

文章编号: 1004-0609(2004)04-0587-04

SmCo 薄膜的不均匀晶化及其磁性能^①

祝要民^{1, 2}, 李晓园¹, 宋晓平¹, 陈 强¹

(1. 西安交通大学 理学院, 西安 710049; 2. 河南科技大学 材料工程系, 洛阳 471039)

摘 要: 采用不同的磁控溅射和回火工艺制备了 SmCo 磁性薄膜。用能谱仪对不同工艺溅射的样品进行了化学成分分析; 用透射电子显微镜和振动样品磁强计(VSM)研究了薄膜的显微结构和磁性能。结果表明: 溅射态的薄膜为非晶态并具有软磁特征; 当回火温度位于 400~450 ℃之间时, 薄膜的微观组织均匀细小, 且随着回火温度增加, 矫顽力增大, 并在 450 ℃回火的样品中得到了最大的矫顽力。回火温度 500 ℃后, 薄膜微观组织中晶粒出现了不均匀粗化, 矫顽力明显降低。

关键词: SmCo 薄膜; 晶化; 显微组织; 磁性能

中图分类号: TM 273

文献标识码: A

Asymmetry crystallization and magnetism of SmCo film

ZHU Yao-min^{1, 2}, LI Xiao-yuan¹, SONG Xiao-ping¹, CHEN Qiang¹

(1. School of Science, Xi'an Jiaotong university, Xian 710049, China;

2. Materials Science and Engineering, Luoyang Institute, Luoyang 471039, China)

Abstract: Amorphous SmCo magnetic films were fabricated by magnetron sputtering. The microstructures were observed by transmission electron micrographs and magnetic properties were measured by vibrating sample measurement (VSM). TEM micrographs of the films show that the microstructures are changed with the post-deposition annealing temperatures. The microstructures of the films become non-uniform as the annealing temperature is higher than 500 ℃. VSM measurements reveal that the films reach an optimum magnetic properties as the annealing process is 450 ℃, 30 min.

Key words: SmCo film; crystallization; microstructure; magnetic properties

稀土-过渡族(R-T)化合物磁性薄膜在微电子装置和微机械上具有巨大的潜在应用价值^[1-5]。因此 R-T 磁性薄膜的制备和性能研究引起了广泛的兴趣^[6-8]。特别是用于磁记录等方面具有垂直磁各向异性的 R-T 薄膜更是研究中的热点^[9-12]。其中 SmCo 磁性薄膜具有优异的磁性能, 可能成为最有前途的硬磁薄膜。在制备方法上, 虽然磁控溅射、分子外延、激光等各种方法都可用于制备 R-T 磁性薄膜^[13], 然而不同研究者采用不同工艺制备的相同成分的 SmCo 磁性薄膜的磁学性能存在很大差异, 系统研究制备工艺对薄膜组织与性能的影响还

较少。本文作者采用直流磁控溅射工艺制备了 Sm-Co 磁性薄膜, 研究了制备和回火工艺条件对 SmCo 的微观组织和磁性能的影响规律。

1 实验

溅射所用的靶材为多晶的纯钐和纯钴, 使用多晶铜和单晶硅两种基板。其目的是铜基板容易切成小块进行不同温度的回火处理和磁性能测量, 硅基板表面平整便于准确测量溅射薄膜的厚度。磁控溅射室本底真空度为 2×10^{-4} Pa, 溅射过程中通入的

① 基金项目: 教育部科学技术重点项目基金资助

收稿日期: 2003-07-16; 修订日期: 2003-10-09

作者简介: 祝要民(1959-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 祝要民, 副教授; 电话: 0379-4230975; E-mail: zhuyaomin59@mail.haust.edu.cn

