

文章编号: 1004 - 0609(2004)01 - 0037 - 05

TbDyFe 超磁致伸缩薄膜的低场磁敏特性^①

万 红, 李再轲, 邱 轶, 斯永敏
(国防科技大学 材料工程与应用化学系, 长沙 410073)

摘 要: 采用磁控溅射法制备了 TbDyFe 超磁致伸缩非晶薄膜, 研究了真空热处理退火及软磁性 Fe 薄膜的交换耦合作用对 TbDyFe 超磁致伸缩的低场磁致伸缩性能的影响。研究表明: 真空退火处理通过改善薄膜的微结构及应力状态, 有效地提高薄膜的低场磁敏性能; 易磁化方向平行于膜面的软磁 Fe 膜的复合, 使薄膜平行于膜面的易磁化性能大大提高, 复合薄膜的强制磁致伸缩系数($d\lambda/dH$) 提高 3 倍以上。单层薄膜厚度越小, 交换作用越强, 低场磁致伸缩性能越好; 当薄膜厚度大于交互作用距离、薄膜的总厚度不变时, 单层薄膜的厚度变化对复合薄膜的磁致伸缩性能没有影响。

关键词: TbDyFe 薄膜; 超磁致伸缩; 磁控溅射; 磁性复合

中图分类号: TM27

文献标识码: A

Magnetostrictive sensitivity of TbDyFe giant magnetostriction film at low magnetic field

WAN Hong, LI Za-ke, QI Yi, SI Yong-min

(Department of Material Engineering and Applied Chemistry,
National University of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Amorphous TbDyFe giant magnetostriction film was prepared by magneto sputtering. The effects of vacuum annealing and coupling of Fe layer between the TbDyFe films on their magnetostrictive characteristics were investigated, respectively. The results show that the annealing treatment can promote the magnetostrictive sensibility of the amorphous single-layer film. For the TbDyFe/Fe multi-layer film, especially, the value of $d\lambda/dH$ is three times of that of the single-layer film. The smaller the thickness of each layer is, the better its magnetostrictive properties are.

Key words: TbDyFe film; giant magnetostriction; magneto sputtering; magnetic coupling

超磁致伸缩材料由于其具有非常强的磁致伸缩效应、很高的机电耦合系数、较高的响应速度及非接触式驱动等优点而倍受关注, 其典型代表为 Terfona-D 合金, 其被广泛地应用于航海声纳、大功率超声、精密机械以及功能/结构材料等领域^[1-3]。超磁致伸缩材料的薄膜化研究, 促使其实际应用尤其是在微型化器件上的应用成为可能。20 世纪 90 年代以来, 已有许多研究者对 Tb-Fe、Dy-Fe、Sm-Fe、Tb-Dy-Fe(Terfona-D) 等超磁致伸缩薄膜的制备及

磁致伸缩性能的应用进行了研究, 取得了较大的进展^[4-7]。

超磁致伸缩薄膜在微型器件中得到实际应用, 除了取决于超磁致伸缩薄膜本身应具有较大的磁致伸缩常数 λ_s 外, 更为关键的是薄膜具有高的磁场灵敏度, 即磁致伸缩常数随磁场的变化 $d\lambda/dH$ 值 (称为强制磁致伸缩系数) 大。相关的研究包括: 稀土元素的加入量、薄膜的非晶化及磁性薄膜的耦合。其中磁致伸缩/磁性薄膜复合来提高薄膜的低

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971064)

