

文章编号:1000-5641(2013)01-0115-06

外镀铜层玻璃包裹丝的巨磁阻抗效应

王蕊丽^{1,2}, 阮建中², 孔祥洪¹, 杨渭¹, 王江涛³, 赵振杰²

(1. 上海海洋大学 物理实验室, 上海 201306;

2. 华东师范大学 物理系 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200062;

3. 华东师范大学 软件学院, 上海 200062)

摘要: 首先利用高频感应加热熔融拉丝法制备了 $\text{Fe}_{73.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{2.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$ 玻璃包裹非晶丝; 然后在氮气保护下 $480\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 之间退火 0.5 h; 最后利用化学镀方法在 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的玻璃包裹丝上沉积了一层铜, 构成复合结构丝. 利用扫描电镜测量了材料的几何尺寸, 研究了玻璃包裹丝退火前后及复合结构丝的巨磁阻抗效应. 结果表明, 材料的软磁特性改善提高了材料的磁阻抗比, 铜层与磁性层之间的电磁相互作用也影响磁阻抗比.

关键词: 巨磁阻抗效应; 化学镀; 趋肤效应; 软磁特性

中图分类号: O482.5 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1000-5641.2013.01.014

Giant magneto-impedance on glass-coated microwires with copper layer

WANG Rui-li^{1,2}, RUAN Jian-zhong², KONG Xiang-hong¹,
YANG Wei¹, WANG Jiang-tao³, ZHAO Zhen-jie²

(1. Teaching Foundation Department of Physics, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Department of Physics, Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

3. Software Engineering Insititute, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The amorphous wires of nominal compositions $\text{Fe}_{73.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{V}_{2.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$ were prepared by glass-coating melt-spinning method. Then, the wires were annealed at $480\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min in nitrogen atmosphere. The composite wires with copper layer using electroless deposition were produced, a thin layer of copper deposited onto the microwires annealed at $570\text{ }^\circ\text{C}$. The morphology of composite microwires was observed using SEM. The giant magnetoimpedance effect on the samples was investigated. The results show that soft magnetic properties of the specimen can improve its MI ratio. The electromagnetic interactions between the ferromagnetic core and the copper layer can also affect MI ratio.

收稿日期:2012-02

基金项目:上海市科委项目(10520706300);大学物理创新实验(B-8606-10-0001-14);大学物理基础实验室建设(B-5109-11-0007)

第一作者:王蕊丽,女,硕士,讲师,主要从事磁性材料的研究. E-mail:rlwang@shou.edu.cn.

通信作者:王江涛,男,硕士,研究员,研究方向为嵌入式系统. E-mail:jtwang@sei.ecnu.edu.cn.

通信作者:赵振杰,男,博士,教授,博士生导师,研究方向为磁性材料. E-mail:zjzhao@phy.ecnu.edu.cn.

Key words: giant magneto-impedance effect; electroless deposition; skin effect; soft magnetic properties

