

CoFeB/MgO 不连续多层纳米软磁薄膜微波电磁特性*

马 强 江建军† 别少伟 杜 刚 冯则坤 何华辉

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2008 年 1 月 30 日收到, 2008 年 4 月 2 日收到修改稿)

采用直流/射频磁控溅射方法和不连续多层交替沉积工艺, 制备了 CoFeB/MgO 系列纳米不连续多层薄膜, 研究了微波频段下的电磁性能. 结果表明, 通过调整 CoFeB 合金相和 MgO 介质相的相对含量可有效调控薄膜的微结构和电磁性能, 且在 $\text{Co}_{64}\text{Fe}_{24}\text{B}_{12}(0.7\text{ nm})/\text{MgO}(0.4\text{ nm})_{10}$ 薄膜中获得了优良的微波软磁性能和高电阻率. 其饱和磁化强度 1.3 T, 矫轴矫顽力 130 A/m, 电阻率 $3.4\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, 且共振频率高达 2.1 GHz. 磁导率实部 μ' 和虚部 μ'' 在 1.59 GHz 处均高于 240, 并且在 0.9—2 GHz 宽频带范围同时大于 100. 该薄膜可用于微波吸收材料和电磁兼容的设计中.

关键词: 纳米磁性颗粒膜, 磁导率频谱, 电磁性能, 吸波材料

PACC: 7570, 7530G, 7540G, 7550B

1. 引 言

电子工业和通讯技术的迅速发展带来了严重的电磁干扰和污染, 对抗电磁干扰材料和吸波材料的研究提出了迫切的需求. 传统的磁性材料(如铁氧体)受 Snock 极限的约束, 在 GHz 微波频段内磁导率严重衰减, 不能满足性能要求^[1-3], 而磁性纳米颗粒膜由于它们独特的微观组织: 纳米尺度的铁磁金属颗粒弥散在绝缘的非晶态基体中, 因而具有高的电阻率和良好的软磁性, 且可以超越 Snock 极限, 故有望能满足微波频率下抗电磁干扰材料的要求.

应用于 GHz 频率的磁性薄膜必需具有高的饱和磁化强度 $4\pi M_s$, 适当的面内各向异性场 H_k , 高的电阻率 ρ , 分别用以增加磁导率, 调节自然共振频率 f_{FMR} , 减小涡流损耗和有助于阻抗匹配^[4-7].

为了获得具有高电阻率和磁性良好的纳米颗粒膜, 主要的困难在于优化铁磁相和绝缘相的体积百分含量, 调控薄膜的微观结构^[8]. 本文利用 CoFeB 磁性相和 MgO 绝缘相表面能的差异, 采用直流/射频磁控溅射方法和不连续多层交替沉积工艺, 制备了 CoFeB/MgO 纳米磁性膜. 当每次沉积时 CoFeB 层名义厚度低于某一临界值时, 薄膜由纳米尺度的金属颗粒弥散在绝缘基体中组成^[9]. 在制备的基础上, 测

量了薄膜的静态磁性、电阻率和微波特性, 研究了磁性相和绝缘相相对含量对薄膜电磁特性的影响, 有效地提高了薄膜的电阻率, 获得了在 GHz 宽频段高磁导率和高磁损耗的优越性能.

2. 实验方法

薄膜制备采用磁控溅射系统, 系统本底真空优于 $4 \times 10^{-5}\text{ Pa}$. 溅射时高纯 Ar 气的工作气压为 0.3 Pa. 靶材使用 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ 合金靶(尺寸: 直径 75 mm, 厚度 3 mm) 和 MgO 介质靶(尺寸: 直径 75 mm, 厚度 5 mm), 其纯度均在 99.99% 以上. 在 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ 合金靶表面均匀对称放置 12 片高纯度的 Co 片(尺寸: $1.5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) 组成复合靶, 通过 X 射线荧光光谱仪(XRF)测量所沉积的单层 CoFeB 薄膜成分, 确定不连续多层薄膜样品的磁性相成分为 $\text{Co}_{64}\text{Fe}_{24}\text{B}_{12}$. 基片采用厚度为 0.2 mm 的康宁玻璃盖玻片(7059 #). 沉积过程中基片通过支撑架由循环水冷却, 且在基片位置沿平行膜面方向施加有约 24 kA/m 的磁场以诱导面内单轴各向异性. 为了利用透射电子显微镜(TEM)对薄膜的微观组织进行分析, 在非晶态碳薄膜上也沉积了试样.