氩气压力为 0.5 Pa。溅射的靶和基板都采用水冷却以保持室温条件下磁控溅射成膜。溅射过程中钐和钴靶的溅射电压分别保持在 210 V 和 360 V 不变。在溅射钐和钴的周期和持续时间相同的条件下,通过调整溅射电流比来改变不同靶材溅射功率以达到控制磁控溅射薄膜的化学成分的目的。调整溅射时间以控制薄膜的厚度在 500 nm 左右(硅基板上)。制备的薄膜分别在 400、450、500、550 °C 的真空炉内回火 30 min。回火真空炉内的压力为 5×10^{-4} Pa。

溅射态薄膜的化学成分用 X 射线能谱仪 (EDAX) 进行分析。用 LakeShore735 振动样品磁强计 (VSM) 从外磁场平行和垂直于薄膜平面两个方向上测量了不同处理状态的薄膜磁学性能,外磁场强度范围是 $-1 \sim 1$ T。用 H-800 透射电子显微镜 (TEM) 分析薄膜的微观组织。用于 TEM 分析的样品用以下方法制备,先在电镜样品专用铜网上蒸镀一层纯碳膜,将带有碳膜的铜网放置在待溅射的基板上,将铜网和基板同时溅射并进行后续回火处理。之后对铜网上的溅射薄膜进行 TEM 组织观察。

2 结果与讨论

2.1 溅射薄膜的化学成分

在钐靶和钴靶上使用不同的溅射电流得到的薄膜化学成分分析结果见表 1。表 1 的结果表明,调整不同的溅射工艺参数可以得到不同成分的 SmCo 薄膜。其中采用 B 工艺溅射的薄膜成分接近于 SmCo₅。SmCo 化合物的研究结果表明,1:5 型的化合物具有最佳的磁学性能^[5],因此,本文中薄膜的结构和性能分析集中在 B 工艺溅射的薄膜中。

表 1 不同功率比的 SmCo 薄膜化学成分

Table 1 Chemical compositions of SmCo films sputtered by different power ratio

Sample number	Sm/Co power ratio	$w(\text{Sm})/\%$	$x(\text{Sm})/\%$	$w(\text{Co})/\%$	$x(\text{Co})/\%$
A	90/100	16.69	7.28	83.31	92.72
B	110/100	35.93	18.02	64.07	81.98
C	135/100	46.9	25.72	53.1	74.28

