

Fe-Ga 薄膜的微结构与磁性能研究

王天乐^{1,2}, 冯尚申², 李艳萍^{1,2}, 李志刚², 邵先亦², 蔡培阳²

(1. 浙江理工大学, 浙江 杭州 310018)

(2. 台州学院, 浙江 台州 317000)

摘要: 采用磁控溅射方法, 以 Si(100)为衬底在 40~80 W 功率下制备了 Fe₈₃Ga₁₇ 薄膜, 通过 XRD、SEM、室温磁滞回线以及 MFM 的测量研究了不同溅射功率制备的 Fe-Ga 薄膜的结构、形貌、磁性能和磁畴。XRD 结果表明室温下薄膜样品是 bcc(110)晶体结构。SEM 观察结果表明薄膜颗粒尺寸在 40~70 nm 且随着功率增大, 薄膜颗粒的尺寸变大, 薄膜厚度增加。室温磁滞回线的测量结果表明一定范围内随着功率增大, 样品的矫顽力 H_c 总体呈上升趋势, 饱和磁化强度 M_s 的变化规律并不明显, 剩余磁化强度 M_r 和矩形比 M_r/M_s 呈缓慢下降的趋势。磁畴的观察结果表明样品的磁畴为迷宫畴结构, 且随着功率增大, 磁畴的尺寸增大。

关键词: Fe-Ga 薄膜; 磁控溅射; 薄膜结构; 磁性能; 磁畴

中图分类号: TG34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0406-05

铁性材料如铁磁、铁电材料, 以其压电、压磁、磁致伸缩、电致伸缩等性质及其耦合而成的机电、磁电、光电等特殊性质和优良的“电-磁-力”转换功能而被广泛应用于传感器、换能器、存储器、微驱动器等功能器件中, 是非常重要的功能材料^[1-3]。随着现代工业对电磁功能器件的集成化、微型化和多功能化的要求越来越高, 基于铁电、铁磁两相共存, 同时具备铁电、铁磁、磁电等性质的多铁性磁电复合材料已经引起了国内外广泛的研究兴趣^[4-6]。相比于块体磁电复合材料, 多铁性磁电复合薄膜材料具有可在纳米尺度进行控制调节、相界面损耗小、更易实现器件的微型化和集成化等优点, 有望真正实现基于多铁性磁电复合薄膜的功能器件的集成化、微型化和多功能化^[7,8]。

Fe-Ga 合金是一种新型的铁磁功能材料^[9], 由于其饱和磁致伸缩系数大 (单晶块体可高达约 400×10^{-6} ^[10], 薄膜约 70×10^{-6} ^[11])、矫顽力小、饱和磁场低、响应速度快^[12]、居里温度高、延展性好、机械性能优良等特点^[13], 使得 Fe-Ga 薄膜材料成为磁电复合薄膜中铁磁相的候选材料, 对 Fe-Ga 薄膜的制备、结构和性能已经进行了广泛的研究^[14-18], 取得了许多成果, 但是制备的 Fe-Ga 薄膜厚度有纳米级、微米级, 显微结构有晶体的, 也有非晶的, 对成分、结构、厚度、热退火工艺、应力状态的研究还不够深入, 对 Fe-Ga 薄膜样品的内在结构的形成规律与宏观磁性能之间的

关联性的研究还不够充分, 理论模型尚未建立, 需要进一步做系统研究^[19]。A. Butera 等^[20]以 MgO(100)为衬底, 发现在低制备功率下 Fe-Ga 薄膜显示出面内的立方磁晶各向异性, 而在高制备功率下显示为面内轴向的磁晶各向异性; 他们还研究了不同溅射功率对磁晶各向异性的影响, 并认为高溅射功率可能影响薄膜的生长质量^[4]。Fe-Ga 薄膜的结构与性质对磁电复合薄膜的性能有至关重要的影响^[18], 因此不断完善 Fe-Ga 薄膜制备与工艺控制、衬底选择、结构与成分和综合宏观性能之间的关系仍然具有重要的意义。本实验采用直流磁控溅射的方法, 以 Si(100)为基底 (Si 是良好的半导体材料, 以 Si 为基底便于和微系统的集成), 通过控制功率变化得到不同溅射功率下制备的 Fe-Ga 薄膜, 研究其微观结构、膜厚与宏观磁性能的关联规律, 为完善 Fe-Ga 薄膜的生长、结构与磁性能之间的关系提供实验依据, 对多铁性磁电复合薄膜的研究及应用具有一定的现实意义。