通过调整溅射功率以控制沉积速率, 再通过控制溅射时间可以控制每周期中 CoFeB 和 MgO 子单

* 国家自然科学基金(批准号: 50771047 和 50371029), 新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET20420702) 和湖北省杰出青年基金计划(批准号: 2005ABB002) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jiangj@mail.hust.edu.cn

层的沉积厚度.所有样品中,CoFeB 子单层和 MgO 子单层厚度小于 1 nm.根据薄膜的小岛生长模型,此厚度下的 CoFeB 和 MgO 子单层均为小岛状颗粒.又因为 CoFeB 和 MgO 小岛表面存在表面能差异,所以交替沉积 CoFeB 合金和 MgO 介质,可形成不连续多层的颗粒膜.所有薄膜样品均溅射了 40 个周期,故表示为 $[Co_{64}Fe_{24}B_{12}(x\text{ nm})MgO(y\text{ nm})]_{40}$,其中 x 和 y 分别为每周期中 CoFeB 和 MgO 子单层的厚度.本文中的所有样品均为沉积态,未经退火处理.

薄膜样品的晶体结构采用 Rigaku 公司的 RINT 2000 SERIES X 射线衍射仪测定,X 射线源采用 Cu 靶 $K\alpha$ 线.采用日本电子公司的 JEM-2010 型 TEM 观察分析样品薄膜的形貌和相分布.样品薄膜的室温静态磁性由美国 ADE 公司的 DMS MODEL4 HF 振动样品磁强计(VSM)测量,电阻率 ρ 采用传统的四探针方法进行测量.薄膜样品的微波磁导率测量则采用微带短路扫频测量技术^[10,11]在 HP8722ES 矢量网络分析仪自动测量系统中进行.

3. 结果与讨论

图 1 是 $MgO(0.5\text{ nm})/Co_{64}Fe_{24}B_{12}(0.8\text{ nm})/MgO(0.5\text{ nm})$ 三明治结构薄膜样品的 TEM 和选区衍射(SAD)的照片. $Co_{64}Fe_{24}B_{12}$ 是黑色部分,MgO 是白色部分.由于金属相相对绝缘体相具有高的表面张力,金属和绝缘体之间极少互溶.因此,根据薄膜生长的小岛模型,当金属层低于某一厚度,其形成小岛状,即纳米颗粒^[9].如图 1 所示,超薄的 $Co_{64}Fe_{24}B_{12}(0.8\text{ nm})/MgO(0.5\text{ nm})$ 双层是不连续的,形成颗粒结构,但金属颗粒并不是完全孤立隔开的,由于金属相的体积百分含量接近逾渗阈值,少部分金属颗粒彼此搭接.颗粒之间的氧化物层厚度减小至 4 nm 左右,磁性颗粒之间存在磁交换耦合^[12].另外,从 SAD 图样可以看出,磁性颗粒呈现非晶状,这也与 40 层结构样品的 XRD 结果一致,故本文中样品薄膜的磁晶各向异性为零,从而可期望薄膜样品具有良好的软磁性能.

图 2 为 $[Co_{64}Fe_{24}B_{12}(x\text{ nm})/MgO(0.4\text{ nm})]_{40}$ 薄膜电阻率 ρ 和饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 随 CoFeB 子单层厚度 x 的变化曲线.饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 随着 x 单调递增,这主要由于 CoFeB 磁性相含量增加,并且 CoFeB 相的增加也导致了磁性颗粒尺寸增大.另外,从图 2 也可看出,随着 CoFeB 子单层厚度 x 减小,尤

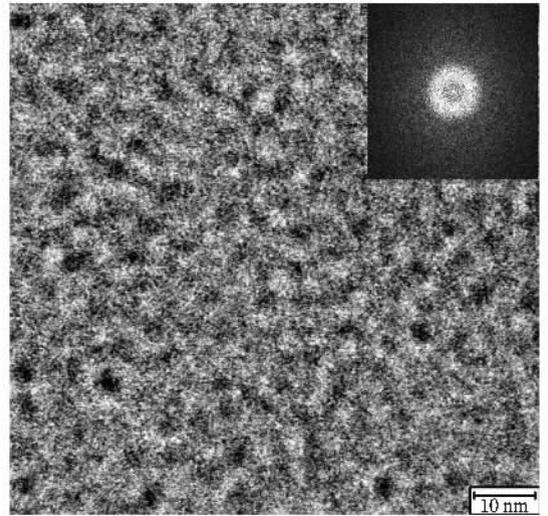


图 1 $MgO(0.5\text{ nm})/Co_{64}Fe_{24}B_{12}(0.8\text{ nm})/MgO(0.5\text{ nm})$ 三明治结构薄膜的 TEM 照片,插图为相应的选区衍射图样

