

多层及交替多层 NdFeB/Nd 薄膜的磁性能

张敏刚, 刘 丽, 陈峰华, 李敏杰

(太原科技大学, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用磁控溅射法制备了 NdFeB/Nd 2 组薄膜, 经 650 °C 退火处理后, 对样品进行了 XRD 和 VSM 测试分析。结果表明: 对于 Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo 多层薄膜, 当 NdFeB/Nd 厚度比为 6/5 时, 薄膜的内禀矫顽力最好, 平行和垂直方向的内禀矫顽力分别为 14.5×79.6 和 $10.5 \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$; 对于 Mo/[NdFeB/Nd] n /Mo ($n=2, 5, 8, 10$; NdFeB/Nd 厚度比为 6/5) 交替多层薄膜, 当周期 n 为 8 时, 薄膜具有最好的磁性能, 平行和垂直方向的内禀矫顽力分别为 21.3×79.6 和 $16.7 \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$; 对于 NdFeB/Nd 厚度比均为 6/5 的薄膜, 交替多层膜的综合磁性能高于多层膜。

关键词: 磁控溅射; NdFeB/Nd 薄膜; 磁性能

中图分类号: TM271; O484.4⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0270-04

随着电子器件及系统向微、精、薄、高可靠和智能化方向发展, NdFeB 薄膜在微型电机、磁记录、传感器和微波电路等方面显示出了良好的应用前景^[1], 在近十多年来成为人们研究的热点^[2]。

目前, NdFeB 薄膜的制备方法主要有磁控溅射法(直流和射频溅射)、脉冲激光沉积法、分子束外延法和离子束溅射法等。20 世纪 70 年代迅速发展起来的磁控溅射法具有制膜密度高和可控性好等优点, 在 NdFeB 薄膜的制备中得到了广泛的应用^[3]。

Y. B. Kim^[4]和 T. V. Khoa^[5]研究了 Nd/Fe 含量比对 NdFeB 薄膜微观结构和磁性能的影响, M. J. Kim^[6]分析了 NdFeB/Nd 厚度比对 Ta/Nd/NdFeB/Nd/Ta 薄膜磁性能的影响, 但是对于 [NdFeB/Nd] n 交替多层薄膜研究的较少。J. T. Tsai^[7]报道了 NdFeB 层和 Nb 层总厚度均保持不变的 [(NdFeB) x (Nb) z] n 交替多层薄膜, 由于周期 n 的增加使得矫顽力有了很大的提高。

本研究采用磁控溅射法在相同的工艺参数下制备了 Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo 多层薄膜和 Mo/[NdFeB/Nd] n /Mo 交替多层薄膜, 分析了 NdFeB/Nd 厚度比对多层薄膜微观结构和磁性能的影响, 确定了最佳厚度比, 观察了最佳厚度比下不同周期交替多层薄膜磁性能的变化, 以寻求 NdFeB/Nd 薄膜最佳的复合方式。

1 实 验

采用 FJL560 II 型超高真空磁控与离子束联合溅射

设备进行制膜。基底为 P 型 Si(110), 溅射前先分别用乙醇和丙酮超声清洗 15 min, 然后立即烘干放入磁控溅射室。采用 Nd₂Fe₁₄B 粉末烧结靶、纯 Mo 靶(纯度 99.99%) 和纯 Nd 靶(纯度 99.99%) 进行溅射。溅射时靶/基距均为 7 cm, 背底真空度优于 2.0×10^{-4} Pa。NdFeB 和 Mo 采用直流靶溅射, 功率分别为 40 和 30 W, Nd 采用射频靶溅射, 功率为 80 W。溅射态薄膜在 3.0×10^{-4} Pa 的真空环境中进行退火, 退火温度为 650 °C, 保温时间为 30 min。

采用 PANalytica X' PERT PRO SUPER X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相测试, 射线源为 Cu 靶的 K α 射线, $\lambda=0.1541 \text{ nm}$; 采用 Quantum DeSign 公司生产的 Verslab 振动样品磁强计(VSM)对样品进行磁性能测试, 最大外磁场为 2.9 T。