收稿日期: 2003 - 02 - 08; 修订日期: 2003 - 06 - 09

作者简介: 万 红(1966 -), 女, 副教授, 硕士。

通讯作者: 万 红, 副教授; 电话: 0731 - 4574772; E-mail: wannhong@hotmail.com

磁场磁致伸缩特性的方法取得了较好的效果^[8~11]。

由于磁致伸缩效应是铁磁性材料在磁化过程为了降低系统总能量而产生形变所导致的效应，薄膜材料的磁化性能决定了薄膜的磁敏性能。由于实际应用中，外加磁场往往平行于薄膜的表面，薄膜的磁各向异性对薄膜的平行于膜面的磁化性能及磁致伸缩性能有很大的影响。本文作者通过分析影响磁控溅射 TbDyFe 薄膜的磁各向异性的因素，探讨提高薄膜磁致伸缩性能的途径，并研究了真空热处理退火以及多层 Fe 磁性薄膜的交换耦合作用对 TbDyFe 薄膜的低场磁致伸缩性能的影响。

1 实验

1.1 薄膜的制备

采用直流磁控溅射的方法在洗净的单晶硅片 (0.2mm × 10mm × 25mm) 上制备 TbDyFe 单层膜和 TbDyFe/Fe 多层复合薄膜。所有样品均在水冷基盘 (50mm × 50mm) 上溅射沉积，溅射气体为高纯氩气 (99.99%)。靶材采用 Fe 单质靶 (99.9%) 和 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ 复合靶 (99.9%)，溅射室本底真空度为 2 × 10⁻⁵Pa，励磁电流 2.0A，Ar 气压 0.8Pa，溅射功率 80W，靶面与衬底的距离为 60mm，复合薄膜的制备采用双靶交替溅射的方式，薄膜厚度取决于溅射时间，由计算机控制。

1.2 薄膜的热处理及性能检测

样品真空热处理温度为 450℃，升温速度为 1℃/s，保温 60min，降温速度 1℃/s，本底真空度为 5 × 10⁻⁴Pa。

通过悬臂梁方法^[12]测量样品的磁致伸缩系数，利用 X 射线衍射 (D8ADVANCE) 对热处理前后的样品结晶状态进行分析，利用振动样品磁强计 (TM-VSM2050HGC) 测试样品的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的磁各向异性能

X 射线衍射结果表明：对于磁控溅射的 TbDyFe 薄膜，采用水冷基盘所制备的薄膜在制备态和 450℃真空退火后，均显现为非晶态结构。从理论上讲，对于非晶磁性材料，由于其原子的排列长程无序，因而没有宏观各向异性，而原子排列的短程有序，则使其在结构短程尺度 (微区) 中存在磁各

向异性。在 RT 非晶合金中，由于 R (稀土) 元素的 4f 电子被屏蔽，其局域晶场产生局域磁各向异性。当稀土原子对方向序形成时，可以导致很强的单轴各向异性^[13]。对于结构和成分均匀，且无内、外应力作用的理想非晶态薄膜，微区的易磁化轴的方向是无规分布的，因而没有宏观的磁各向异性。

但非晶态薄膜在沉积过程中，会产生结构涨落和不均匀性，它包括密度的涨落、形貌的不平整和应变场的分布，它们将通过静磁形状效应和磁弹性耦合效应，使非晶体薄膜具有宏观磁各向异性。

