

FeCoB-SiO₂ 磁性纳米颗粒膜的微波电磁特性*

邓联文 江建军 冯则坤 张秀成 何华辉

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2003 年 12 月 6 日收到 2004 年 7 月 1 日收到修改稿)

采用交替沉积磁控溅射工艺制备了超薄多层的 FeCoB-SiO₂ 磁性纳米颗粒膜. 利用 x 射线衍射仪、扫描探针显微镜、透射电子显微镜分析了薄膜的微结构和形貌特征. 采用振动样品磁强计、四探针法、微波矢量分析仪及谐振腔法测量薄膜试样的磁电性能和微波复磁导率. 重点对 SiO₂ 介质相含量、薄膜微结构对电磁性能产生重要影响的机理做了分析和探讨. 结果表明 这类 FeCoB-SiO₂ 磁性纳米颗粒膜具有良好的软磁性能和高频电磁性能. 2 GHz 时的磁导率 μ' 高于 70, 可以应用于高频微磁器件或微波吸收材料的设计.

关键词: 磁性纳米颗粒膜, 高频特性, 复磁导率, 磁控溅射

PACC: 7570, 7340R, 7530C

1. 引 言

随着通信技术的飞速发展, 对能在 GHz 高频段应用的微磁器件提出越来越迫切的需求. 以高频电感器为代表的微磁器件在技术革新上的主要难题在于缺乏高频下仍能保持良好性能的磁性材料. 另外, 通信技术的发展也带来越来越严重的电磁污染, 对电磁波吸收材料提出了更高要求, 传统的磁性吸波材料由于材料局限性已难以满足应用要求. 因此, 研究在微波高频下具有高磁导率、超低磁损耗或高磁损耗的材料都具有重要意义. GHz 微波频率下对磁性材料性能的基本要求是: 高饱和磁化强度 M_s 、合适的各向异性场 H_k 和高电阻率 ρ , 这样可以减小涡流损耗, 提高材料的自然共振频率(SRF) 获得用传统的金属磁性材料和铁氧体材料难以兼顾的电磁性能.

如果磁性纳米颗粒薄膜材料是纳米尺寸的磁性颗粒被非晶态绝缘介质相有效地隔离和包覆而形成的复合结构, 则该纳米复合结构中纳米尺寸晶粒的表面积很大, 能增强颗粒间的交换相互作用, 也能抑制各单个晶粒磁晶各向异性的出现, 更有利于自发转动磁化的进行, 使纳米薄膜获得好的软磁性能. 由于绝缘介质相的包覆可以产生比金属材料高得多的 ρ 值, 这使磁性纳米颗粒薄膜为获得 GHz 频段的高

性能材料提供了很大可能性.

由不同金属颗粒和不同介质材料组成不同类型的纳米颗粒膜, 具有明显不同特点的电磁性能和高频性能, 有关文献^[1-5]已做过报道. Fe 基纳米颗粒膜一般具有高的 M_s , 但 H_k 一般较小, 饱和磁致伸缩系数 λ_s 却较大, SRF 相对较低, 不符合在 GHz 高频下对材料性能的要求. Co 基纳米颗粒膜则由于 M_s 较低, 磁导率也相对较低, 但在磁场诱导下容易获得强的面内单轴磁各向异性, SRF 可以到微波段. 因此, 与 Fe 基纳米颗粒膜相比 Co 基纳米颗粒膜在微波频率下的磁性能反而更有优势. 我们的主要研究目标是开发高于 1 GHz 的微波频段仍具有优良电磁性能的磁性薄膜, 故选用 CoFe 基磁性合金材料, 旨在综合 Co 基和 Fe 基薄膜材料的性能优势. 选用 FeCoB-SiO₂ 纳米颗粒膜体系, 采用双靶交替沉积超薄多层结构的成膜工艺, 便于控制磁性颗粒的大小和非晶介质包覆层的厚度和含量^[6].

2. 实验方法

薄膜制备采用 SPF-430H 磁控溅射系统, 使用 Fe₄₀Co₄₀B₂₀ 合金靶和 SiO₂ 介质靶(尺寸: 直径为 100 mm, 厚度为 5 mm). 基片采用普通载玻片或聚酯片, 沉积过程中基片通过支撑架由循环水冷却, 本底真

* 国家自然科学基金(批准号: 50371029)资助的课题.