2 结果与讨论

2.1 不同 NdFeB/Nd 厚度比对多层薄膜的微观结构和磁性能的影响

为了解不同 NdFeB/Nd 厚度比对多层薄膜的微观结构和磁性能的影响, 制备了不同 NdFeB/Nd 厚度比 $R(R=3/5, 6/5, 9/5, 12/5, 15/5)$ 的 Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo 多层薄膜。

图 1 为不同 NdFeB/Nd 厚度比 R 下的多层薄膜经 650 °C 退火后的 XRD 图谱。可以看出, 在 $2\theta=30^\circ$ 出现了很强的富 Nd 相峰, 说明薄膜中存在面心立方的富 Nd 相。所有薄膜均出现了很强的 Nd₂Fe₁₄B 相(312)、(404)

收稿日期: 2015-12-20

基金项目: 教育部高等学校博士点基金(20101415110003); 山西省自然科学基金(2008011042-2); 山西省回国留学人员科研资助项目(2013-098)

作者简介: 张敏刚, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 太原科技大学材料科学与工程学院先进材料研究所, 山西 太原 030024, 电话: 0351-2161126, E-mail: am_lab@yeah.net

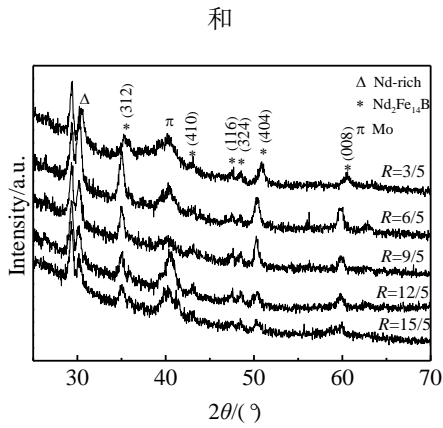


图 1 不同厚度比 R 下 Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo 薄膜的 XRD 图谱
 Fig.1 XRD patterns of Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo thin films with various thickness ratio R

(008) 峰, 且 R 为 6/5 时薄膜的峰强为最高, 还出现了相对较弱的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相(410)、(116)和(324)峰, 说明薄膜晶化得很好。然而, 对于 Li 等人^[8] 在单层 NdFeB 薄膜中观察到的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相(004)、(105)和(006)强衍射峰, 在图 1 中均没有观察到, 说明多层薄膜的垂直取向不太明显。

图 2 为不同 NdFeB/Nd 厚度比 R 下多层薄膜内禀矫顽力的变化曲线。可以看出, 薄膜均有良好的矫顽力, 且平行方向的内禀矫顽力远远大于垂直方向的。随着厚度比 R 的增大, 薄膜平行方向的内禀矫顽力先增大后略微减小, 最后快速减小, 垂直方向也是先增大后减小。当厚度比 R 为 6/5 时, 薄膜平行和垂直方向的内禀矫顽力均为最大, 分别为 14.5×79.6 和 $10.5 \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 。这与图 1 中薄膜的微观结构相对应。当厚度比 R 大于 12/5 以后, 薄膜平行和垂直方向的内禀矫顽力均迅速减小。

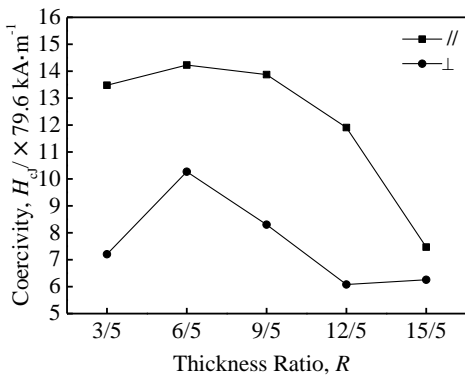


图 2 不同厚度比 R 下 Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo 薄膜的内禀矫顽力变化曲线