其 $x < 0.7$ 时,薄膜电阻率呈幂指数增加,越来越多的金属颗粒被隔断,更多的磁性合金颗粒被 MgO 绝缘相包裹,磁性颗粒间的绝缘层厚度增加,导致金属传导电机理减弱,绝缘层之间的电子隧穿效应增强,从而使电阻率 ρ 大幅增加.而当 $x > 0.7$ 时,电阻率处于数百个 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,且变化相对较小.这意味着随着 x 的增加,金属层有由岛状向连续薄膜变化的趋势.因此该系列不连续多层薄膜存在一个合适的 CoFeB 厚度,使薄膜既具有良好的软磁性能,又具有相对较高的电阻率.

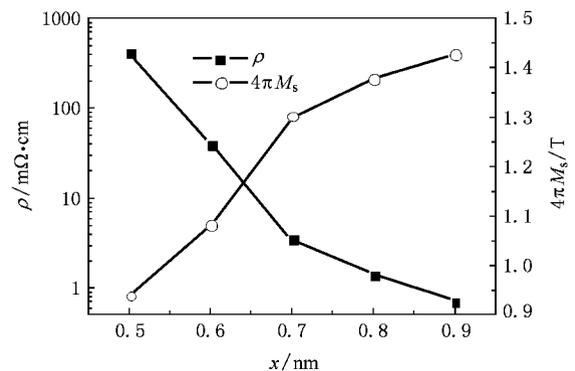


图 2 薄膜电阻率(ρ)和饱和磁化强度($4\pi M_s$)随 CoFeB 子单层厚度的变化曲线

图 3 为当 $x = 0.7$ 时 $[Co_{64}Fe_{24}B_{12}(x\text{ nm})/MgO(0.4\text{ nm})]_{40}$ 薄膜易轴和难轴的磁滞回线.薄膜的易轴方向和薄膜沉积时的外磁场方向平行.易轴矫顽力 H_{cc} 和难轴矫顽力 H_{ch} 分别小于 767 和 130 A/m,可

见薄膜具有良好的软磁性能.这主要由于 CoFeB 金属磁性颗粒和绝缘相的直径均处于 nm 量级且 CoFeB 金属颗粒彼此致密相邻,磁性颗粒之间通过绝缘相薄层产生较强的磁性交换耦合作用^[12],有效地降低了该薄膜样品的矫顽力,从而产生了良好的软磁性能.另外,磁滞回线在易轴方向上具有完全的方形,在难轴方向基本呈闭合的直线,可见薄膜样品具有很强的面内单轴各向异性.从图 3 所示的磁滞回线可估算出其面内单轴各向异性场 H_k 高达 4 kA/m.该高的 H_k 主要为薄膜沉积过程中外加磁场诱导的感生各向异性,由沉积过程中薄膜内局域原子方向成对所引起^[13].根据铁磁共振频率可知,

$$f_{\text{FMR}} = (\gamma/2\pi \sqrt{M_s H_k / \mu_0})^2. \quad (1)$$

高的各向异性场将产生高的铁磁共振频率 f_{FMR} ,提高薄膜应用频率的上限,使其可用于 GHz 频段.

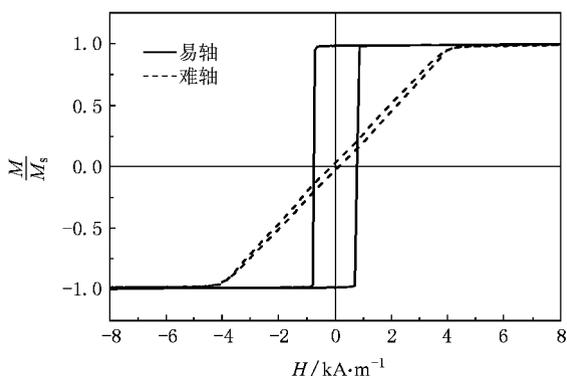


图 3 [Co₆₄Fe₂₄B₁₂(0.7 nm)/MgO(0.4 nm)]₁₀ 薄膜的难轴和易轴磁滞回线

图 4 是采用微带短路扫频测量法测得的 [Co₆₄Fe₂₄B₁₂(0.7 nm)/MgO(0.4 nm)]₁₀ 薄膜样品在 0.5—5 GHz 频段的磁导率频谱.由图 4 可以得到,样品薄