图 1 所示为制备态 TbDyFe 薄膜的横截面 SEM 像，由图 1 可以清楚地看到，薄膜在沉积过程中形成了各向异性的微柱状结构。

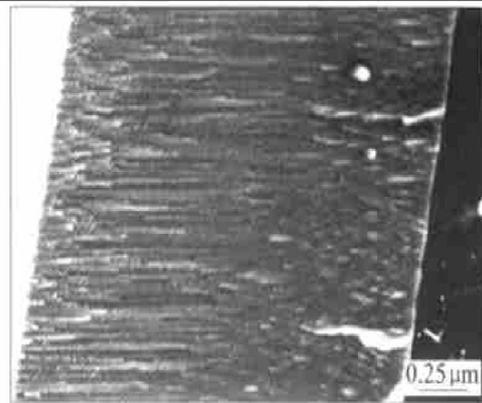


图 1 制备态 TbDyFe 薄膜横截面的扫描电镜像
Fig. 1 SEM image of as-deposited TbDyFe film

在没有外磁场和外应力的作用下，非晶体薄膜中的总磁各向异性能为^[14]：

$$E = E_s + E_d + E_\sigma \quad (1)$$

式中 $E_s = K_s \sin^2 \theta$ ，是由于柱状微结构导致的磁各向异性能； $E_d = -\frac{1}{2} N \mu_0 M_s^2 \sin^2 \theta$ ，是与退磁场能相关的形状各向异性能，沿薄膜厚度方向 $N = 1$ ； $E_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda \sigma \sin^2 \theta$ ，是由薄膜的层间应力引起的磁各向异性能； θ 为 M_s 与膜面法线的夹角； μ_0 为真空磁导率； M_s 为饱和磁化强度； λ 为磁致伸缩系数； σ 为薄膜的层间应力。

由此，

$$E = (K_s - \frac{1}{2} N \mu_0 M_s^2 - \frac{3}{2} \lambda \sigma) \sin^2 \theta \quad (2)$$

$$\text{令 } K_e = K_s - \frac{1}{2} N \mu_0 M_s^2 - \frac{3}{2} \lambda \sigma \quad (3)$$

则 K_e 称为薄膜的有效磁各向异性常数。

根据能量最低原理，可以知道，若 $K_e > 0$ ，易磁化方向垂直于膜面；反之，易磁化方向平行于膜面。

2.2 提高薄膜的磁致伸缩特性的途径

对于超磁致伸缩薄膜材料应用, 研究的重点在于获得高的强制磁致伸缩系数 $d\lambda/dH$, 因此要求薄膜具有高的低场磁导率和低的饱和磁场强度, 而易磁化轴相对于外磁场的方向是获得所需低饱和磁场强度的关键。由于在实际的应用情况中, 外磁场平行于薄膜的长度方向, 因此, 薄膜的面内易磁化轴有利于获得高的低场磁致伸缩性能。

由公式(3)可以看出, 要使薄膜的易磁化方向平行于膜面, 即 $K_e < 0$, 途径有两个: 一是增大 λ_0 值; 二是提高薄膜的饱和磁化强度 M_s 。对于 TbDyFe 薄膜而言, 由于其磁致伸缩系数 $\lambda > 0$, 薄膜内的拉应力有利于易磁化轴向平行于膜面方向偏转; 提高薄膜的饱和磁化强度 M_s 可以通过将超磁致伸缩薄膜与具有高磁化强度且磁致伸缩系数符号相同的软磁薄膜复合来实现, 通过交换耦合作用而使复合薄膜具有高磁导率、低饱和磁场强度。

磁致伸缩是磁性材料在外磁场作用下, 磁畴的磁化状态发生改变, 进而引起材料的宏观形变的物理现象。对于单轴各向异性的磁性薄膜, 其磁畴结构主要是由 180° 畴壁构成, 而磁化过程中, 180° 畴壁位移对磁致伸缩没有贡献。因此, 薄膜的磁致伸缩主要由饱和磁化矢量的转动所决定。假定材料的磁化过程主要是磁畴转动过程, 则磁化强度可表示为^[14]

$$M = \frac{\mu_0 M_s^2}{2|K_e|} H_e \quad (4)$$

式中 H_e 为作用于材料中的有效磁场; M_s 为饱和磁化强度。当 $H_e = 2|K_e|/\mu_0 M_s$ 时, 磁体达到饱和。

当磁化过程由磁畴转动过程所决定时, 沿外磁场方向所产生的磁致伸缩大小为^[15]

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s (M/M_s)^2 \quad (5)$$

将(5)代入(4)中, 有

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s (\mu_0 M_s H_e / |K_e|)^2 \quad (6)$$

可以看出, 提高薄膜的饱和磁化强度, 降低薄膜的有效磁各向异性常数(应保持 $K_e < 0$), 使有效磁场强度增加, 有利于薄膜畴转磁化的进行, 而使薄膜的磁敏性能提高。