0 引 言

巨磁阻抗效应(GMI)是指磁性材料交流阻抗(Z)在外加磁场会发生显著变化的现象. 其反映了软磁合金材料磁导率随外磁场的灵敏变化. GMI 效应发现于 20 世纪 90 年代,最早是由日本名古屋大学 Mohri 教授课题组于 1992 年在 CoFeSiB 非晶材料中报道的^[1];而后人们陆续在不同低磁致伸缩系数 λ_s 、低各向异性常数 K 的软磁材料中发现了 GMI 效应^[2-3]. 巨磁阻抗效应可用经典趋肤效应理论来解释:在某一频率(f)下,阻抗是趋肤深度(δ)的函数,用公式表示为 $\delta = (2\pi\sigma f\mu)^{-\frac{1}{2}}$, σ 和 μ 分别是材料的电导率和动态横向/环向磁导率. 当 σ, f, μ 的值足够大时, δ 小于细丝的半径,外磁场的作用改变磁导率的大小,而引起磁阻抗的变化^[4]. 由于 GMI 效应具有灵敏度高、温度稳定性好、器件可小型化、低功耗、磁滞小等优点,在磁记录和微型高灵敏度磁传感器等领域具有极大的应用价值^[5]. 观察较大 GMI 效应的基本前提条件是材料的软磁性能好,其磁化过程主要由畴壁移动和磁矩转动决定. 研究表明,只有当材料的磁致伸缩系数趋近于 0, GMI 效应才显著^[6]. 一般来说,性能优越的软磁材料往往具有好的巨磁阻抗效应. 已经有很多关于三明治结构材料的巨磁阻抗效应的报道,发现芯层为高电导率的材料和外层为高磁导率的材料构成复合材料在低频下就可以观察到较大的磁阻抗效应;而将高电导率的材料置于铁磁层外面的报道尚不多见. Morikawa 等人在铁磁层与导电层之间加入绝缘层 SiO_2 后发现巨磁阻抗效应有更大的提高,在 CoSiB/Cu/SiO₂/Cu/SiO₂/CoSiB 五层膜中,发现在 20 MHz 时磁阻抗比高达 700%^[7],然而绝缘层添加不当反而会引磁阻抗比下降^[8]. 在复合丝中,无论是铁磁层外沉积导电层还是导电层外沉积铁磁层,均发现在相对低的频率下磁阻抗比就可以达到最大^[9,10]. 复合丝的制备方法有磁控溅射、电镀、化学镀、改进的冷拉技术法^[11-13]. 本文研究了玻璃包裹丝退火前后,复合结构丝化学镀铜前后的磁性和巨磁阻抗效应. 结果表明,退火可以改善材料的软磁特性,进而提高材料的磁阻抗比,铜层与磁性层之间的电磁相互作用也影响磁阻抗比.

1 实 验

首先采用高频感应加热熔融拉丝法制备玻璃包裹合金非晶丝,材料成份为 $\text{Fe}_{73.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{2.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$,非晶丝在氮气保护下 480~650 °C 之间退火 0.5 h,然后采用化学镀方法在丝的玻璃外层沉积一层铜. 非晶丝和复合丝的几何尺寸由扫描电镜测定,非晶丝的直径约 7 μm ,玻璃壁厚约 1 μm ,铜层厚度为 1.5 μm . 通过磁感应法测量了玻璃包裹细丝的动态磁滞回线,样品的磁阻抗曲线在 HP4294A 型阻抗分析仪上测得,交变电流通过细丝的长轴方向, $I = 5 \text{ mA}$,频率在 1 MHz 到 110 MHz,外磁场由 Hemboltz 线圈提供,它产生的磁场方向平行于线圈的轴向,并与地磁场方向垂直,以减小地磁场的影响. 巨磁阻抗比定义为:

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{Z(H) - Z(H_{\max})}{Z(H_{\max})} \times 100\%. \quad (1)$$

式中 $Z(H)$ 和 $Z(H_{\max})$ 分别为任意外加磁场下和最大外加磁场下的阻抗值.

2 结果与讨论

图 1 显示的是通过磁感应法测得的玻璃包裹细丝退火后的动态磁滞回线. 从图中可以看到,随着退火温度的升高,细丝的矫顽力减小,软磁性能不断提高,在 570 °C 达到最大,继续升高温度,细丝的矫顽力开始迅速增大;软磁性能明显减弱. 这是因为 480 °C 以上温度退火,材料内部会长出 FeSi 纳米晶,由于晶粒和非晶相之间的磁交换耦合相互作用,材料的有效磁各向异性明显减小,同时降低了材料的磁致伸缩系数,提高了材料软磁性能^[14]. 这是由于包含有较多 Si 的晶粒的 $\lambda_s^{\text{晶粒}} \approx -5 \times 10^{-6} < 0$,而非晶相的 $\lambda_s^{\text{非晶}} \approx 20 \times 10^{-6} > 0$,平均值 $\bar{\lambda}_s = \alpha \lambda_s^{\text{晶粒}} + (1 - \alpha) \lambda_s^{\text{非晶}}$,式中 α 为晶粒体积分数比, α 随退火温度升高而增加,进而 $\bar{\lambda}_s$ 减小. 当晶粒的体积分数约占 60%~70% 时磁致伸缩系数近为 0,但随着温度继续升高,晶粒长大并伴随有 FeB 硬磁相的出现,因此软磁性能下降.