2.2 薄膜的 TEM 组织

采用表 1 中 B 工艺溅射及不同温度回火后的 SmCo 薄膜微观组织观察结果见图 1。图 1(a) 显示,溅射态的薄膜电子衍射谱为典型漫散射非晶衍射

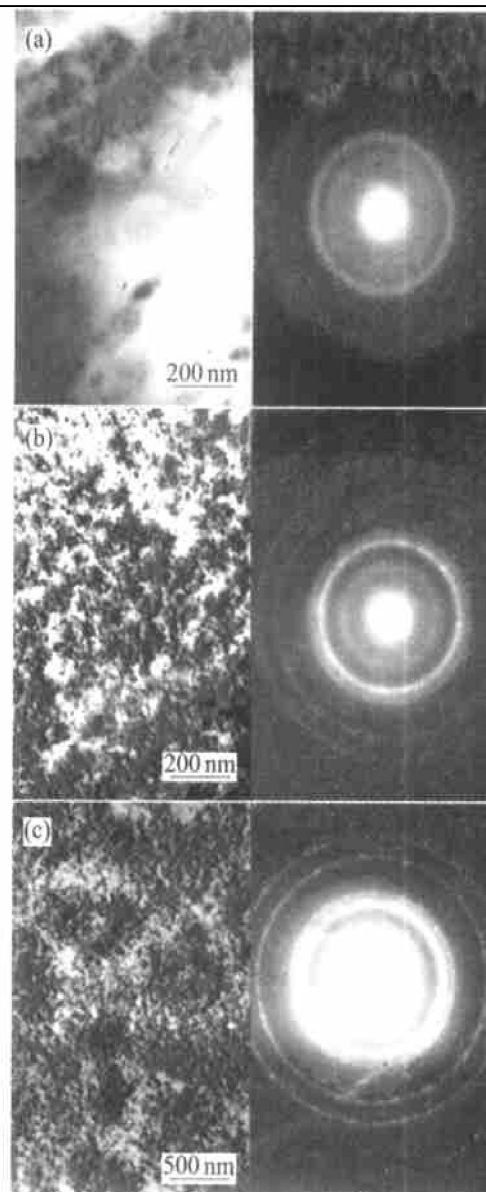


图 1 SmCo 薄膜微观组织的 TEM 组织

Fig. 1 TEM microstructures of SmCo films

(a) —As deposited; (b) —Annealed at 400 °C;
(c) —Annealed at 500 °C

环,这说明该薄膜为均一的非晶态组织。显然在薄膜的溅射过程中,原子沉积到基板上时基本无固态扩散和结晶。薄膜内原子的排列是无序的。薄膜经 400 °C 回火后,电子衍射谱显示有一定量的晶体相出现,即薄膜在此温度下回火开始晶化,见图 1(b)。但此时晶体相的晶粒尺寸仅约 20 nm 左右,且大小一致。随着回火温度的提高(500 °C),薄膜的选区电子衍射谱上出现了不连续的衍射环和清晰的衍射斑点,意味着衍射选区范围内晶粒尺寸有了明显差别,且晶粒数量在减少;在 TEM 下也可以直接观察到原来尺寸均匀的晶粒有了不均匀长大。组织中最小的晶粒仍保持在 20 nm 左右,而最大的晶粒尺寸已达约 200 nm,见图 1(c)。大晶粒与小晶粒交界处的高倍组织特征见图 2。从中可以更清

晰地观察到薄膜的非均匀结晶和长大的特征。这个结果与 Desai^[14]等的观察相近。

2.3 磁学性能

图 3 所示为溅射态和不同温度回火的 SmCo 薄膜磁滞回线。测定结果表明, 溅射态的薄膜在两个磁化方向上都呈现软磁特征, 矫顽力几乎为零。450 °C 以下温度回火时, 随回火温度的提高, 薄膜的矫顽力明显增加, 见图 3(a) 和图 3(b)。但当回火温度高于 500 °C 时, 回火温度的提高导致了薄膜的饱和磁化强度和矫顽力显著降低。450 °C 左右回火, 薄膜可以得到最佳的磁性能。

众所周知, 硬磁材料的晶粒尺寸与其磁畴直径相当时, 磁学性能最佳。对不同处理状态的 SmCo 薄膜的透射电镜观察和磁性能测试表明, 溅射态的薄膜是非晶结构, 其磁性能符合非晶材料的性能的

一般规律, 即呈现软磁特征。较低温度回火后, 虽然薄膜已晶化, 但由于晶粒尺寸依然小于单畴粒子的最大尺寸而呈现超顺磁特性。在此状态下, 热扰动足以使磁畴反转, 矫顽力极低。随着回火温度增加, 晶粒长大, 超顺磁性晶粒所占的份额减小, 薄膜的矫顽力增加。但当薄膜的回火温度过高时, 薄膜的晶粒尺寸会大于相应成分的单磁畴最大直径, 晶粒已转化为多畴结构。在这种情况下, 晶粒尺寸的增大, 薄膜的内应力、缺陷等对畴壁的钉扎效果明显减小。磁畴壁在较低的磁场下即可移动, 则矫顽力随晶粒尺寸增加而降低。因此, 薄膜的磁学特性强烈地依赖于其组织结构, 即当合理地使用回火温度和回火时间(如 450 °C, 30 min), 且薄膜的晶粒尺寸与单畴粒子相当时, 磁学性质最佳。