Fig.2 Variation of H_{c1} of Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo thin films with

various thickness ratio R

图 3 为 NdFeB/Nd 厚度比 R 为 6/5 的多层薄膜的磁滞回线。可以看出, 薄膜在平行方向的磁滞回线有很好的方形度, 而且正如 M. J. Kim^[6]报道的薄膜平行方向的内禀矫顽力优于垂直方向的。然而, W. B. Cui^[9]研究的 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ (80 nm)/Nd (20 nm) 多层薄膜表明, 垂直方向的内禀矫顽力比较大。本研究出现的情况可能是由于过厚的 Nd 层影响了 NdFeB 晶粒的 c 轴结构的形成^[10,11], 使得 c 轴取向发生了偏转。这与在图 1 中得出的薄膜的垂直取向不明显相对应。

2.2 NdFeB/Nd 厚度比恒定不同周期下交替多层薄膜磁性能的变化

为了解厚度比恒定不同周期下薄膜磁性能的变化, 在上节中得到的最佳 NdFeB/Nd 厚度比 R 为 6/5、NdFeB 层和 Nd 层总厚度均保持不变的条件下, 制备了 $\text{Mo}/[\text{NdFeB}/\text{Nd}]n/\text{Mo}$ ($n=2, 5, 8, 10$) 交替多层薄膜。

图 4 为不同周期 n 下交替多层薄膜内禀矫顽力的变化曲线。可以看出, 随着周期 n 的增大, 薄膜平行方向的内禀矫顽力先增大后减小, 当周期 n 为 8 时, 矫顽力

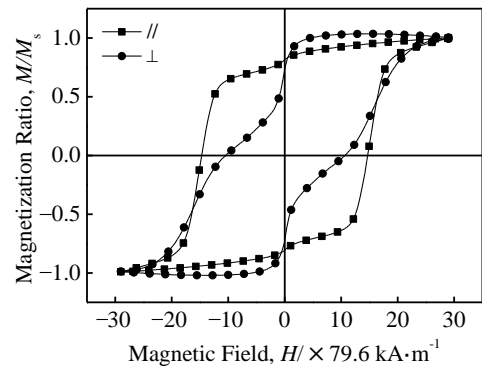


图 3 厚度比 R 为 6/5 的 Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo 薄膜的磁滞回线
 Fig.3 Hysteresis loop of Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo thin films with thickness ratio $R=6/5$

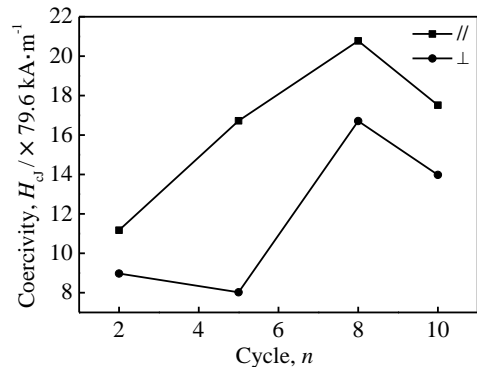


图 4 $\text{Mo}/[\text{NdFeB}/\text{Nd}]n/\text{Mo}$ ($n=2, 5, 8, 10$) 薄膜的内禀矫顽力变化曲线

Fig.4 Variation of H_{c1} of $\text{Mo}/[\text{NdFeB}/\text{Nd}]n/\text{Mo}$ ($n=2, 5, 8, 10$)

thin films

最大, 为 $21.3 \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$; 垂直方向的内禀矫顽力先略微减小然后快速增大, 最后又减小, 也是周期 n 为 8 时, 矫顽力最大, 为 $16.7 \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

图 5 为不同周期 n 下交替多层薄膜平行方向的 $J-H$ 退磁曲线。可以看出不同周期 n 下, 薄膜退磁曲线的方形度均很好, 且退磁曲线上的弯曲点磁场 H_k 在 n 为 8 时最大。故周期 n 为 8 时, 薄膜的内禀矫顽力和退磁曲线方形度均达到最好。

