

Fe-Co软磁薄膜物理特性的电场调制研究

游洪莹, 范真杰, 李 赫, 陈水源*

福建师范大学, 物理与能源学院, 福建 福州

收稿日期: 2022年4月14日; 录用日期: 2022年5月17日; 发布日期: 2022年5月24日

摘 要

本文采用磁控溅射的方法在 $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (简称为PMN-PT)上镀 Fe_3Co_7 合金薄膜, 得到层状“Fe-Co/PMN-PT”薄膜。利用X射线衍射仪分析其结构, 并通过扫描电镜显微镜观察材料的表面形貌, 得到成相情况良好的样品。通过振动样品磁强计及磁电效应综合测试系统来测试薄膜的磁性及磁化性质, 磁性测量表明 Fe_3Co_7 合金薄膜具有低矫顽力、高饱和磁化强度等特点, 是一类很好的软磁材料; 更重要的是, 我们通过在PMN-PT层加不同强度的电场, 研究 Fe_3Co_7 层的磁化性质。研究发现样品的饱和磁化强度和矫顽力均随着电场的变化而变化, 当外加电场 $E = 1 \text{ kV/cm}$ 时, 饱和磁化强度的变化率 $\Delta M/M_{E=0}$ 达到7.3%。这一结果表明外加电场对 $\text{Fe}_3\text{Co}_7/\text{PMN-PT}$ 复合材料的磁性有明显的调制作用, 即Fe-Co/PMN-PT复合材料中存在电场调控磁性特征。这一结果为磁化强度的调制增加了调控自由度, 在多态存储器、电场探测等领域具有潜在的应用。

关键词

Fe-Co薄膜, 铁电体, 磁电复合材料, 磁性, 电场调制

Electric-Field Modulation of Physical Properties in Fe-Co Soft-Magnetic Thin Film

Hongying You, Zhenjie Fan, He Li, Shuiyuan Chen*

College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

Received: Apr. 14th, 2022; accepted: May 17th, 2022; published: May 24th, 2022

Abstract

In this paper, Fe_3Co_7 film is successfully deposited on $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (named as PMN-PT) by magnetron sputtering technology. After fabricated “ $\text{Fe}_3\text{Co}_7/\text{PMN-PT}$ ” laminated com-

*通讯作者。

posite, the structure of the thin film is characterized by x-ray diffraction. The surface and interface shapes of the FeCo/PMN-PT thin film are measured by scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that there is no diffusion between Fe-Co phase and PMN-PT phase. The measurements of the magnetic properties for the Fe-Co film are carried out by vibrating sample magnetometer (VSM) and magnetoelectric effect test systems. The results reveal that the Fe_3Co_7 film is an important soft magnetic material with low coercivity and high saturation magnetization. Furthermore, the magnetic properties of the Fe_3Co_7 /PMN-PT thin film are well investigated when applying different dc electric fields on PMN-PT layer. The results indicate that both the saturation magnetization and coercivity of the films change with electric field varying. When $E = 1 \text{ kV/cm}$, $\Delta M/M_{E=0}$ up to 7.3% is obtained, which means the applying electric field has obvious effect on the magnetic of the Fe_3Co_7 /PMN-PT laminated composite. The results provide another modulation degree of freedom for the magnetization, which may have potential application in multi-state memory, electric field detector, etc.

Keywords

Fe-Co Films, Ferroelectrics, Magnetoelectric Composite, Magnetism, Modulation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,磁性材料发展迅速[1]-[6]。磁电耦合效应由于在精密自动控制系统、传感器、信息存储介质等高新技术领域有着重要的潜在应用而受到人们的广泛关注[7] [8] [9]。在磁电复合材料中可以得到很大的磁电耦合,磁电复合材料一般都包含铁磁相(如半金属氧化物或磁性合金)和铁电相(如 PZT 压电陶瓷、PMN-PT 铁电单晶等) [10] [11]。“磁致伸缩/压电”复合材料的磁电效应已经有了一系列的研究[12] [13] [14] [15],当温度接近于马氏体转变温度的时候,磁电效应较为明显;随着偏置磁场的增加,磁电系数也会不断增加,当磁电系数达到一个最大值后又有一个明显的降低;在低磁场和电场时容易获得较大的磁电系数。