1 实验

用 DE-500 型磁控溅射镀膜系统制备 Fe-Ga 薄膜, 靶材为 Fe₈₃Ga₁₇ 合金, 该组分的合金具有比较大的磁致伸缩系数^[9], 靶材纯度与致密度均 $\geq 99.9\%$, 衬底使用 Si(100)片, Si 片均剪裁成 $3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的长方形。溅射工艺如下: 背底真空度为 $1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, Ar 压强

收稿日期: 2016-02-07

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y4100618)

作者简介: 王天乐, 男, 1991 年生, 硕士生, 台州学院物理与电子工程学院, 浙江 台州 317000, 电话: 0576-85137158, E-mail: 490360279@qq.com

设定为 1.06 Pa, 实际流量约 50 mL/min, 溅射气压 0.7 Pa, 预溅射时间 900 s, 溅射时间 5400 s, 控制以上条件不变, 设定溅射功率分别为 40, 50, 60, 70, 80 W, 得到不同溅射功率下的 Fe-Ga 薄膜样品。

用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对 Fe-Ga 薄膜进行结构与物相分析, 射线源为 Cu-K α ; 用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)对样品进行表面形貌观察、薄膜厚度观察和成分分析, EDS 的测量结果表明样品的实际成分接近于母合金 Fe₈₃Ga₁₇; 用 PPMS-9T 综合物性测试系统测定样品的室温(293 K)磁化曲线和磁滞回线, 其中磁场方向与膜面平行, 测试磁场范围为-1 ~1 T; 用磁力显微镜(MFM)观察样品的磁畴结构。

2 结果与讨论

2.1 Fe-Ga 薄膜样品的结构和形貌

图 1 为 40~80 W 功率制备的 Fe₈₃Ga₁₇ 薄膜样品的 XRD 图谱。从图中可以看到所有样品在 $2\theta=44.4^\circ$ 处存在明显的 α -Fe(Ga)(110)的典型衍射峰, 说明 Fe-Ga 薄膜样品是 bcc 体心立方结构, 且 A2 相 α -Fe(Ga)的晶格常数 $a=0.2886$ nm, 各功率制备的样品的衍射峰强度略有不同, 且 60 W 时衍射峰强度最强, 说明此条件下制备的 Fe₈₃Ga₁₇ 薄膜晶化程度最高。

图 2a、2b、2c、2d、2e 分别为 40, 50, 60, 70, 80 W 功率下 Fe₈₃Ga₁₇ 薄膜样品的表面形貌 SEM 照片。可以看到, 薄膜表面的颗粒形貌呈现出一种“锥型”

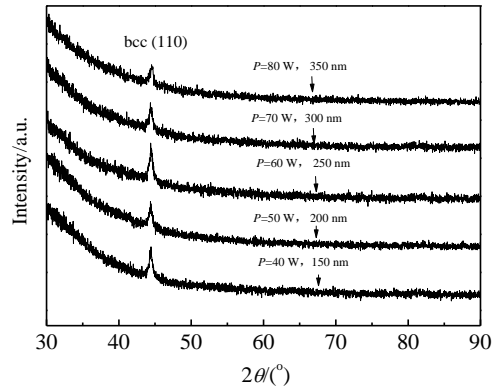


图 1 不同功率制备 Fe-Ga 薄膜样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe-Ga thin film prepared at different powers

结构, 类似于偏置的体心立方结构, 这一结果与文献 [17,21]报道的形貌相似。40 W 时颗粒尺寸约为 40 nm、厚度约 150 nm, 而 80 W 时颗粒的尺寸达到了约 70 nm、厚度约 350 nm, 样品颗粒尺寸比较均匀, 且随着溅射功率上升, 颗粒的尺寸逐渐增大, 致密性相对较差, 这是由于溅射功率大, 能量大, 轰击出的 FeGa 合金团簇大, 柱状晶生长相对较快, 晶粒和厚度都较大, 致密性相对也较差, 表明制备功率对样品的形貌和颗粒尺寸有一定的影响。图 3 是溅射功率为 70 W 时制备的 Fe₈₃Ga₁₇ 薄膜样品的 SEM 侧面形貌图, 由图可见薄膜样品具有较好的取向生长和明显的柱状结构组织, 与文献[22,23]给出的柱状晶结构相似, 一个个