空优于 2×10^{-5} Pa, 溅射气体为 Ar, 其气压为 0.3 Pa 靶基距离为 90 mm, 射频溅射功率为 150—250 W. 通过调整溅射功率控制沉积速率, FeCoB 的沉积速率约 5 nm/min, SiO₂ 沉积速率约 1 nm/min. 因此, 通过控制靶的溅射时间可以控制各单层的沉积厚度, 交替地沉积 FeCoB 合金和 SiO₂, 各单层厚度为: FeCoB 层为 2 nm 左右, SiO₂ 层为 1 nm 左右, 薄膜总厚度为 200—1000 nm.

薄膜的微结构分析采用 D/Max-3B 型 x 射线衍射 (XRD) 仪, 测试条件为: 工作电压 30 kV, 工作电流 30 mA. 薄膜的形貌和相分布采用 SPA-400 型扫描探针显微镜 (SPM) 和 Hitachi H600-II 型透射电子显微镜 (TEM) 观察分析.

薄膜典型磁参数 (M_s 、矫顽力 H_c 等) 的测量使用振动样品磁强计 (VSM) 测试系统测得静态磁滞回线而获得, 薄膜的电阻率 ρ 测量则采用四探针方法. 薄膜微波电磁参量测量采用谐振腔法在 HP8722ES 矢量网络分析仪测量系统中进行.

3. 分析与讨论

图 1 是一典型 FeCoB-SiO₂ 颗粒膜的 XRD 谱. 从图 1 可以看出, 没有出现明显的晶相衍射尖峰, 而是明显非晶态特征的漫散峰, 说明 FeCoB-SiO₂ 复合颗粒膜结构中 CoFe 磁性颗粒和 SiO₂ 介质相都呈非晶态.

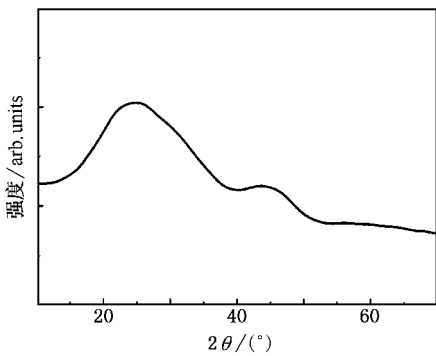


图 1 厚度 500 nm 的 Fe₄₀Co₄₀B₂₀(2 nm)-SiO₂(1 nm) 颗粒膜的 XRD 谱

图 2 是 FeCoB-SiO₂ 多层复合颗粒膜的 SXRD 谱. 从图 2 未见出现具有明显调制周期特征的卫星峰, 说明这些由超薄多层交替复合形成的磁性纳米颗粒膜没有明显的周期结构和层间界面, 薄膜整体上是连续的颗粒膜复合结构, 即薄膜是由非晶态的 FeCoB 颗粒被 SiO₂ 非晶介质相隔离和包覆而形成的

纳米复合结构.

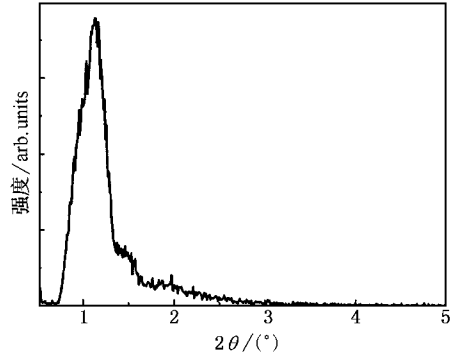
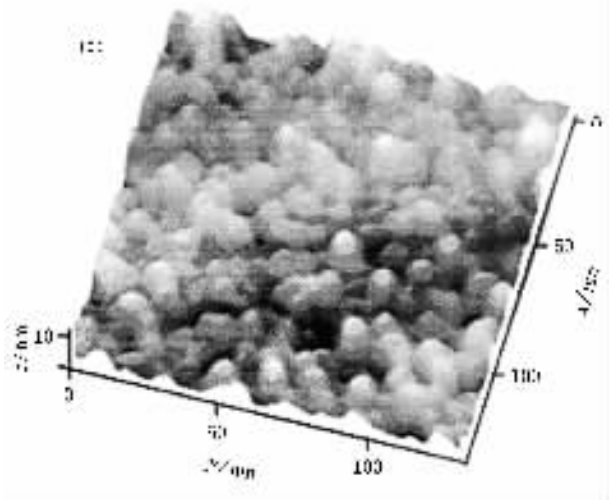
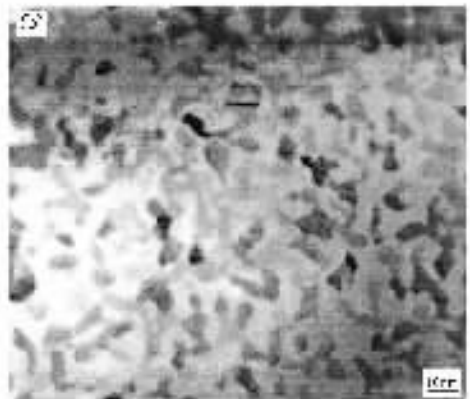