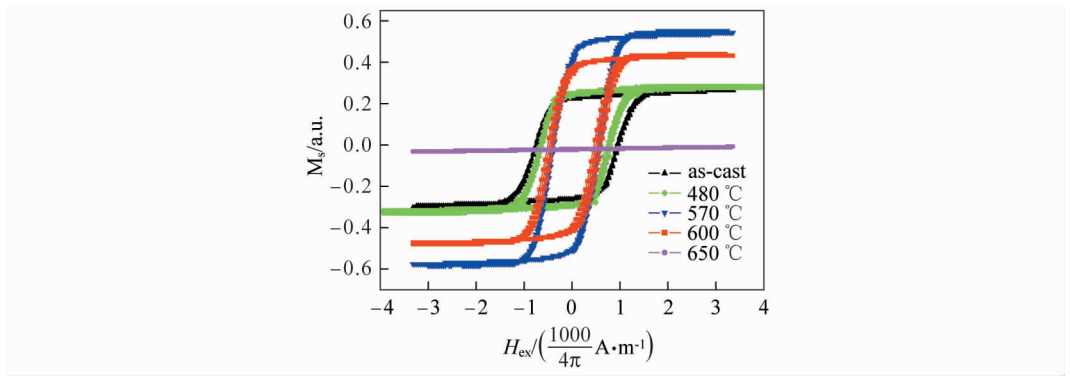


图 1 Fe_{73.5}Cu_{1.0}Nb_{1.5}V_{2.0}Si_{13.5}B_{9.0} 玻璃包裹细丝不同温度退火后的动态磁滞回线

Fig. 1 Hysteresis loops of microwires annealed at different temperatures

图 2 显示的是不同测试频率下玻璃包裹铁基丝制备态的磁阻抗曲线,磁阻抗比在 70 MHz 时达到最大 19%. 图 3 显示的是玻璃包裹丝在 570 °C 退火后的磁阻抗曲线,同样在 70 MHz,磁阻抗比最大值达到 114%. 样品在 570 °C 退火后显示了较大的巨磁阻抗效应. 正是如上分析,适当温度退火后的样品具有优异软磁特性,因而可观察到最大的磁阻抗效应^[15].

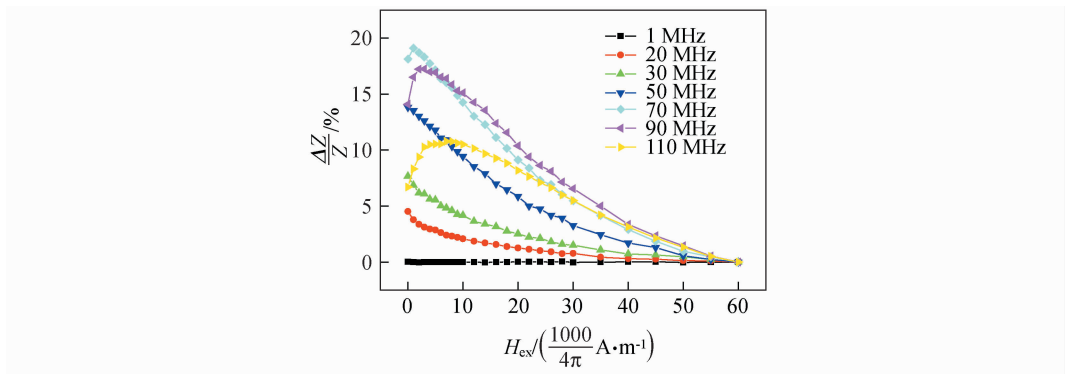


图 2 玻璃包裹非晶丝不同频率下磁阻抗变化曲线

Fig. 2 Field dependence of the GMI ratio for as-drawn amorphous microwires.