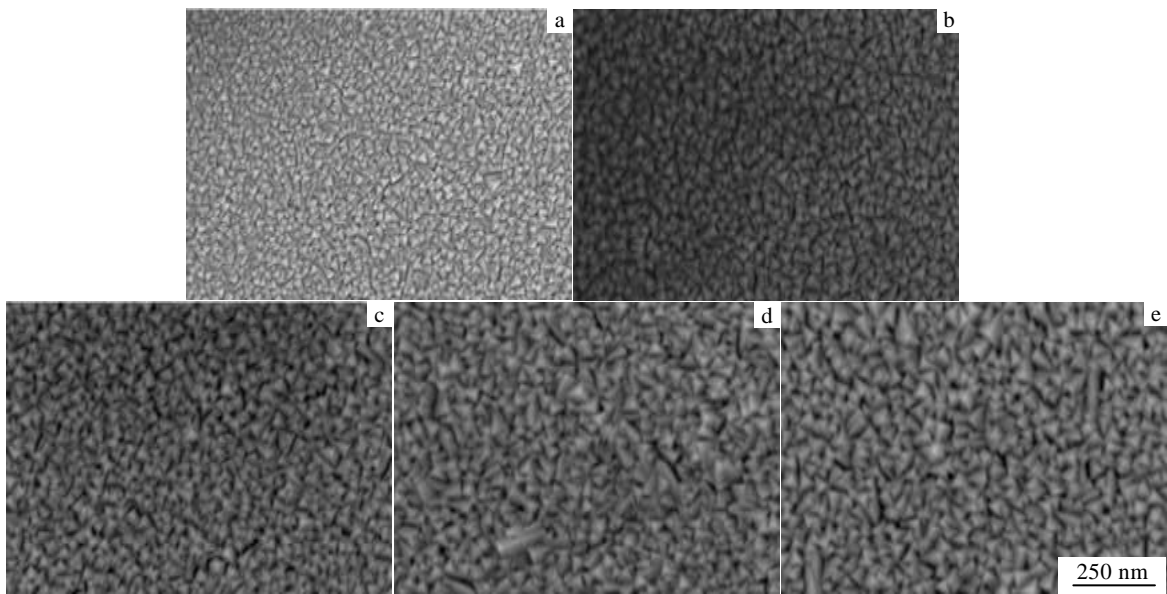


图 2 不同功率下 Fe₈₃Ga₁₇ 薄膜样品表面的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of as-deposited Fe₈₃Ga₁₇ thin films' surface at different sputtering powers: (a) 40 W, (b) 50 W, (c) 60 W, (d) 70 W, and (e) 80 W

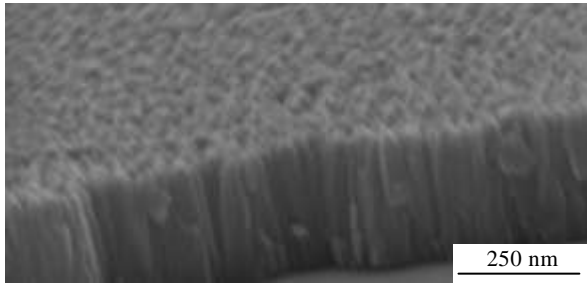


图 3 70 W 制备 Fe₈₃Ga₁₇ 薄膜样品侧面的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of Fe₈₃Ga₁₇ thin film's transverse surface at power of 70 W

垂直于膜面的柱状晶体不一定是单晶体而是多晶结构，其中可能含有大量的堆垛缺陷，柱与柱之间含有大量的空洞，表明柱状晶体是一个个独立生长而成的，不像普通晶体组织那样，晶粒与晶粒之间存在着紧密联系，通过晶界相互制约、彼此协调。由于薄膜厚度很小，只有几百个纳米，一般情况下，它的易磁化轴平行于膜面，所以，每个柱状晶的磁各向异性因形状各向异性的效果，晶轴方向即为轴晶各向异性方向。