图 2 Fe₄₀Co₄₀B₂₀(2 nm)-SiO₂(1 nm) 颗粒膜的 SXRD 谱

图 3 (a) (b) 分别是 FeCoB-SiO₂ 磁性颗粒膜 SPM 的三维形貌照片和 TEM 的明场像. 从图 3 可以看



(a)



(b)

图 3 Fe₄₀Co₄₀B₂₀(2 nm)-SiO₂(1 nm) 颗粒膜形貌像 (a) 为 SPM 形貌像 (b) 为 TEM 明场像

出,由纳米级颗粒组成的薄膜形貌比较均匀,颗粒大小较均一,且颗粒尺寸大约在 10 nm,包覆在磁性颗粒周围的 SiO₂ 介质相很薄(约几纳米).网状分布的介质相可以产生很多钉扎位点(pinning sites),在薄膜生长过程中它们可以有效抑制金属颗粒长大,使磁性合金颗粒均匀细化^[7].这些特征正是磁性纳米颗粒膜具有良好软磁性能的基础.非晶态的磁性颗粒没有磁晶各向异性,但交替沉积的薄膜生长过程使 Co,Fe 有可能少量地存在于网络状的绝缘边界相中.绝缘边界相因含少量磁性原子而呈弱磁性,从而使被网状绝缘相隔离的铁磁纳米颗粒间呈较强的磁耦合状态,由于磁涟波效应(magnetic ripple effect)^[8]使颗粒膜具有好的软磁性能^[9].

图 4 是 Fe₄₀Co₄₀B₂₀(2 nm)-SiO₂(1 nm)颗粒膜(总厚度 500 nm)由 VSM 测得的静态磁滞回线,从中可得 $M_s = 8.6 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$,矫顽力 $H_c = 334.3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$.另外,还测量了同一样品在薄膜平面内其他多个方向的磁滞回线,发现差异不明显,表明膜面内的宏观磁各向异性不显著.除薄膜固有的形状各向异性外,磁性纳米颗粒膜的等效磁各向异性还可能来源于薄膜沉积中溅射原子的斜入射^[10].斜入射的溅射原子可能出现某些方向上的择优生长而产生局部磁各向异性,使颗粒膜中超细磁颗粒间产生各向异性磁交换作用.我们制备的薄膜中该现象不明显.另外,如果在沉积时沿膜面方向加直流磁场或是进行后续的温度热处理都可以在膜面内诱导产生单轴磁各向异性^[11],便于调整 H_k 的大小,从而可调控薄膜的 SRF.

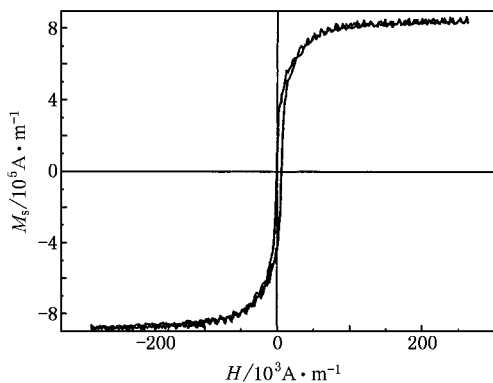


图 4 Fe₄₀Co₄₀B₂₀(2 nm)-SiO₂(1 nm)颗粒膜的磁滞回线

图 5 是固定 FeCoB 单层厚度为 2 nm,改变 SiO₂ 单层的厚度,亦即改变颗粒膜复合结构中介质 SiO₂ 的体积比含量时,磁性纳米颗粒膜的 M_s 和 ρ 随