图 3 的结果显示, 制备的薄膜在不同磁化方向上的磁性能有较大的差异, 即在外磁场垂直膜面下

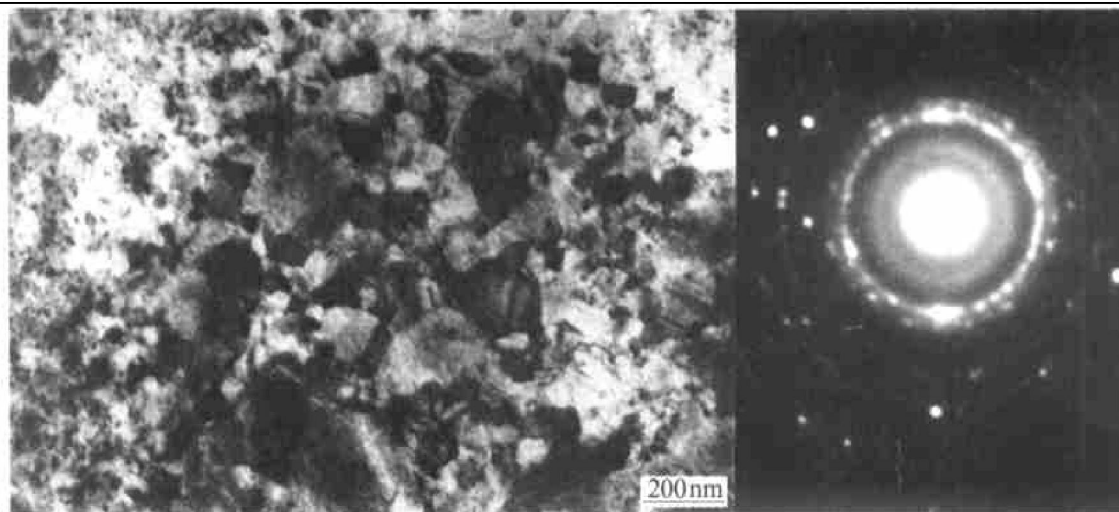


图 2 SmCo 薄膜的 TEM (a) 和选区电子衍射谱(b)

Fig. 2 TEM microstructure(a) and SAED(b) of SmCo films

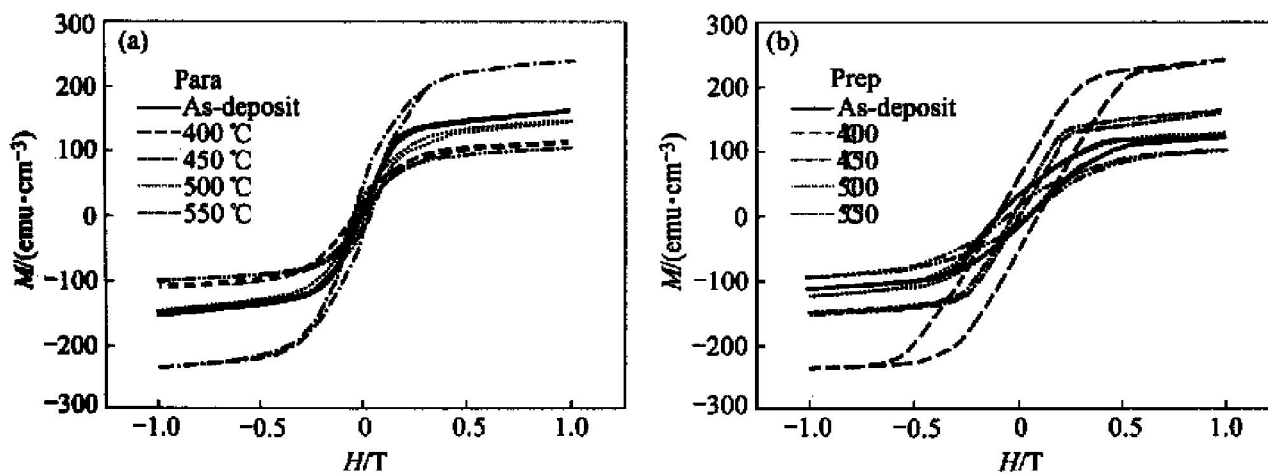


图 3 溅射态及不同温度回火后 SmCo 薄膜的室温磁滞回线

Fig. 3 Room-temperature hysteresis loops of as deposited and annealed SmCo films

(a) —Applied field parallel to film plane; (b) —Applied field perpendicular to film plane