2.3 TbDyFe 薄膜的低场磁致伸缩性能

制备态薄膜的磁滞回线如图 2 所示, 由于柱状微结构的影响, 薄膜表现出垂直于膜面的各向异性。薄膜沉积过程中, 由于采用水冷基盘, 溅射温

度低于 100°C , 因此, 由于 Si 基片与薄膜的热膨胀系数差异所导致的热应力值很小, 热应力对薄膜的易磁化方向影响较小。

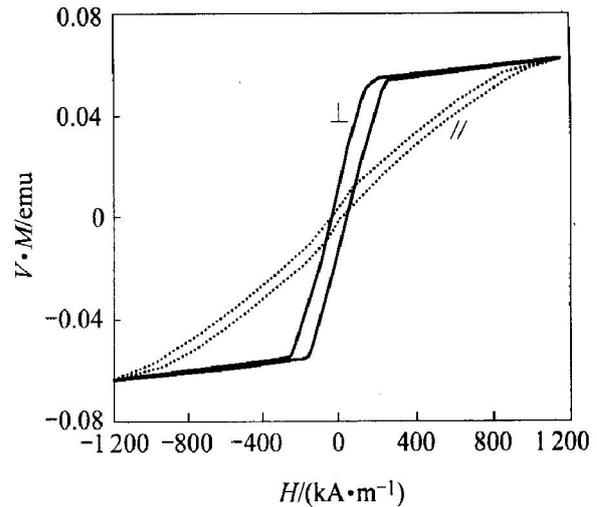


图 2 TbDyFe 薄膜的磁滞回线

Fig. 2 Hysteresis loops of TbDyFe film

为了改善超磁致伸缩薄膜的低磁场下的磁致伸缩性能, 分别研究了 450°C 真空退火和软磁性 Fe 薄膜复合工艺对薄膜的磁化性能和磁致伸缩系数的影响。

2.3.1 真空退火对薄膜的磁致伸缩性能的影响

XRD 结果发现, 450°C 真空热处理没有使非晶态的薄膜产生晶化, 但真空热处理一方面减少了薄膜内部的微观结构缺陷, 使结构及成分涨落减少, 微结构趋于均匀; 另一方面也对薄膜内应力状态产生影响。由于薄膜与单晶硅衬底的热膨胀系数不同 (TbDyFe 线热胀系数为 $12 \times 10^{-6}/\text{K}$, 硅线热胀系数为 $4.1 \times 10^{-6}/\text{K}$), 温度及冷却速度的变化, 将使薄膜的内应力发生改变。真空退火过程中, 通过保温阶段, 薄膜内原有的应力产生松弛, 但从高温冷却时, 因薄膜的膨胀系数远大于衬底的膨胀系数, 薄膜产生较大的张应力, 使易磁化方向由原来的垂直膜面向平行膜面方向偏转。薄膜的磁化性能测试显示, 真空退火后, 薄膜的易磁化轴平行于膜面, 面内磁导率有大幅提高。

薄膜磁性能的改变也使薄膜的磁致伸缩性能得到了很大的提高, 如图 3 所示, 在低于 250kA/m 的磁场强度下, 热处理使 TbDyFe 单层薄膜的磁致伸缩系数提高了一倍以上, 且薄膜的强制磁制伸缩系数 $d\lambda/dH$ 得到显著提高。制备态薄膜在 300kA/m 的磁场强度下, 磁致伸缩系数呈线性增长的方式, 热处理后, 则趋于饱和。