SiO₂ 单层设计厚度 t 的变化.由图 5 可见, M_s 基本上是随 t (即非磁介质相 SiO₂ 含量)的增加而单调下降. ρ 则是在 t 小于 1.1 nm(颗粒膜中 SiO₂ 的体积含量约 30%)时,随 SiO₂ 的增加几乎呈线性增大,而当 t 大于 1.1 nm 时, ρ 大致呈指数增大.这是由磁性纳米颗粒膜中可能存在的导电机制决定的,当金属粒子的体积分数较高时,成为介质相镶嵌在金属相中的结构,电传导由金属产生,电阻率低.而当介质相体积分数较高时,则成为金属相镶嵌在介质相中的结构,此时金属粒子完全孤立,不能产生金属传导,传导由粒子间的电子隧穿效应产生.当金属相和介质相处于上述二种情况之间的临界状态,即逾渗阈值(percolation threshold)附近时,则两种电传导机制共同起作用^[12].我们实验中的 FeCoB-SiO₂ 纳米颗粒膜当 SiO₂ 的体积含量为 30% 时,正处在逾渗阈值附近.

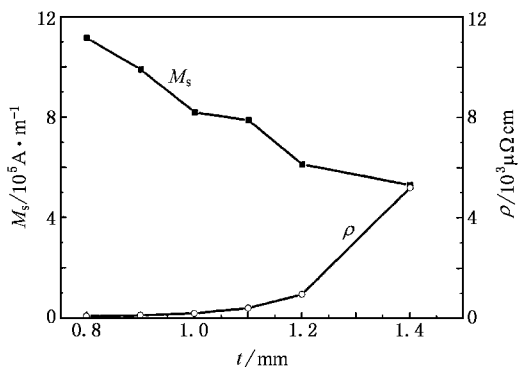


图 5 FeCoB-SiO₂ 纳米颗粒膜的 M_s 和 ρ 随 SiO₂ 单层厚度的变化

图 6 是 FeCoB-SiO₂ 纳米颗粒膜试样在 2 GHz 处的复磁导率(实部、虚部)随 t 的变化.可见磁导率 μ' 和磁损耗 μ'' 随薄膜中 SiO₂ 含量的变化不是单调变化,而呈现一定起伏性,但总体上当 SiO₂ 含量较高时,呈单调下降趋势.在 SiO₂ 含量为 26% 左右(对应 t 为 1 nm)时,磁导率和磁损耗都有较大值($\mu' = 71$, $\mu'' = 34$).这主要是因为既具有较高的 M_s ,又有较高的 ρ (大于 300 $\mu\Omega\text{cm}$),可以有效抑制涡流损耗.另外,磁性颗粒大小约 10 nm, SiO₂ 介质相厚度为几纳米,较大的纳米颗粒表面积增强了磁性颗粒间的交换相互作用效应,使自发转动磁化容易进行,从而薄膜具有好的软磁性能和较高的磁导率.在高于 2 GHz 附近出现自然共振,因此磁损耗也较大.