从图 2 和图 3 可以看出磁阻抗随频率变化的一般规律:在低频下磁阻抗曲线显示单调下降的趋势,而在高频下则先增加后减小,有峰值出现.这说明低频下环向动态磁化主要由畴壁移动决定,随着频率的增加,畴壁移动逐渐被抑制,磁矩转动占支配地位^[16].由于轴向直流磁场对环向各向异性场的补偿效应,因此在外加直流磁场 H_{ex} 达到各向异性场 H_K 时,磁阻抗达到最大.随频率进一步增加,涡流损耗开始增大,磁导率反而下降,磁阻抗也减小.

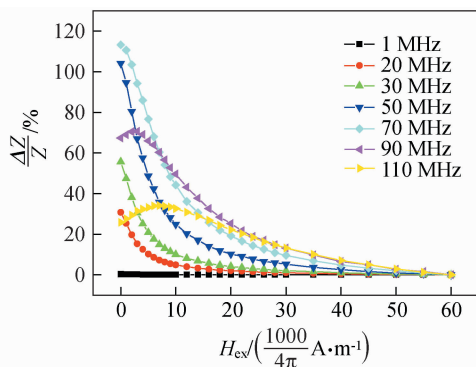


图 3 570 °C 退火样品在不同频率下磁阻抗变化曲线

Fig. 3 Field spectral curves of GMI ratio for microwires annealed at 570 °C

玻璃包裹丝在 570 °C 退火后化学镀铜,镀层的表面形貌采用扫描电子显微镜观察,如图 4 所示.图 5 显示的是玻璃包裹丝 570 °C 退火镀铜前后样品在不同频率下磁阻抗曲线,从图 5 中可知,巨磁阻抗比随频率的变化是不同的.当频率低于 80 MHz 时,复合结构丝的磁阻抗比镀铜前大,在频率高于 80 MHz 时,情况正相反.这种结果说明,尽管测量电流仅仅流过铁磁芯层,频率较低时铜层会受到铁磁芯层的电磁感应作用产生涡流,反过来,涡流的反作用会使得铁磁芯的趋肤深度有所变化,这就降低了磁阻抗变化的起始频率 f_0 . f_0 是指趋肤深度与样品铁磁芯尺度相同引起磁阻抗变化显著所对应的频率, f_0 可以用下式近似估计:

$$f_0 \propto \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\rho}{r^2 \mu_\Phi}, \quad (2)$$

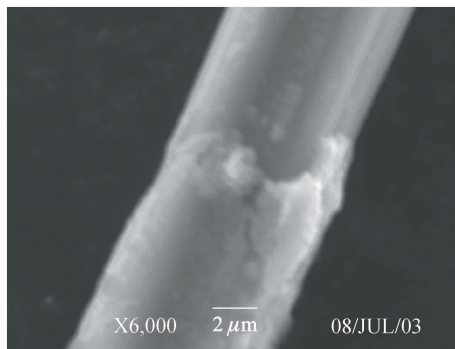


图 4 沉积铜层复合丝的扫描电镜图

Fig. 4 SEM picture for the composited microwires with copper layer

其中 r 是铁磁芯层的半径, ρ 是电阻率, μ_Φ 是环向磁导率.铜层对 f_0 的影响就是通过影响

μ_ϕ 实现的. 随着频率的增加,当 $f > 80$ MHz 时,涡流会急剧增大,使磁导率急剧下降,磁化受到严重阻尼,因此磁阻抗变化减小.