2.2 Fe-Ga 薄膜样品的磁性能

所研究薄膜样品的室温磁滞回线表现出典型的铁磁特性，图 4 给出溅射功率为 60 W 时 Fe-Ga 薄膜样品的室温磁滞回线和初始磁化曲线。由图可见其饱和磁场 H_s 约为 128 kA/m，饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 为 951.4 kA/m，剩余磁化强度 $4\pi M_r$ 为 432.6 kA/m，矫顽力 H_c 为 10.8 kA/m。图 4 中的插图是根据初始磁化曲线求出的相对磁导率 (μ_r) 与磁场的变化关系，由图可见相对磁导率存在 1 个峰值为 52，对应的磁场是 12.8 kA/m，表明样品在此附近范围经历了巴克豪森跳跃。

为了研究制备功率对 FeGa 薄膜磁参数的影响，把不同功率下制备的样品的直流磁参数：矫顽力、饱和磁化强度、饱和磁场、剩余磁化强度、矩形比等列于表 1，由表 1 可见溅射功率对静态磁参数是有影响的，为了清楚地反映这种变化趋势，根据表 1 的数据，把不同功率下的 Fe-Ga 薄膜样品的剩余磁化强度 $4\pi M_r$ 、矫顽力 H_c 、矩形比 M_r/M_s 随着溅射功率变化趋势用图 5 来表示。由表 1 可见，随着溅射功率增大，样品的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 出现了一定的波动，且在 70 W 时出现极大值，80 W 的饱和磁化强度明显降低，与 70 W 相比降低 20% 以上，这可能与晶体的结构有关系，一般认为溅射功率越大，沉积速率就越高，形成的薄膜就越无序，饱和磁化强度也就越低，由图 2e 可见，80 W 溅射功率时，薄膜的颗粒比较大，这与文

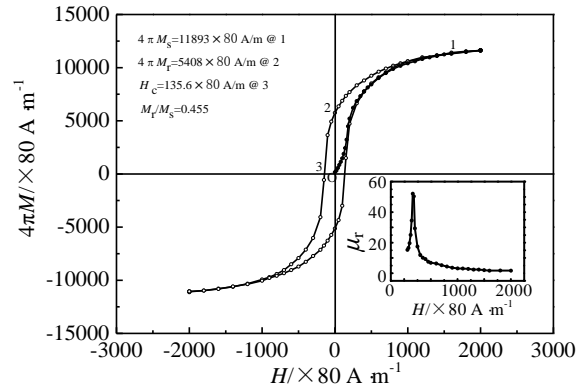


图 4 60 W 制备 Fe₈₃Ga₁₇ 薄膜样品的室温磁滞回线

Fig.4 Room temperature magnetic hysteresis loop of the Fe₈₃Ga₁₇ film prepared at power of 60 W

表 1 样品随功率变化的磁参数

Table 1 Magnetic parameters for Fe₈₃Ga₁₇ thin films samples prepared at different sputtering powers

| Power /W | $H_c / \times 80 \text{ A m}^{-1}$ | $4\pi M_r / \times 80 \text{ A m}^{-1}$ | $4\pi M_s / \times 80 \text{ A m}^{-1}$ | $H_s / \times 80 \text{ A m}^{-1}$ | M_r/M_s |
|----------|------------------------------------|---|---|------------------------------------|-----------|
| 40 | 123.7 | 5756 | 12039 | 1530 | 0.478 |
| 50 | 116.8 | 5497 | 11507 | 1590 | 0.478 |
| 60 | 135.6 | 5408 | 11893 | 1600 | 0.455 |
| 70 | 129.3 | 5443 | 12765 | 1800 | 0.426 |
| 80 | 129.3 | 4443 | 10818 | 1800 | 0.411 |