2.3 多层及交替多层薄膜各项磁性能参数的对比

表 1 为多层及交替多层薄膜的各项磁性能参数。可以看出, 交替多层薄膜的内禀矫顽力 H_{cJ} 、剩磁比 M_r/M_s 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 均要优于多层薄膜。

图 6 为在同一条件下测得的厚度比 R 为 6/5 的多层薄膜 (a) 和交替多层薄膜 (b) 的 XRD 图谱。可以看出, 交替多层薄膜的富 Nd 相峰和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相峰的强度均要比多层薄膜的高。在交替多层薄膜 (b) 中观察到了较弱的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相 (004) 峰。说明交替多层薄膜的结晶形态要比多层薄膜的好。

得到上述结果的原因可能是: 多层薄膜的 Nd 层作为补充层扩散到 NdFeB 层, 促进了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性相的生成, 但可能 Nd 层不是全部被有效利用。交替多层膜的 Nd 层和 NdFeB 层在每个周期中厚度相对较薄, 扩

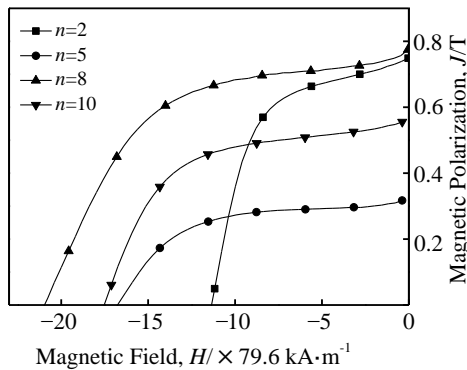


图 5 Mo/[NdFeB/Nd] n /Mo ($n=2, 5, 8, 10$) 薄膜平行方向的 $J-H$ 退磁曲线

Fig.5 Parallel $J-H$ demagnetization curves of Mo/[NdFeB/Nd] n /Mo ($n=2, 5, 8, 10$) thin films

表 1 多层及交替多层薄膜的各向磁性能参数

Table 1 Various magnetic parameters of multilayer and alternative multilayer thin films

Magnetic parameter	Multilayer ($R=6/5$)	Alternative multilayer ($R=6/5, n=8$)
$\parallel H_{cJ} / \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$	14.5	21.3
$\perp H_{cJ} / \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$	10.5	16.7
$\parallel M_r / M_s$	0.82	0.95
$\perp M_r / M_s$	0.76	0.87
$\parallel (BH)_{\max} / \times 7.96 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$	10.9	13.0

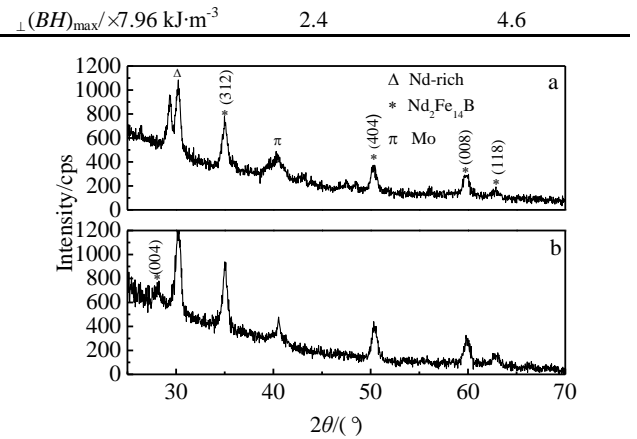


图 6 厚度比 R 为 6/5 的 Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo 薄膜和 Mo/[NdFeB/Nd]8/Mo 薄膜的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo thin films (a) and Mo/[NdFeB/Nd]8/Mo (b) with thickness ratio $R=6/5$