基于这两点的分析,我们考虑,如果“软磁/压电”这类材料也能表现出很好的磁电效应,那么这种材料不仅具有良好的软磁性,而且我们还可以用电场来对其进行调控,这对于开发出综合性能好的新型磁性器件将会是一个突破口。由于新型磁电器件通常要求微型化,所以开展对磁电薄膜材料的研究又是一个热点[15]。但是,对这类体系材料的电场调制磁性仍少有研究。通过磁控溅射方法镀的薄膜中嵌入的气体杂质少,薄膜表面更加密实,膜面均匀一致[16] [17]。

论文采用磁控溅射法制备 Fe-Co 合金薄膜。实验中选择的衬底为 PMN-PT(001)单晶,成功制备完薄膜后利用 X 射线衍射仪来分析样品的结构,利用振动样品磁强计(VSM)来测试薄膜的磁性及磁化性质,利用扫描电镜(SEM)来分析薄膜的表面形貌以及断面形貌,利用磁电综合测试系统对软磁薄膜材料的电场调制进行研究,丰富磁电耦合的研究内容。

2. 结果与讨论

2.1. X-射线衍射仪(XRD)研究其结构特性

图 1 是 Fe_3Co_7 薄膜镀在 PMN-PT(001)单晶的 X 射线衍射图谱(XRD 图)。图中三个比较明显的衍射峰是衬底 PMN-PT 的衍射峰,分别为(001)(002)(003)。通过标准卡片对比,可以知道 Fe_3Co_7 衍射角 2θ 分别

是 45.169° 和 65.712° ，其中 45.169° 的衍射峰是 $\text{Fe}_3\text{Co}_7(110)$ 正好对应的是 $\text{PMN-PT}(002)$ 的衍射峰，所以 Fe_3Co_7 有一个峰和衬底 PMN-PT 的第二个峰重在一起了。