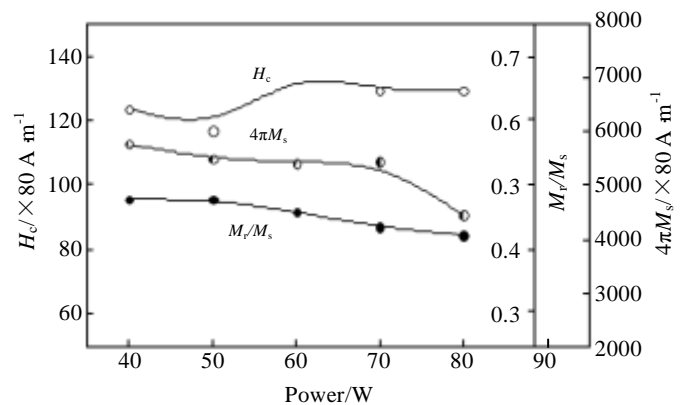


图 5 Fe₈₃Ga₁₇ 薄膜的矫顽力 H_c 、剩余磁化强度 $4\pi M_r$ 和矩形比 M_r/M_s 随功率变化

Fig.5 Sputtering powers dependence of the coercivity H_c , the remanent magnetization $4\pi M_r$ and the remanence ratio (M_r/M_s) for Fe₈₃Ga₁₇ thin films

献[14]报道的结论基本一致。由图 5 可见，样品的矫顽力 H_c 随着溅射功率的变化总体呈上升趋势，矫顽力的数值在 10.4 kA/m 左右，但是样品的 $4\pi M_s$ 和剩磁比 M_r/M_s 呈缓慢地下降趋势，剩磁比在 0.4~0.5，说明样品虽然呈现软磁特性，矩形比还是比较低的，矩形比

的提高与样品的微观结构有很大的关系,当然也与制备工艺有很大关系。

用 SEM 可以看到随着溅射功率的增大,样品的柱状结构的晶体颗粒增大。用 MFM 显微镜观察了 Fe-Ga 薄膜样品的磁畴形貌,如图 6 是在 40 和 60 W 溅射功率下制备的 Fe-Ga 薄膜样品的磁畴结构图,为了便于比较,采用相同的放大倍数,由图可看,磁畴整体分布呈“迷宫”状,这与报道的 Fe-Ga 块体^[24]与薄膜^[15]的磁畴结构相似,但尺寸有所不同。样品的磁畴宽度约为 1 μm ,且随着功率增大磁畴尺寸略有增大,表明在磁化方向上逐渐趋向难磁化,从而引起剩余磁化强度 M_r 略有减小,饱和磁场强度增大,矫顽力 H_c 增大,这与图 5 所给出的结论一致。

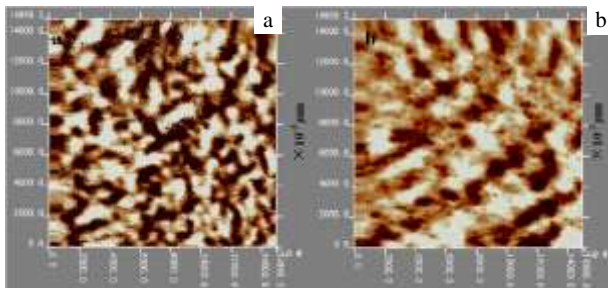


图 6 40、60 W 制备 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 薄膜样品的磁畴图像

Fig.6 Magnetic domain patterns of the $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ films prepared at powers of 40 W (a) and 60 W (b)

3 结 论

1) 采用直流磁控溅射方法在室温下、Si(100)基底上制备了 40, 50, 60, 70, 80 W 的 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 薄膜样品,室温下(293 K)薄膜样品显示 bcc(110)结构。

2) $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 薄膜样品的颗粒尺寸随着溅射功率增加而逐渐增大,溅射功率为 40 W 时颗粒尺寸约为 40 nm、厚度约 150 nm,80 W 时颗粒尺寸约为 70 nm、厚度约 350 nm,薄膜的易磁化轴平行于膜面,垂直于膜面方向发现存在柱状晶。

3) 一定范围内随着功率增大, $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 薄膜样品的矫顽力 H_c 呈上升趋势,饱和磁化强度 M_s 变化趋势并不明显,剩余磁化强度 M_r 与矩形比 M_r/M_s 呈下降趋势。样品的磁畴呈现“迷宫畴”结构,且磁畴尺寸随溅射功率提高略有变大。