2.3.2 TbDyFe/Fe 多层薄膜的磁致伸缩性能

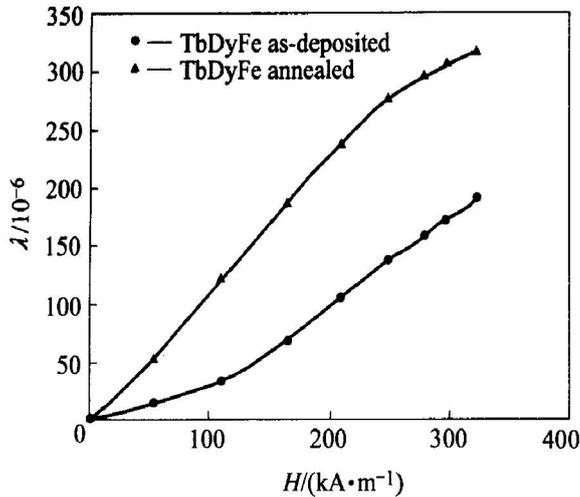


图3 真空退火前后 TbDyFe 薄膜的磁致伸缩性能
Fig.3 Magnetostrictive curves of TbDyFe films

研究发现,磁控溅射的单一 Fe 薄膜为晶态结构,其易磁化方向平行于膜面。采用计算机控制的交替溅射的方法,将 Fe 薄膜与 TbDyFe 薄膜交替沉积,得到 TbDyFe/Fe 多层薄膜,复合薄膜的交替层数为 80,数字表示每层厚度,如 TbDyFe5/Fe5 表示 TbDyFe 和 Fe 单层厚度分别为 5nm。图 4 表明:软磁 Fe 层的交替复合显著地改善了低场磁致伸缩性能。在低于 150kA/m 的磁场下,复合薄膜的 $d\lambda/dH$ 提高了 3 倍以上。薄膜的层厚对复合薄膜的磁致伸缩性能也有影响。

Fe 的加入,使 TbDyFe 和 Fe 层薄膜的界面处稀土原子与 Fe 原子的相互作用加强。为了描述这种相互作用的强弱,Parados 等^[15]引入了交换磁场的概念,表示为:

$$H_{ex} = (1/\mu_0)JM_s d_s \quad (6)$$

式中 μ_0 为真空磁导率; J 为软磁和硬磁之间的交换常数,与两种薄膜的材料本性、厚度比等有关; M_s 、 d_s 分别为软磁添加层的磁化强度和厚度。由交换磁场出发,可以推导出复合薄膜的饱和磁场为:

$$H_s = \frac{1}{\mu_0 M_H} \left[2K + \left[\frac{9}{2} E_H - 3B \right] \lambda_s \right] - H_{ex} \quad (7)$$

式中 M_H 、 E_H 为超磁致伸缩材料的磁化强度和弹性模量; λ_s 为多层膜的饱和磁致伸缩系数; B 为弹性耦合系数; K 为磁各向异性常数。

由式(6), (7)可以看出,所添加的软磁层的饱和磁化强度越高,复合膜所产生的交换磁场越大,饱和磁场越小。此外,Fe 软磁性层的交替复合也能减小 TbDyFe 薄膜生长过程中所形成的形状各向异性,使平行于膜面的磁化性能提高。

薄膜的层厚对饱和磁场的影响则比较复杂,薄

膜的厚度影响复合膜的磁交换作用的强弱。薄膜层厚越小,交换作用越强。软磁层厚度 d_s 越小,磁交换常数 J 变大。当 Fe 层厚度小于铁磁交换距离时,厚度主要通过影响交换常数 J 影响交换磁场,软磁层厚度的减小对提高低场下的磁致伸缩性能更为有利。图 4(a) 的结果显示,随 Fe 软磁层厚度 d_s 的减小,薄膜的磁致伸缩系数增大。磁致伸缩性薄膜的厚度对磁致伸缩性能的影响规律与 Fe 层的影响规律相似,随着 TbDyFe 层厚度的增加,交换作用减弱,复合薄膜的饱和磁致伸缩系数和低场 $d\lambda/dH$ 均有降低(图 4(b))。