图 7 是用谐振腔法测得的 2 A, 10 GHz 频率处的磁导率和磁损耗数据拟合得到的 FeCoB-SiO₂ 纳米

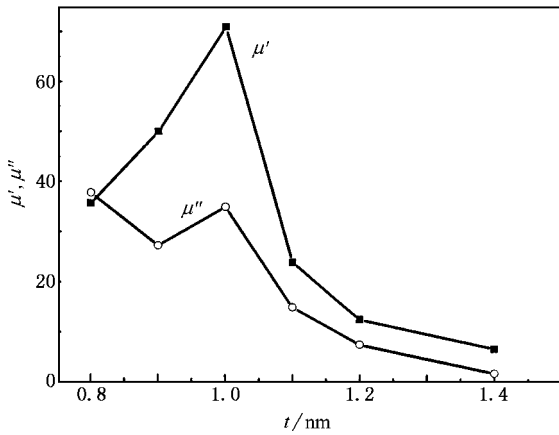


图6 2 GHz处 FeCoB-SiO₂ 纳米颗粒膜的复磁导率随 SiO₂ 单层厚度的变化

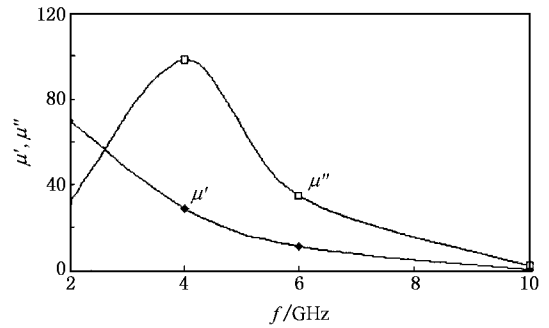


图7 FeCoB-SiO₂ 纳米颗粒膜的复磁导率频谱

颗粒膜的高频磁谱,薄膜的总厚度 1500 nm(为保证测量灵敏度而增大薄膜厚度),交替沉积时 FeCoB 层设计为 2.1 nm SiO₂ 层为 1 nm.由图 7 可见,该薄膜试样的共振峰在 4 GHz 处,在 2 GHz 处的磁导率和磁损耗分别大于 70 和 30,表明该材料可用作该频段的吸波材料.上述结果也说明,通过对等效各向异性场和自然共振频率的调控,这类薄膜材料在高于 1 GHz 的频带内既具有高磁导率和高电阻率,同时也可具有低的磁损耗,适合用做高频微磁器件中的软磁薄膜材料.

4. 结 论

采用交替沉积超薄多层膜工艺,利用在非连续的岛状绝缘介质层上生长合金层可以形成纳米颗粒膜结构.与介质含量和工艺条件密切相关的薄膜微结构对磁性纳米薄膜的电磁性能影响显著.FeCoB-SiO₂ 磁性纳米颗粒膜在适当的 SiO₂ 介质相含量(30%的体积比含量)和磁性颗粒尺寸(10 nm)时,具有良好的高频电磁性能:在 2 GHz 处, $\mu' > 70$, $\mu'' > 30$,SRF 高于 2 GHz.这类 FeCoB-SiO₂ 磁性纳米颗粒膜可以应用在高于 1 GHz 的高频微磁器件或吸波材料的设计中.

- [1] Ohnuma S, Fujimori H, Mitani S *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 5130
- [2] Ohnuma S, Hono K, Abe E *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 5646
- [3] Ohnuma S, Kobayashi N, Masumoto T 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4574
- [4] Lou J X, Liu Y H, Huang B X *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 508 (in Chinese)[娄坚鑫、刘宜华、黄宝歆等 1998 物理学报 **47** 508]
- [5] Zhu T, Wang Y J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 763 (in Chinese)[朱涛、王荫君 1999 物理学报 **48** 763]
- [6] Takahashi H, Watanabe K, Hoshino K *et al* 2001 *IEEE Tran.*

Magn. **37** 1578

- [7] Ohnuma S, Fujimori H, Masumoto T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 946
- [8] Hoffmann H 1968 *IEEE Tran. Magn.* **4** 32
- [9] Fujimori H, Mitani S, Ikeda T 1994 *IEEE Tran. Magn.* **30** 4779
- [10] Li W D, Kitakami O, Shimada Y *et al* 1998 *J. Magn. Soc. Jpn.* **22** 449
- [11] Fergen I, Seemann K, Weth A V D *et al* 2002 *J. Magn. Mater.* **242-245** 146
- [12] Xi L, Zhang Z Z, Chi J H 2000 *Chin. Sci. Bull.* **45** 2163 (in Chinese)[席力、张宗芝、池俊红 2000 科学通报 **45** 2163]

Microwave electromagnetic characteristics of FeCoB-SiO₂ nano-granular magnetic films *

Deng Lian-Wen Jiang Jian-Jun Feng Ze-Kun Zhang Xiu-Cheng He Hua-Hui

(Department of Electronic Science and Technology , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China)

(Received 6 December 2003 ; revised manuscript received 1 July 2004)

Abstract

FeCoB-SiO₂ nano-granular films were fabricated by alternately deposited multilayers using radio frequency magnetron sputtering. Microstructures and morphology were analyzed by x-ray diffraction , scanning probe microscope and transmission electron microscope. Magnetic parameters were measured by vibrating sample magnetometer. The electrical resistivity was measured by a direct current four-probe method , and the complex permeability was measured by microwave resonance cavity. The mechanism of the effect of microstructures and content of SiO₂ on electromagnetic characteristics was also discussed. Results show that these films have good performance at high frequencies. μ' can be larger than 70 at 2 GHz. Thus , the films may be applied to the micromagnetic devices or microwave absorbers in the GHz range.

Keywords : nano-granular magnetic film , high frequency characteristic , complex permeability , magnetron sputtering

PACC : 7570 , 7340R , 7530C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371029).