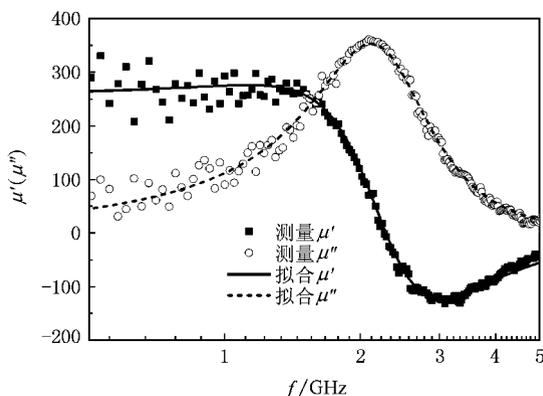


图 4 [Co₆₄Fe₂₄B₁₂(0.7 nm)/MgO(0.4 nm)]₁₀ 薄膜的磁谱

膜的共振频率 f_{FMR} 约为 2.1 GHz,磁导率实部 μ' 和虚部 μ'' 相交于 1.59 GHz 处,且相交点的 μ' 和 μ'' 值均高于 240.并且该磁谱在约 1.1 GHz 带宽范围内 (0.9—2 GHz), μ' 和 μ'' 值均大于 100,即在 GHz 宽频带范围同时具有高磁导率和高磁损耗.另外,根据磁滞回线所测得的静磁参数 ($4\pi M_s = 1.3 \text{ T}$, $H_k = 4 \text{ kA/m}$),并把阻尼因子 α 作为拟合参量,用 Landau-Lifshitz-Gilbert 方程

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \frac{\alpha}{M} \mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (2)$$

进行了磁谱拟合^[14-16].如图 4 所示,测量曲线与模拟曲线吻合很好,磁谱曲线为典型的面内磁单轴各向异性共振型.拟合所得 α 为 0.047,相对 CoFeB 单层薄膜较大(具有相似厚度的单层 Co₆₄Fe₂₄B₁₂ 薄膜样品 α 典型值为 0.009),这主要因 MgO 的加入,使薄膜内缺陷和杂质增多,钉扎了畴壁,从而使该不连续多层样品的矫顽力相对 CoFeB 单层情况增加;同时,加入 MgO 后 [Co₆₄Fe₂₄B₁₂(0.7 nm)/MgO(0.4 nm)]₁₀ 不连续多层薄膜样品增加的内部不均匀性也对 α 的增加有一定贡献^[17].相对较大的 α 导致样品磁谱虚部峰值具有较大的共振线宽,在较宽的频带范围内具有较高的 μ'' ,提高了磁损耗带宽.并且 [Co₆₄Fe₂₄B₁₂(0.7 nm)/MgO(0.4 nm)]₁₀ 薄膜样品的电阻率高达 3.4 m Ω ·cm,是相似厚度单层 CoFeB 软磁薄膜^[18]的三十多倍.该高电阻率有利于阻抗匹配,可提高吸波性能.

4. 结 论

采用直流/射频磁控溅射方法和不连续多层交替沉积的工艺,制备了 CoFeB/MgO 系列不连续多层纳米磁性膜.不同含量的 CoFeB 磁性合金相可以有效的调控薄膜的微结构和电磁特性,使得 [Co₆₄Fe₂₄B₁₂(0.7 nm)/MgO(0.4 nm)]₁₀ 薄膜样品具有良好的电磁性能:

1. 良好的静态电磁特性:高饱和磁化强度 $4\pi M_s = 1.3 \text{ T}$,低的难轴矫顽力 $H_{\text{ch}} = 130 \text{ A/m}$ 和易轴矫顽力 $H_{\text{ce}} = 767 \text{ A/m}$ 强的面内单轴各向异性 $H_k = 4 \text{ kA/m}$,高电阻率 $\rho = 3.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$.

2. 理想的高频性能:共振频率 f_{FMR} 高达 2.1 GHz,磁导率实部 μ' 和虚部 μ'' 相交于 1.59 GHz 处,且值均高于 240.并且较大的阻尼因子 α 使得在 0.9—2 GHz 宽频带范围内同时具有高磁导率和高

磁损耗.

宽频范围内的高磁损耗和高电阻率有利于制备宽频带的微波吸收材料,故该薄膜样品可应用于微波吸收材料和电磁兼容的设计中.

感谢中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室 M02 组的蔡建旺研究员在实验中提供了样品制备和测量设备以及有价值的指导和建议,感谢倪经博士、张丽娇博士和刘奕帆博士生在实验过程中提供的帮助.