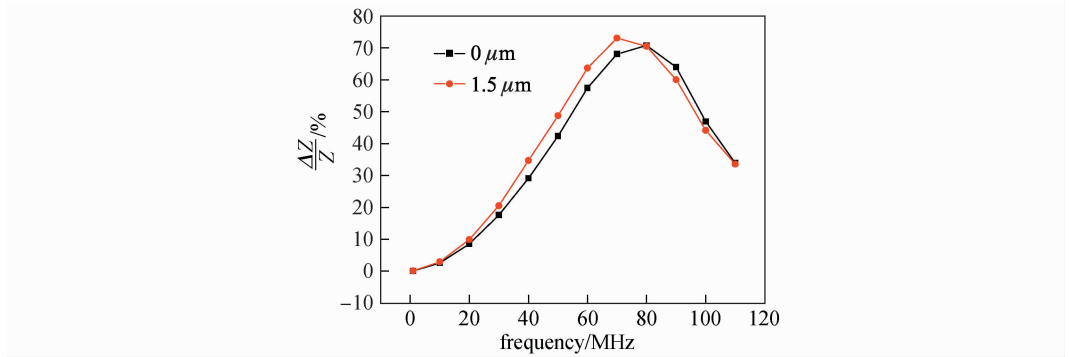


图 5 镀铜前后在不同频率下磁阻抗变化曲线

Fig. 5 Frequency dependence of the GMI ratio for the composite microwires of with and without copper layer

材料的阻抗可以表达为 $Z = R + iX$, 其中 R 和 X 分别代表阻抗的实部和虚部. 图 6 显示了频率 50 MHz 时,复合结构丝的 Z 和 R 、 X 随磁场变化的曲线. 由于阻抗效应变化量为:

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{\sqrt{(R + \Delta R)^2 + (X + \Delta X)^2} - \sqrt{(R + X)^2}}{\sqrt{(R + X)^2}}, \quad (3)$$

其中 ΔR 和 ΔX 表示外场下阻抗实部和虚部的变化值,从式(3)中可以看出,磁阻抗大小不仅取决于 $\Delta R/R$ 、 $\Delta X/X$, 还和 R 与 X 的比值有关. 从图 6 可知,该样品磁电阻变化对磁阻抗变化起决定作用.

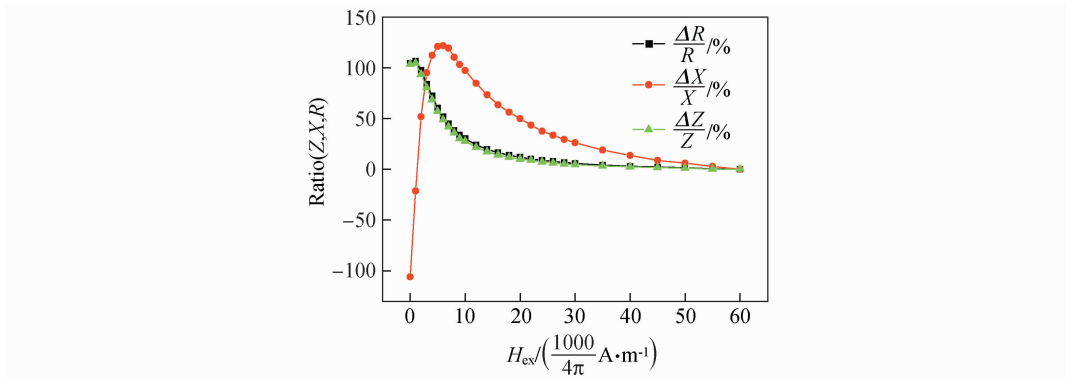


图 6 铜层厚为 1.5 μm 样品的 Z 、 R 、 X 的变化曲线

Fig. 6 External magnetic field dependence of Z 、 R 、 X for nanocrystalline microwire with copper coating 1.5 μm thickness

3 结 论

(1) 退火可以提高材料的软磁性能,但随着温度继续升高,晶粒长大并伴随有 FeB 硬磁

相的出现,因此软磁性能下降.