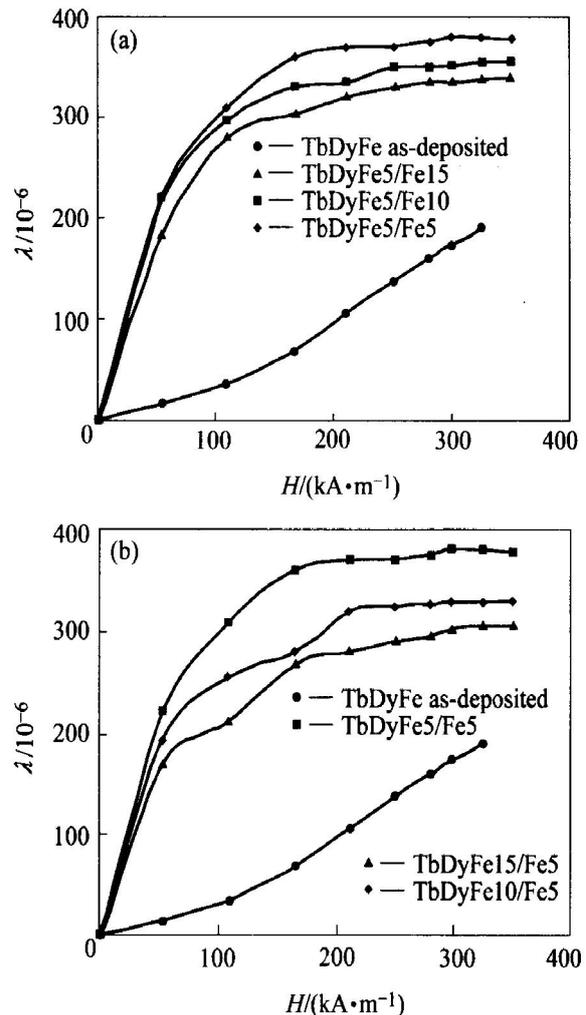


图4 TbDyFe/Fe 复合薄膜的磁致伸缩性能
Fig.4 Magnetostrictive profiles for TbDyFe/Fe multilayers

(a) —Variation of Fe thickness;
(b) —Variation of TbDyFe thickness

若单层膜的厚度超过铁磁交换作用距离,即薄膜厚度大于单层磁性薄膜的畴壁厚度时,层与层之间形成各自的畴壁,此时交换磁场为零。图 5 显示,当 TbDyFe 层的厚度超过 60nm 时,复合薄膜的低场下的磁致伸缩值和饱和磁致伸缩值都急剧下降,

且磁性层总厚度相同时, 复合膜的磁致伸缩性能与单层薄膜的厚度无关, 复合薄膜的磁化性能为两种薄膜磁化性能的线性叠加。

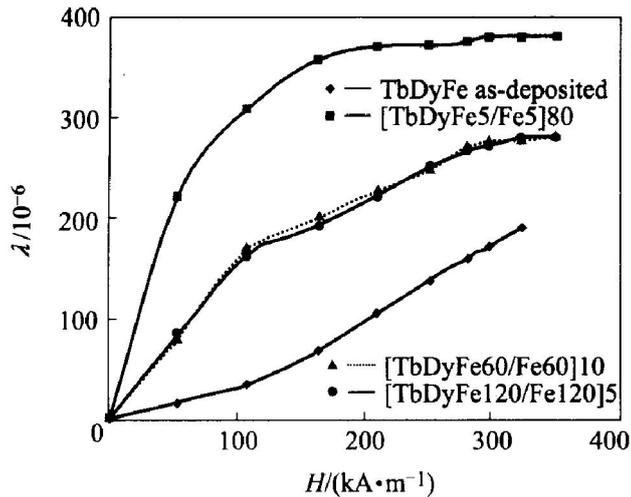


图 5 薄膜厚度对磁致伸缩性能的影响

Fig. 5 Magnetostrictive curves of films with different layer thickness

3 结论

1) 磁控溅射的 TbDyFe 薄膜为非晶态结构, 且显示出垂直于薄膜表面的磁各向异性。要获得低磁场下的高强制磁致伸缩系数值, 可采用的途径为提高薄膜的饱和磁化强度、降低薄膜的各向异性常数和增大薄膜内的拉应力值。

