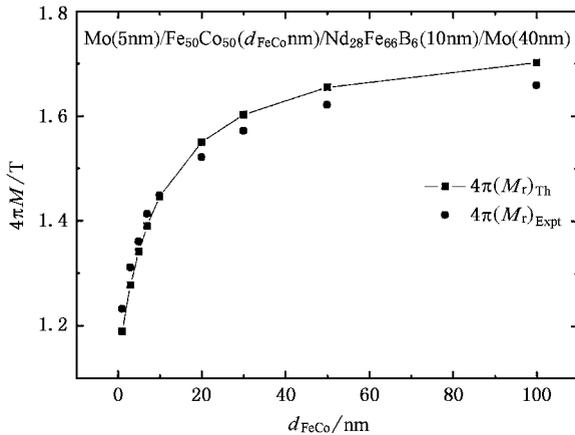


图 4 剩余磁化强度 (M_r) 随 d_{FeCo} 厚度变化曲线

该系列薄膜的微观结构表征、相互作用机制、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有待于进一步的研究.

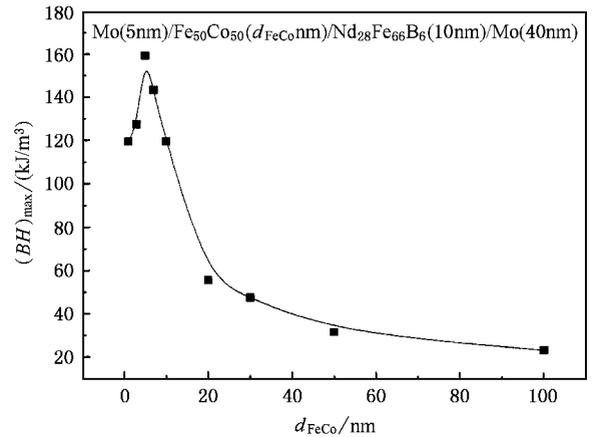


图 5 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 随 d_{FeCo} 厚度变化曲线

4. 结 论

磁控溅射法制备的形如 $\text{Nd}_{28}\text{Fe}_{66}\text{B}_6/\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 双层纳米复合膜具有如下磁性性能:

(1) 垂直于膜面的磁各向异性, 矫顽力机制主要是由畴壁钉扎控制.

(2) 剩磁随软磁相 FeCo 厚度的增加单调上升, 而矫顽力单调减少, 当 $d_{\text{FeCo}} = 5\text{nm}$ 时, 最大磁能积达到 $160 \times 10^3 \text{ A/m}$;

(3) 磁滞回线的单一硬磁相特征说明, Nd-Fe-B 硬磁相层和 FeCo 软磁相层之间的相互作用使两相很好地耦合在一起. 剩磁和磁能积的提高是由于两相磁性交换耦合所致.

作者感谢与单爱党教授, 董显平教授和张澜庭教授的有益讨论.

[1] Kneller E F and Hawig R 1991 *IEEE Trans. Magn.* **27** 3588
 [2] Skomski R and Coey J M D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15812
 [3] Schrefl T, Fischer R, Fidler J *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 7053
 [4] Panagiotoulos I, Withanawasam A S, Murthy G C *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4827
 [5] O'Donnell K, Pao X L, Coey J M D *et al* 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **157** 79
 [6] Gabay A M, Zhang Y and Hadjipanayis G C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 446
 [7] Zhang H W, Rong C B, Zhang S Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4347 (in Chinese) [张宏伟, 荣传兵, 张绍英等 2004 物理学报 **53** 4347]

[8] Ding J, McCormick P G and Street R 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **124**, L1
 [9] Yao J M and Chin T S 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 7072
 [10] Manaf A, Buckley R A and Davies H A 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **128** 302
 [11] Withanawasam L, Hadjipanayis G C and Krause R F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 6646
 [12] Wang Y Z, Hu J F, Zhang S Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 521 (in Chinese) [王亦忠, 胡季帆, 张绍英等 1999 物理学报 **48** 521]
 [13] Chandrasekhar R, Mapps D J, O'Grady K *et al* 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **196** 104
 [14] Al-Omari A and Sellmyer D J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 3441

- [15] Liu X H , Yan G , Cui L Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S180 (in Chinese) [刘湘华、严 格、崔利亚等 1999 物理学报 **48** S180]
- [16] Shindo M and Ishizone M 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 4444
- [17] Parhofer S , Wecker J , Kuhrt C *et al* 1996 *IEEE Trans. Magn.* **32** 4437
- [18] Yang C J , and Kim S W 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **202** 311
- [19] Liu W , Zhang Z D , Liu J P *et al* 2002 *Adv. Mater.* **14** 1832
- [20] Liu W , Zhang Z D , Liu J P *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7890
- [21] Zhang H W , Zhao T Y , Rong C B *et al* 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **267** 224
- [22] Kronmuller H and Durst K D 1988 *J. Magn. Magn. Mater.* **74** 291
- [23] McCurrie R A 1994 *Ferromagnetic materials structure and properties* (SanDiego ,CA : Academic)
- [24] Stoner E F and Wohlfarth E P 1948 *Phil. Trans. Roy. Soc.* **240** 599

Preparation and magnetic properties of nanocomposite Nd₂₈Fe₆₆B₆/Fe₅₀Co₅₀ bilayer films^{*}

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

(Key Laboratory of State Education Ministry for High Temperature Materials and Testing ,
Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China)

(Received 19 December 2004 ; revised manuscript received 2 February 2005)

Abstract

The nanocomposite Nd₂₈Fe₆₆B₆/Fe₅₀Co₅₀ bilayer films with Mo underlayer and overlayer have been fabricated on Si substrates. All the samples prepared have perpendicular anisotropy and the hysteresis loops are simple single loops for fixed Nd-Fe-B layer thickness (10nm) and different FeCo layer thickness ($d_{\text{FeCo}} = 1\text{—}100\text{nm}$). The shape and the behavior of the initial loops and the minor loops suggest that wall pinning is the dominant coercivity mechanism in these films. The magnetization of these samples is found to increase with increasing FeCo layer thickness for a fixed Nd-Fe-B layer thickness and the coercivity of films decrease with increasing FeCo layer thickness. The sample of maximum energy product is $160 \times 10^3 \text{ A/m}$ for $d_{\text{FeCo}} = 5\text{nm}$ at room temperature. The enhancement of the remanence and energy products in nanocomposite bilayer films is attributed to the exchange coupling between the magnetically soft and hard phases.

Keywords : nanocomposite Nd-Fe-B/FeCo bilayer films , exchange coupling , magnetic enhancement

PACC : 7550B , 7570 , 7550G

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

[†] Corresponding author. E-mail : aq2002@sjtu.edu.cn