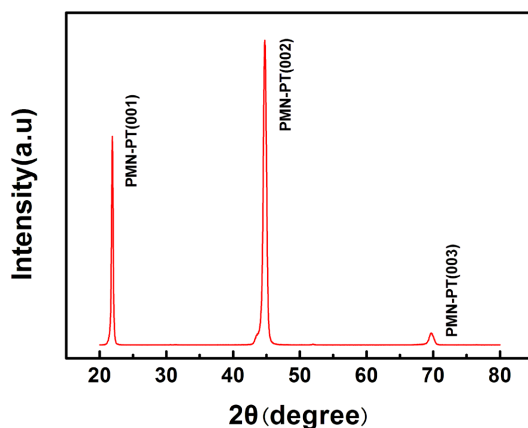


Figure 1. XRD pattern of the $\text{Fe}_3\text{Co}_7/\text{PMN-Pt}$ film

图 1. $\text{Fe}_3\text{Co}_7/\text{PMN-PT}$ 薄膜的 XRD 图

2.2. Fe-Co/PMN-PT 的表面形貌以及断面形貌

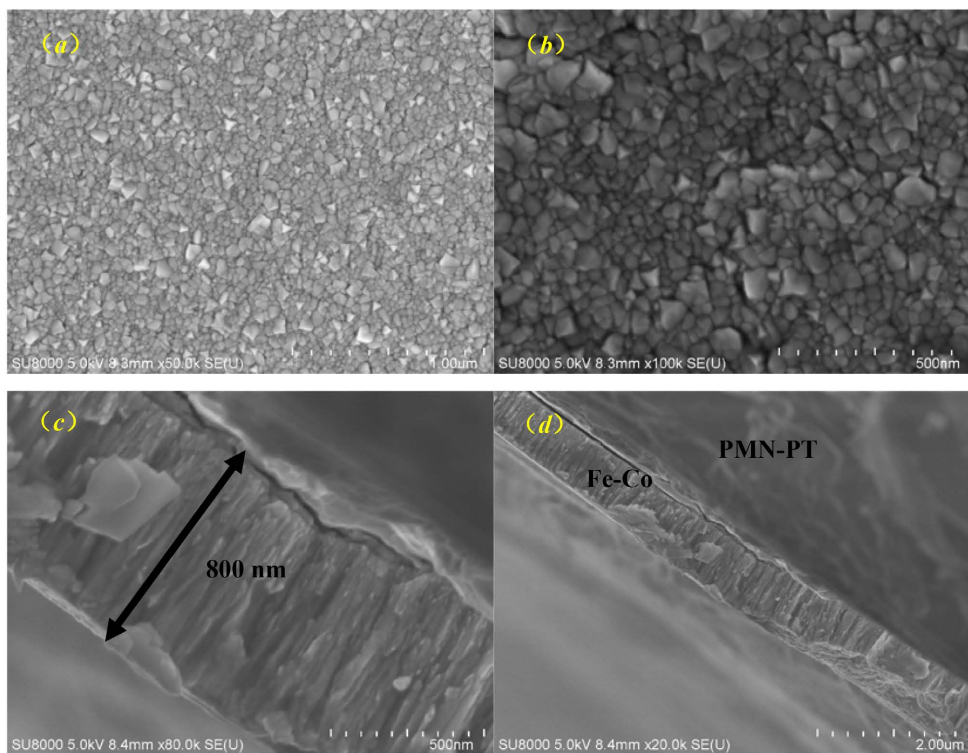


Figure 2. SEM images of $\text{Fe-Co}/\text{PMN-Pt}$ films. ((a) SEM image of the surface morphology of the $\text{Fe-Co}/\text{PMN-Pt}$ film at $1.00\ \mu\text{m}$; (b) SEM image of the surface morphology of the $\text{Fe-Co}/\text{PMN-Pt}$ film at $500\ \text{nm}$; (c) SEM image of the section morphology of the $\text{Fe-Co}/\text{PMN-Pt}$ film at $500\ \text{nm}$; (d) SEM image of the section morphology of the $\text{Fe-Co}/\text{PMN-Pt}$ film at $2.00\ \mu\text{m}$)

图 2. $\text{Fe-Co}/\text{PMN-PT}$ 薄膜 SEM 图。((a) $\text{Fe-Co}/\text{PMN-PT}$ 薄膜在 $1.00\ \mu\text{m}$ 下表面形貌的 SEM 图; (b) $\text{Fe-Co}/\text{PMN-PT}$ 薄膜在 $500\ \text{nm}$ 下表面形貌的 SEM 图; (c) $\text{Fe-Co}/\text{PMN-PT}$ 薄膜的 $500\ \text{nm}$ 下断面形貌的 SEM 图; (d) $\text{Fe-Co}/\text{PMN-PT}$ 薄膜的 $2.00\ \mu\text{m}$ 下断面形貌的 SEM 图)

图 2(a)、图 2(b)是 Fe-Co/PMN-PT 材料的不同放大倍数的表面形貌 SEM 图,从图中可以看出材料表面较光滑,晶粒较小。图 2(c)、图 2(d)是 Fe-Co/PMN-PT 材料的断面形貌 SEM 图,从图中可以看出 Fe-Co 层与 PMN-PT 单晶直接接触,并且这两个层的界面是较为平整的,说明 Fe-Co 层与 PMN-PT 单晶之间没有相互扩散。并且可以看出 Fe-Co 薄膜是沿 c 轴生长的。

综合样品的 XRD 图和表面形貌、断面形貌 SEM 图分析,可以知道该样品成相情况良好。

2.3. Fe-Co 软磁合金薄膜的磁性研究

图 3 是 200 K 和 300 K 的温度下所测的复合薄膜的磁滞回线,从图中可以看出两个温度下都表现出相似的磁滞回线。在 200 K 的低温条件下,样品的矫顽力 H_c 大约是 113 Oe,饱和磁化强度 M_s 是 222 emu/cm^3 ,剩磁 M_r 是 34.6 emu/cm^3 。可见,FeCo 薄膜在低温下表现出良好的软磁性。而在 300 K 室温条件下,其剩磁 M_r 大约是 34.6 emu/cm^3 ,而矫顽力 H_c 大约是 100 Oe,饱和磁化强度 M_s 是 210 emu/cm^3 。可见 Fe-Co 合金即具有较小的矫顽力又有较大的饱和磁化强度,表现出良好的软磁性。研究表明 Fe-Co 合金是迄今为止具有最高饱和磁感应强度的材料,因此 Fe-Co 合金是制备记录磁头的重要材料。