参考文献 References

[1] Wng Qingwei(王庆伟), Zhang Jingjing(张晶晶), Ma Tianyu(马天宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有

金属材料与工程)[J], 2009, 38(7): 1234

[2] Pen Jian(彭 健), Wang Chuanbin(王传彬), Li Lin(李 凌) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 364

[3] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. *Nature*[J], 2006, 442(7104): 759

[4] He Hongcai(何泓材), Lin Yuanhua(林元华), Nan Cewen(南策文). *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2009, 53(10): 1136

[5] Fiebig M. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2005, 38(8): R123

[6] Ma J, Hu J, Li Z et al. *Advanced Materials*[J], 2011, 23(9): 1062

[7] Spaldin N A, Cheong S W, Ramesh R. *Phys Today*[J], 2010, 63(10): 38

[8] Martin L W, Ramesh R. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(6): 2449

[9] Clark A E, Restorff J B, Wun-Fogle M et al. *Magnetics, IEEE Transactions on*[J], 2000, 36(5): 3238

[10] Clark A E, Hathaway K B, Wun-Fogle M et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2003, 93(10): 8621

[11] Javed A, Morley N A, Gibbs M R J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2009, 321(18): 2877

[12] Jäger J V, Scherbakov A V, Linnik T L et al. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 103(3): 032 409

[13] Kellogg R A, Flatau A B, Clark A E et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2002, 91(10): 7821

[14] Butera A, Gomez J, Barnard J A et al. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2006, 384(1): 262

[15] Jen S U, Liu C C. *Journal of Applied Physics*[J], 2014, 115(1): 013 909

[16] Javed A, Szumiata T, Morley N A et al. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(11): 4003

[17] Wenzel C, Adolphi B, Merkel U et al. *Sensors and Actuators A: Physical*[J], 2009, 156(1): 129

[18] Seguin D, Sunder M, Krishna L et al. *Journal of Crystal Growth*[J], 2009, 311(12): 3235

[19] Yan Jianwu(晏建武), Pan Jin(潘 津), Zhang Chenshu(张晨曙) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2013, 27(1): 108

[20] Butera A, Gómez J, Weston J L et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2005, 98(3): 033 901

[21] Basantkumar R R, Stadler B J H, Robbins W P et al. *Magnetics, IEEE Transactions on*[J], 2006, 42(10): 3102

[22] Wang B W, Li S Y, Zhou Y et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2008, 320(5): 769

- [23] Adolphi B, McCord J, Bertram M *et al. Smart Materials and Structures*[J], 2010, 19(5): 055 013
- [24] Bai F, Zhang H, Li J *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 95(15): 152 511

Microstructure and Magnetic Properties of Fe-Ga Thin Films

Wang Tianle^{1,2}, Feng Shangshen², Li Yanping^{1,2}, Li Zhigang², Shao Xianyi², Cai Peiyang²

(1. Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

(2. Taizhou University, Taizhou 317000, China)

Abstract: Fe₈₃Ga₁₇ thin films were prepared on Si(100) substrates by a dc magnetron sputtering method with sputtering powers 40 W ≤ P ≤ 80 W. The structure and magnetic properties of the films were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), physical property measurement system (PPMS) and magnetic force microscope (MFM). The results show that all samples exhibit a (110) disordered bcc structure; in addition, the grain size of Fe₈₃Ga₁₇ thin films is 40~70 nm; with increasing of the sputtering power, the grain size slowly increases and the films become thicker. The remanent magnetization M_r and the remanence ratio M_r/M_s decrease slowly with increasing of the sputtering power while the trend of the coercivity H_c is opposite. However, the change of the saturation magnetization M_s is not apparent. The magnetic domain (MD) patterns are the labyrinth structure and the domain sizes are increased with increasing of the sputtering power.

Key words: Fe-Ga films; magnetron sputtering; thin film structure; magnetic properties; magnetic domain

Corresponding author: Feng Shangshen, Ph. D., Professor, College of Physics and Electronic Engineering, Taizhou University, Taizhou 317000, P. R. China, Tel: 0086-576-85137158, E-mail: fss@tzc.edu.cn