(2) 材料软磁特性的改善有助于提高材料的磁阻抗比,铜层与磁性层之间的电磁相互作用也影响磁阻抗比.

(3) 磁阻抗大小不仅取决于 $\Delta R/R, \Delta X/X$, 还和 R 与 X 的比值有关. 材料的磁电阻变化对此类材料的磁阻抗变化起决定作用.

[参 考 文 献]

- [1] MOHRI K, KOHZAWA T, KAWASHIMA K, et al. Magneto-inductive effect (MI effect) in amorphous wires [J]. IEEE Trans Magn, 1992, 28: 3150-3152.
- [2] KAWASHIMA K, KOHZAWA T, YOSHIDA H, et al. Magneto-inductive effect in tension-annealed amorphous wires and MI sensors[J]. IEEE Trans Magn, 1993, 29: 3168-3170.
- [3] CHIRIAC H, OVARI T A, MARINESCU C. Comparative study of the giant magneto-impedance effect in CoFeSiB glass-covered and cold-drawn amorphous wires[J]. IEEE Trans Magn, 1997, 33: 3352- 3354.
- [4] VAZQUEZ M. Soft magnetic wires[J]. Physics B, 2001, 299: 302-313.
- [5] NAKAI T, ABE H, YABUKAMI S, et al. Impedance property of thin film GMI sensor with controlled inclined angle of stripe magnetic domain[J]. J Magn Magn Mater, 2005, 290-291: 1355-1358.
- [6] VAZQUEZ M, ZHUKOV A, ARAGONESSES P, et al. Magneto-impedance in glass-coated CoMnSiB amorphous microwires[J]. IEEE Trans Magn, 1998, 34: 724-728.
- [7] MORIKAWA T, NISHIBE Y, YAMADERA H, et al. Enhancement of giant magneto-impedance in layered film by insulator separation[J]. IEEE Trans Magn, 1996, 32: 4965-4967.
- [8] DE COS D, PANINA L V, FRY N, et al. Magnetoimpedance in narrow NiFe/Au/NiFe multilayer film systems [J]. IEEE Trans Magn, 2005, 41: 3697-3699.
- [9] KOMATSU K, MASUDA S, TAKEMURA Y, et al. A novel behaviour of dynamic magnetization process in gold-plated CoFeSiB amorphous wires[J]. IEEE Trans Magn, 1997, 33: 3361-3367.
- [10] VELLEUER J, MUNOZ A G, YAKABCHUK H, et al. Giant magneto impedance in electroplated NiFeMo/Cu microwires[J]. J Magn Magn Mater, 2007, 311: 651-657.
- [11] WANG R L, ZHAO Z J, LIU L P, et al. Giant magneto-impedance effect on nanocrystalline microwires with conductive layer deposit[J]. J Magn Magn Mater, 2005, 328: 55-59.
- [12] MISHRA A C, SAHOO T, SRINIVAS V, et al, Investigation of magnetoimpedance effect on electrodeposited NiFe/Cu wire using inductance spectroscopy[J]. Physica B, 2011, 406: 645-651.
- [13] 王蕊丽,赵振杰,等. 复合丝巨磁阻抗效应的研究[J]. 功能材料,2007, 38(10): 1594-1596.
- [14] 杨燮龙,杨介信,陈国,等. Fe 基软磁纳米微晶磁致电阻抗效应的研究[J]. 科学通报,1997,42:257-258.
- [15] KAWANABE T, HASEGAWA K, ONO S. Cr migration in CoNiTa/Cr films by annealing[J]. IEEE Trans Magn, 1990, 26(1): 42-44.
- [16] PANINA L V, MOHRI K, UCHIYAMA T, et al. Giant magneto-impedance in Co-rich amorphous wires and films[J]. IEEE Trans Magn, 1995, 31: 1249-1253.