- [1] Deng L W , Feng Z K , Jiang J J , He H H 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **309** 285
- [2] Temuujin J , Aoyama M , Senna M , Masuko T , Ando C , Kishi H , Šepelak V , Becker K D 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **311** 724
- [3] Deng L W , Jiang J J , Feng Z K , Zhang X C , He H H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4359 (in Chinese) [邓联文、江建军、冯则坤、张秀成、何华辉 2004 物理学报 **53** 4359]
- [4] Lax B , Button K J 1962 *Microwave Ferrites and Ferrimagnetics* (New York : McGraw-Hill) p159
- [5] Ohnuma S , Fujimori H , Mitani S , Masumoto T 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 5130
- [6] Shimada Y , Yamaguchi M , Ohnuma S , Itoh T , Li W D , Ikeda S , Kim K H , Nagura H 2003 *IEEE Trans. Magn.* **39** 3052
- [7] Ohnuma S , Lee H J , Kobayashi N , Fujimori H , Masumoto T 2001 *IEEE Trans. Magn.* **37** 2251
- [8] Jiang J J , Yuan L , Deng L W , He H H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3043 (in Chinese) [江建军、袁 林、邓联文、何华辉 2006 物理学报 **55** 3043]
- [9] Babonneau D , Petroff F , Maurice J L , Fettar F , Vaures A , Naudon A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2892
- [10] Bekker V , Seemann K , Leiste H 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **270** 327
- [11] Jiang J J , Peng X X , Du G , Zhang X C , He H H 2006 *J. Microw.* **22** 35 (in Chinese) [江建军、彭显旭、杜 刚、张秀成、何华辉 2006 微波学报 **22** 35]
- [12] Ohnuma M , Hono K , Onodera H , Ohnuma S , Fujimori H , Pedersen J S 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 817
- [13] Takahashi H , Watanabe K , Hoshino K , Hoshiya H , Yoshida N , Kimura H , Nakamoto K , Hamakawa Y , Kawabe T 2001 *IEEE Trans. Magn.* **37** 1758
- [14] Spentato D , Fessant A , Gieraltowski J , Loaec J , Gall Le H 1993 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **26** 1736
- [15] Riet van de E , Roozeboom F 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 350
- [16] Ge S H , Yao D S , Yamaguchi M , Yang X L , Zuo H P , Ishii T , Zhou D , Li F S 2007 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **40** 3660
- [17] Craus C B , Palasantzas G , Chezan A R , De Hosson J Th M , Boerma D O , Niesen L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 013904
- [18] Jen S U , Yao Y D , Chen Y T , Wu J M , Lee C C , Tsai T L , Chang Y C 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 053701

Electromagnetic and microwave properties of discontinuous CoFeB/MgO soft magnetic multilayer films^{*}

Ma Qiang Jiang Jian-Jun[†] Bie Shao-Wei Du Gang Feng Ze-Kun He Hua-Hui

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

(Received 30 January 2008 ; revised manuscript received 2 April 2008)

Abstract

A series of discontinuous multilayers of CoFeB-MgO was fabricated by using DC/RF magnetron sputtering , and the electromagnetic and microwave properties were investigated. The results show that the microstructure and electromagnetic properties of the CoFeB-MgO discontinuous multilayer films can be altered by varying the relative content of the magnetic CoFeB phase and the insulating MgO phase. High performance microwave soft magnetic properties along with high resistivity are achieved in the discontinuous $[\text{Co}_{64} \text{Fe}_{24} \text{B}_{12} (0.7 \text{ nm}) / \text{MgO} (0.4 \text{ nm})]_{40}$ multilayer film. This film has the saturation magnetization of 1.3 T , hard axis coercivity of 130 A/m , and resistivity of 3.4 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$. Moreover , the resonance frequency is about 2.1 GHz for this film. Both the real part μ' and the imaginary part μ'' of the measured permeability are larger than 240 at 1.59 GHz and are both larger than 100 from 0.9 GHz to 2 GHz. So this film has potential for serving as the microwave absorbers and electromagnetic compatibility materials in the GHz frequency range.

Keywords : magnetic nano-granular films , permeability spectra , electromagnetic properties , microwave absorption materials

PACC : 7570 , 7530G , 7540G , 7550B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50771047 and 50371029) , the New Century Excellent Talents in University , China (Grant No. NCET20420702) , and the Elitist in Natural Science Foundation of Hubei Province , China (Grant No. 2005ABB002) .

[†] Corresponding author. E-mail : jiangjj@mail.hust.edu.cn