散更加充分, Nd 层被最大限度的利用。Nd 层在作为补充层的同时, 使得 NdFeB 晶粒边界上出现了薄层富 Nd 相, 从而有效地隔离了 NdFeB 硬磁性晶粒, 阻止了相邻硬磁性晶粒间的交换耦合作用^[12,13], 也抑制了 NdFeB 晶粒的长大。除此之外, 可能正如 J. T. Tsai^[7]分析指出, $[(\text{NdFeB})_x(\text{Nb})_z]n$ 交替多层膜的 NdFeB 晶粒尺寸也受到 NdFeB 层厚度的影响。因此, 可以得出薄膜的复合方式会影响富 Nd 相的分布和数量, 也会影响 NdFeB 晶粒的尺寸, 进而影响薄膜的磁性能, 但是微观机理还有待于进一步的研究。

3 结论

1) Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo 多层薄膜随着 NdFeB/Nd 厚度比 R 的增大, 薄膜平行和垂直方向的内禀矫顽力先增大后减小。当 R 为 6/5 时, 薄膜的内禀矫顽力最好。

2) 厚度比 R 为 6/5 的 Mo/[NdFeB/Nd] n /Mo 交替多层薄膜随着周期 n 的增大, 薄膜平行和垂直方向的内禀矫顽力先增大后减小。当 n 为 8 时, 薄膜的内禀矫顽力最好。

3) NdFeB/Nd 厚度比为 6/5 的薄膜, 周期 n 为 8 的交替多层膜的综合磁性能高于多层膜。

参考文献 References

[1] Cho H J, Ahn C H. *Journal of Microelectronic Mechanical System* [J], 2002, 11: 78
 [2] Fu Mingxi(傅明喜), Zong Hua(宗 华), Li Yan(李 岩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1109
 [3] Yang Bangchao(杨邦朝), Wang Wensheng(王文生). *Film Physics*

- and Technology*(薄膜物理与技术)[M]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press, 1994: 60
- [4] Kim Y B, Kim M J, Ryu K S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2001, 234: 489
- [5] Khoa T V, Haa N D, Honga S M *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2006, 304: 246
- [6] Kim M J, Li Y, Kim Y B *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2000, 9: 3370
- [7] Tsai J T, Yao Y D, Chin T S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2002, 239: 450
- [8] Li D S, Suzuki S, Liu W F *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2009, 1: 12
- [9] Cui W B, Takahashi Y K, Hono K *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59: 7768
- [10] Chandrasekhar R, Mapps D, Grady K O *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1999, 196: 104
- [11] Lileev A S, Parilov A A, Blatov V G *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2002, 242-245: 1300
- [12] Shinba Y, Konno T J, Ishikawa K *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2005, 97(5): 53 504
- [13] Liu W F, Ohkubo T, Hono H *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(5): 1337

Magnetic Properties of Multilayer and Alternative Multilayer NdFeB/Nd Thin Films

Zhang Mingang, Liu Li, Chen Fenghua, Li Minjie

(Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Two types of NdFeB/Nd thin films were deposited by a magnetron sputtering method. After annealing at 650 °C, the samples were analyzed by XRD and VSM. Results show that the Mo/Nd/NdFeB/Nd/Mo multilayer thin film with the thickness ratio of NdFeB/Nd=6/5 exhibits high coercivity. The parallel and perpendicular coercivity of multilayer films are $14.5 \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ and $10.5 \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, respectively. The Mo/[NdFeB/Nd] n /Mo ($n=2, 5, 8, 10$, NdFeB/Nd=6/5) alternative multilayer thin film with $n=8$ shows good hard magnetic properties. The parallel and perpendicular coercivity of the alternative multilayer thin film are $21.3 \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ and $16.7 \times 79.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, respectively. The magnetic properties of the alternative multilayer film with thickness ratio of NdFeB/Nd=6/5 are enhanced in comparison with the multilayer film.

Key words: magnetron sputtering; NdFeB/Nd thin films; magnetic properties

Corresponding author: Zhang Mingang, Ph. D., Professor, Institute of Advanced Materials, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-2161126, E-mail: am_lab@yeah.net