2) 制备态薄膜的真空退火处理, 提高了 TbDyFe 薄膜的磁致伸缩性能; 软磁 Fe 层的交替复合, 有效地提高了复合薄膜的平行于膜面的磁化性能, 使薄膜的低场磁致伸缩性能明显地提高。

REFERENCES

- [1] 杨大智. 智能材料与智能系统[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000, 318.
YANG Da-zi. Intelligent Material and System [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000, 318.
- [2] Machay K, Betz J, Peuzin J C. From bulk to film magnetostrictive actuators[J]. J Alloys Comp, 1998, 259 (7): 685 - 691.
- [3] 蒋志红, 刘相林, 金倏更. 稀土磁致伸缩材料的发展[J]. 稀土, 1992, 11(2): 19 - 22.
JIANG Zhi-hong, LIU Xiang-lin, JIN Su-geng. The development of the rare earth magnetostrictive materials [J]. Rare Earth, 1992, 11(2): 19 - 22.
- [4] Shatz F, Hirscher M, Schnell M. Magnetic anisotropy and giant magnetostriction of amorphous TbDyFe films [J]. J Appl Phys, 1994, 76(9): 5380 - 5384.
- [5] Lim S H, Choi, Y S, Han S H, et al. Prototype microactuators driven by magnetostrictive thin films [J]. IEEE Trans Magn, 1998, 34(4): 2042 - 2044.
- [6] Honda T, Arai K I, Yamaguchi J. Fabrication of magnetostriction actuators using rare earth (Tb, Sm) Fe thin film [J]. J Appl Phys, 1994, 76(10): 6994 - 6999.
- [7] Duc N H, Mackay K, Betz J, et al. Magnetic and magnetostrictive properties in amorphous (Tb_{0.27}Dy_{0.73}) (Fe_{1-x}Co_x)₂ films [J]. J Phys: Condens Matter, 2000, 12: 7957 - 7968.
- [8] Hayashi Y, Honda T, Arai K I. Dependence of magnetostriction of sputtered TbFe films on preparation conditions [J]. IEEE Trans Magn, 1993, 29(6): 3129 - 3131.
- [9] Quandt E, Ludwig A, Mencik J, et al. Giant magnetostrictive TbFe/Fe multilayers [J]. J Alloys Comp, 1997, 258 (2): 133 - 137.
- [10] Ren W J, Zhang Z D, Markosyan A S, et al. The beneficial effect of the boron substitution on the magnetostrictive compound Tb_{0.7}Pr_{0.3}Fe₂ [J]. J Phys D: Appl Phys, 2001, 34: 3024 - 3027.
- [11] Quandt E. Multitarget sputtering of high magnetostrictive TbDyFe films [J]. J Appl Phys, 1994, 75(10): 5653 - 5655.
- [12] 万红, 邱轶, 谢海涛, 等. 电容位移法精确测量磁性薄膜的磁致伸缩系数 [J]. 功能材料, 2002, 33 (3): 262 - 263.
WAN Hong, QIU Yi, XIE Hai-tao, et al. A method for testing the magnetostriction coefficient of thin films accurately [J]. Functional Materials, 2002, 33(3): 262 - 263.
- [13] 黄永杰. 非晶态磁性物理与材料 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1992. 106 - 108.
HUANG Yong-jie. Amorphous Magnetic Physics and Materials [M]. Chengdu: Electronic Science and Technology University Press, 1992. 106 - 108.
- [14] 钟文定. 铁磁学 (中册) [M]. 北京: 科学出版社, 1998, 253 - 260.
ZHONG Wen-ding. Ferromagnetics [M]. Beijing: Science Press, 1998, 253 - 260.
- [15] Prados C, Panagiotopoulos I P, Hadjipanayis G C. High magnetostriction in low applied magnetic fields in amorphous TbFe (hard) / FeB (soft) multilayer [J]. IEEE Trans Magn, 1997, 33(5): 3712 - 3714.

(编辑 杨幼平)