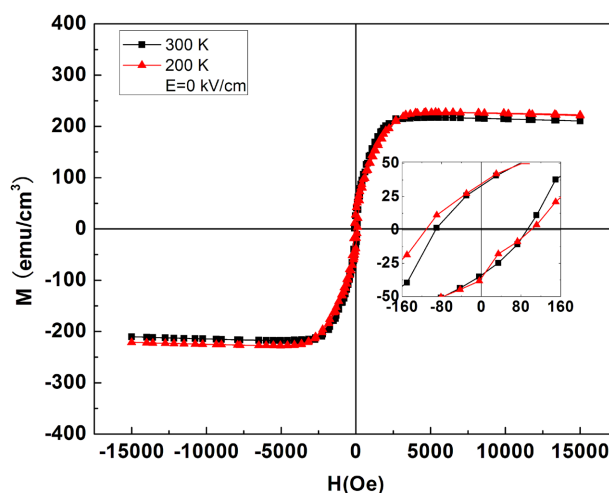


Figure 3. Hysteresis loops of the Fe-Co/PMN-Pt film at different temperatures

图 3. 不同温度下 Fe-Co/PMN-PT 薄膜的磁滞回线

2.4. Fe-Co/PMN-PT 复合磁电薄膜的电场调制

图 4 是在 300 K 的温度下 Fe-Co/PMN-PT 复合磁电薄膜上加上正向电压 $E = 0 \text{ kV/cm}$ 和 $E = 1 \text{ kV/cm}$ 时所测得的磁滞回线,有外加电压的磁滞回线相比没有外加电场的磁滞回线是相似的。当 $E = 1 \text{ kV/cm}$ 时,Fe-Co/PMN-PT 复合磁电薄膜的矫顽力为 86.9 Oe,相比没有加正向电压的矫顽力变小了。其剩磁约为 32.7 emu/cm^3 ,相比之下也变小了。而对于饱和磁化强度 M_s ,在 $E = 1 \text{ kV/cm}$ 的电场作用下时, $M_s = 194.7 \text{ emu/cm}^3$,相比没有加电场的情况下, M_s 变化了 15.3 emu/cm^3 。从这些数据可以看出:电场确实对样品的磁性有调制作用,即表现出了逆磁电效应。这种逆磁电效应产生的机理是:外电压作用在 PMN-PT 上,由于逆压电效应,压电陶瓷输出应力,作用在 Fe-Co 合金上,由于 Fe-Co 合金具有磁致伸缩特性,在外加的偏置磁场共同作用下,引起了磁化强度的变化。为了更好地说明 Fe-Co/PMN-PT 复合磁电材料的逆磁电效应,本实验测量了在室温下外加电压 $E = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \text{ kV/cm}$ 时样品的磁滞回线,从图 7 中更容易看出电场对 Fe-Co/PMN-PT 复合磁电薄膜的调制作用。

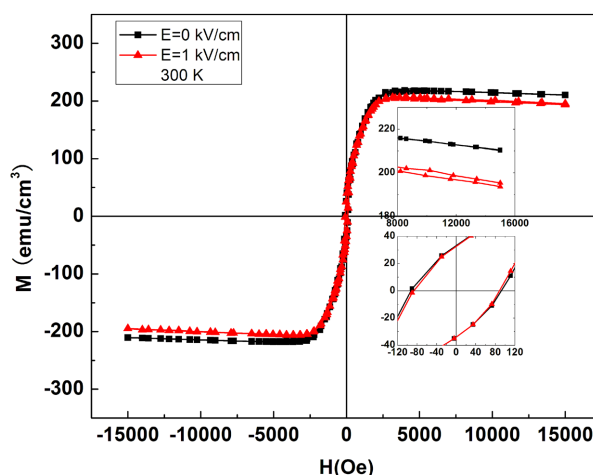


Figure 4. Hysteresis loops of different applied electric fields at the same temperature

图 4. 同一温度下不同外加电场的磁滞回线

图 5 是电场分别为 0、1、2、3、4、5、6 kV/cm 时样品的磁滞回线。我们可以看到，在不同的外加电场下，Fe-Co/PMN-PT 复合材料的磁滞回线都具有相似性，具有较小的矫顽力和较大的饱和磁化强度，表现出较好的软磁性。而且加不同的电场，Fe-Co/PMN-PT 复合薄膜的饱和磁化强度都有发生一定的变化，但是饱和磁化强度的值都小于没有加电场情况下样品的饱和磁化强度。为了更明显地比较不同电压磁化强度的变化，我们给出了某一磁场下的磁化强度随外加电场的变化(M-E)曲线图。