的矫顽力明显高于平行膜面下的矫顽力。这表明制备的薄膜具有磁各向异性。SmCo 磁体本身具有很强的磁各向异性^[5]。上述结果说明,非晶态的 Sm-Co 薄膜晶化后,晶粒的易磁化轴也产生了一定程度的定向排列,表现出了磁化各向异性,这对提高薄膜的矫顽力有益。有资料报道,在溅射过程中,采用基板加热等手段可使 SmCo 薄膜的易轴产生更强的定向排列,可得到更高的矫顽力^[15, 16]。显然通过在溅射过程中再使用特殊手段并配合以合适的晶化工艺,矫顽力有望进一步提高。

3 结论

1) 溅射态的 SmCo 薄膜为非晶态,400 °C 回火时,薄膜开始晶化。对应的晶粒直径约为 20 nm,且大小一致。500 °C 回火后,部分晶粒明显粗化,使晶粒尺寸的一致性变坏。

2) 磁性能分析表明,溅射态 SmCo 薄膜具有软磁特征。回火会使矫顽力增加,且当回火温度为 450 °C 时,矫顽力最大。回火温度继续升高,矫顽力会明显下降。

REFERENCES

- [1] Chin T S. Permanent magnet films for applications in microelectromechanical systems[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, 209: 75 - 79.
- [2] Cui B Z, Oshea M J. Exchange coupling and magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B/Co nanocomposite thin films[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 256: 348³/354.
- [3] Hadjipanayis G C. Nanophase hard magnets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 200: 373 - 391.
- [4] Chin Tsung-Shune. Permanent magnet films for applications in microelectromechanical systems[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, 209: 75 - 79.
- [5] 周寿增, 招光文, 孙光飞, 等. 稀土永磁材料及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 230 - 232.
ZHOU Shourzen, ZHAO Guangwen, SUN Guangfei, et al. *Permanent-magnetic Materials and Their Application*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 230 - 232.
- [6] Hannemann U, Föhler S, Oswald S, et al. Effect of Cr and Ta buffers on hard magnetic Nd₂Fe₁₄B films[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 242 - 245: 1294 - 1296.
- [7] Jiang H, Evans J, O'Shea M J, et al. Hard magnetic properties of rapidly annealed NdFeB thin films on Nb and V buffer layers[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 224: 233 - 240.
- [8] Cornejo D R, Missell F P. Reversible and irreversible magnetization behavior in SmCo films[J]. *Physica B*, 2000, 275: 159 - 163.
- [9] Piramanayagam S N, Matsumoto M, Morisako A. Thickness dependence of magnetic properties of NdFeB thin films with perpendicular magnetic anisotropy[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, 212: L12 - L16.
- [10] Peng D L, Sumiyama K, Suzuki K. Thermomagnetic behaviors of Fe-Cr-N films with perpendicular magnetic anisotropy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 265: 49 - 55.
- [11] Kahn M L, Bobet J L, Weill F, et al. Modification of the magnetic properties of SmCo₅ particles depending on the grinding atmosphere[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 334: 285 - 292.
- [12] Liu X H, Cui L Y, Zhou S X, et al. Magnetic properties of SmCo/Co thin films with Cr under different preparation conditions[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, A304 - A306: 1043 - 1045.
- [13] Neu V, Thomas J, Fahler S, et al. Hard magnetic Sm-Co thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 242 - 245: 1290 - 1293.
- [14] Desai M, Dasha J, Samajdar I, et al. A TEM study on lithium zinc ferrite thin films and the microstructure correlation with the magnetic properties[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 231: 108 - 112.
- [15] Sellmyer D J, Shan Z S, Liu Y, et al. Magnetic and structure properties of high coercivity nanocrystalline SmCo films with in-plane anisotropy[J]. *Scripta Metallurgica et Material*, 1995, 10/11(33): 1545 - 1552.
- [16] Liu X H, Cui L Y, Zhou S X, et al. Magnetic properties of SmCo/Fe/SmCo trilayer films[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, A304 - A306: 969 - 971.

(编辑 何学锋)