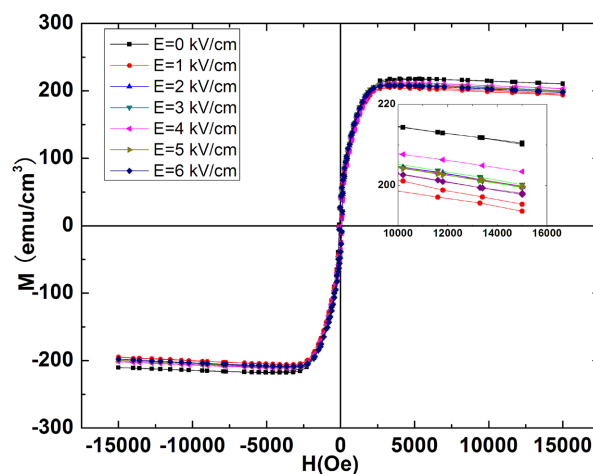


Figure 5. Hysteresis loops of the samples at 300 K under different applied electric fields

图 5. 不同外加电场下样品在 300 K 时的磁滞回线

图 6 给出的是在 300 K 下偏置磁场为 15,000 Oe 下，样品饱和磁化强度 M 与外加电场的曲线。很明显可以看出，外加电场确实对样品的饱和磁化强度产生影响，但是并不是线性的关系。在 0~2 kV/cm 的范围内，饱和磁化强度有明显的变化，0~1 kV/cm 从一个最大值降到最小值，1~2 kV/cm 又有所上升，2 kV/cm 以后的变化虽然有波动，但不是很明显。通过计算，当外加电场在 $E = 1$ kV/cm 时，饱和磁化强度的变化率 $\Delta M/M_{E=0} = 7.3\%$ 。

为了解释 M-E 曲线, 我们给出了 PMN-PT 样品的电滞回线, 如图 7 所示。从图中可以看出, PMN-PT 在 0~2 kV/cm 的时候的电极化强度会有一个较大的转变, 而在 2~6 kV/cm 之间, 电极化强度的改变就比较小, 由于在 $E = 0\sim 2$ kV/cm 的范围内电极化强度 P 发生较大的变化, 那么输出的应力在这个范围内也有较大的改变, 所以饱和磁化强度在 0~2 kV/cm 之间才会存在如此大的变化。

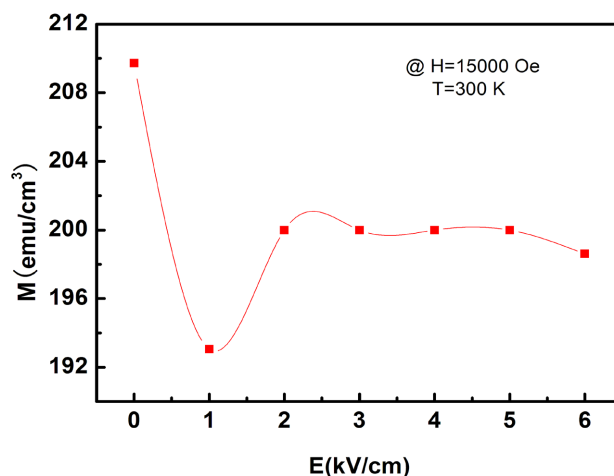


Figure 6. Relationship between magnetization and applied electric field of composite film at room temperature

图 6. 室温下复合薄膜的磁化强度与外加电场的关系

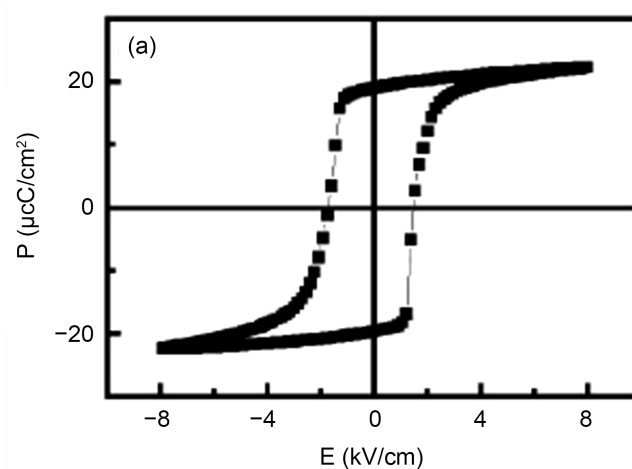


Figure 7. Hysteresis loop of PMN-PT

图 7. PMN-PT 的电滞回线

图 8 是不同电场和磁场条件下所测得的磁化强度 M 与温度 T 的关系。从图中看出当没有外加电场, 不加偏置磁场的时候, 随着温度的升高, 这时的磁化强度即剩磁没有发生明显的降落, 说明其居里温度肯定是在 300 K 以上, 只是实验条件有限, 我们还无法得知这种材料的居里温度, 但在室温下这种材料的性质还是比较稳定的。当偏置磁场为 2000 Oe 时, 有外加电场和没有外加电场的样品的磁化强度随温度变化趋势相同, 但是有加电场情况下饱和磁化强度在这个范围内都小于没有加电场时样品的饱和磁化强度。从这两条曲线中, 我们也可以看出电场对 $\text{Fe}_3\text{Co}_7/\text{PMN-PT}$ 复合磁电薄膜的磁性有一定的调制作用。

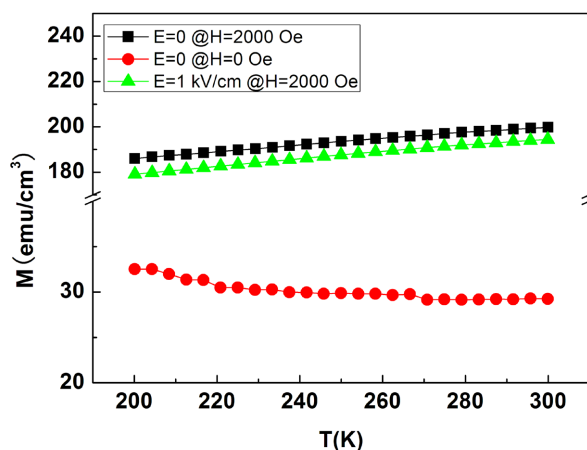


Figure 8. M-T diagram of the samples under different electric and magnetic field conditions

图 8. 不同电场、磁场条件下样品的 M-T 图

3. 结论

本文通过磁控溅射法在衬底为 PMN-PT(001)单晶上制备了 Fe_3Co_7 合金薄膜。通过 X 射线衍射仪测出样品的 XRD 图, 利用扫描电镜分析样品的表面形貌以及断面形貌, 综合这二者分析得出 Fe-Co 合金薄膜在 PMN-PT(001)单晶上成相良好。接着利用振动样品磁强计测得样品没有加电场时的磁性和磁化性质, 再加不同的外电场, 测量 $\text{Fe}_3\text{Co}_7/\text{PMN-PT}$ 薄膜的磁性。基于以上实验, 我们得出以下几个结论:

1) Fe_3Co_7 合金薄膜具有良好的软磁性。从实验测得 $\text{Fe}_3\text{Co}_7/\text{PMN-PT}$ 的磁滞回线可以看出, 在室温下样品的剩磁 M_r 大约是 34.6 emu/cm^3 , 而矫顽力 H_c 大约是 100 Oe , 饱和磁化强度 M_s 是 210 emu/cm^3 , 具有较小的矫顽力和较大的饱和磁化强度。

2) 电场对 $\text{Fe}_3\text{Co}_7/\text{PMN-PT}$ 复合薄膜的磁性有调制作用, 即在这种复合材料中发现逆磁电效应。我们测量了室温下, 外加电场 $E = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \text{ kV/cm}$ 时样品的磁滞回线, 与没有外加电场的磁滞回线相比具有相似性。但是矫顽力、饱和磁化强度等在不同电场作用下都发生了一定的变化。其中当 $E = 1 \text{ kV/cm}$ 时, 饱和磁化强度的变化率 $\Delta M/M_{E=0} = 7.3\%$ 。这种电场对磁性有调制作用的原理是外电压作用在 PMN-PT 上, 由于逆压电效应, 压电陶瓷输出应力, 作用在 Fe-Co 合金上, 由于 Fe-Co 合金具有磁致伸缩特性, 在外加的偏置磁场共同作用下, 引起了磁化强度的变化。

基于本文的研究, 我们发现 Fe_3Co_7 合金具有良好的软磁性, 与 PMN-PT 单晶复合成 $\text{Fe}_3\text{Co}_7/\text{PMN-PT}$ 磁电薄膜时, 电场对这种材料的磁性有调制作用, 我们想这种样品在新型磁性材料的研究中应该会有很好的应用。

致 谢

本论文得到福建省自然科学基金(2020J01192), 福建师范大学国家级大学生创新创业训练计划项目(202110394016)的资助。

参考文献

- [1] Tadeusz Kulik, 梁秀兵, Jaroslaw Ferenc, 徐滨士. 纳米晶铁钴基软磁材料的研究[J]. 中国表面工程, 2004, 17(5): 1-4+10.
- [2] 周磊, 金自力, 张羊换, 等. 铁钴基软磁材料合金化的研究进展[J]. 金属功能材料, 2006, 13(6): 37-41.

- [3] 穆丹宁, 杨长林, 魏晓伟, 等. FeCo 基金软磁材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(6): 1316-1320.
- [4] MacLaren, J.M., Schulthess, T.C., Butler, W.H., *et al.* (1999) Electronic Structure, Exchange Interactions, and Curie Temperature of FeCo. *Journal of Applied Physics*, **85**, 4833-4835. <https://doi.org/10.1063/1.370036>
- [5] Zhou, D., Zhou, M.G., Zhu, M.G., *et al.* (2012) Electrodeposition and Magnetic Properties of FeCo Alloy Films. *Journal of Applied Physics*, **111**, Article ID: 07A319. <https://doi.org/10.1063/1.3675063>
- [6] Yu R.H., Basu S, Ren L, *et al.* (2000) High Temperature Soft Magnetic Materials: FeCo Alloys and Composites. *IEEE Transactions on Magnetics*, **36**, 3388-3393. <https://doi.org/10.1109/20.908809>
- [7] Fiebig, M. (2005) Revival of the Magnetoelectric Effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**, R123-R152. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01>
- [8] Nan, C.W., Bichurin, M.I., Dong, S.X., *et al.* (2008) Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions. *Journal of Applied Physics*, **103**, Article ID: 031101. <https://doi.org/10.1063/1.2836410>
- [9] Ryu, J., Priya, S., Uchio, K., *et al.* (2002) Magnetoelectric Effect in Composites of Magnetostrictive and Piezoelectric Materials. *Journal of Electroceramics*, **8**, 107-119. <https://doi.org/10.1023/A:1020599728432>
- [10] 段星. 多铁性材料的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2009, 45(3): 7-9+15.
- [11] 石敏, 白阳, 祝友海, 等. 磁电复合薄膜材料的理论和实验研究进展[J]. 材料导报: 综述篇, 2013, 27(5): 135-138.
- [12] Jia, Y.M., Or, S.W., Lai, H., *et al.* (2006) Converse Magnetoelectric Effect in Laminated Composites of PMN-PT Single Crystal and Terfenol-D Alloy. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 242902. <https://doi.org/10.1063/1.2212054>
- [13] Lin, Y.H., Cai, N., Zhai, J.Y., *et al.* (2005) Giant Magnetoelectric Effect in Multiferroic Laminated Composites. *Physical Review B*, **72**, Article ID: 012405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.012405>
- [14] Chen, S.Y., Ye, Q.Y., Miao, W., *et al.* (2010) Direct and Converse Magnetoelectric Effects in Ni₄₃Mn₄₁Co₅Sn₁₁/Pb (Zr, Ti) O₃ Laminate. *Journal of Applied Physics*, **107**, Article ID: 09D901. <https://doi.org/10.1063/1.3360348>
- [15] 石敏, 于桂洋, 周国庆, 等. 磁电复合材料的研究现状及发展趋势[J]. 金属功能材料, 2010, 17(6): 88-92.
- [16] 许育东, 伍光, 苏海林, 等. 纳米尺度的磁电复合薄膜[J]. 材料导报, 2010, 24(z2): 54-57.
- [17] 叶井红, 杨成韬, 王磊. 磁电复合材料的制备及研究进展[J]. 材料导报: 综述篇, 2009, 23(3): 98-101.