

晶粒尺寸对气相沉积薄膜磁取向生长的影响研究*

任树洋 任忠鸣[†] 任维丽

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

(2010年1月22日收到; 2010年4月25日收到修改稿)

为了研究强磁场下薄膜取向生长规律, 采用真空蒸发气相沉积法分别制备了不同磁场方向生长的 Zn 和 Bi 薄膜. XRD 结果发现磁化率差异较小的 Zn 薄膜在 4T 时产生了明显的取向生长, 而磁化率差异较大的 Bi 薄膜在 5T 磁场强度还没有发生取向生长. SEM 结果显示 Zn 薄膜和 Bi 薄膜晶粒尺寸上有明显的差别, 利用 Zn 薄膜在 4T 磁场下的取向建立晶粒尺寸和取向生长的对应关系, 提出薄膜发生取向时晶粒的磁化能须大于热能 kT 的 420 倍. 薄膜是否发生取向生长取决于三个因素: 薄膜单个晶粒的大小 V , 材料不同晶向的磁化率差异 $\Delta\chi$, 施加磁场的大小 B .

关键词: 强磁场, 磁取向, 薄膜生长, 材料电磁加工

PACS: 61.05. cp, 68.35. bd, 81.15. Ef

1. 引言

在材料制备过程中施加强磁场已经成为一种重要的材料改性手段, 其中磁场的磁取向作用是材料电磁加工 (electromagnetic processing of materials, EPM) 领域的一个研究热点^[1]. 目前, 磁取向生长作用在材料的凝固^[2,3], 电化学沉积^[4,5], 气相沉积^[6,7] 和粉浆浇铸成型^[8,9] 等很多方面都有应用. Rango 等人^[2] 认为材料在凝固过程中发生取向生长需满足两个条件, 一个是晶体对取向能大于热能, 另一个是晶体周围有足够的液相. Sugiyama 提出了弱磁性物质在凝固过程中晶体发生取向生长的旋转取向机理^[10], 假定发生取向的晶体为球体, 由于晶粒在不同方向的磁化率差异而产生各向异性, 晶粒在磁场中会受到磁矩 T 作用, 满足下式:

$$T = \frac{1}{2\mu_0} V \Delta\chi B^2 \sin\theta, \quad (1)$$

其中, $\Delta\chi = \chi_1 - \chi_2$, θ 为磁化方向 (磁化率为 χ_1 的晶体方向) 与磁场强度方向的夹角, B 为施加的磁场强度, V 是旋转晶粒的体积, μ_0 是真空磁化率. 磁场中的晶体在磁矩 T 的作用下发生转动, 生长方向从而发生改变. 旋转取向机理适用于存在液相的条件下

发生的晶体取向生长的解释.

在气相沉积制备薄膜过程中, 磁场可以促进薄膜某一方向的晶体生长^[6,11], 说明磁场对薄膜的取向具有明显的影响. 由于真空蒸发制备薄膜中, 原子从气态直接在基片上凝聚成固态, 薄膜上沉积的晶粒没有液相存在, 显然气相沉积的薄膜取向不能用旋转取向机理来解释. 目前, 关于气相沉积薄膜取向机理尚不明确, 晶粒发生取向的临界条件等问题还没有一个完美的答案.

本文中, 在不同的磁场强度下采用电阻加热真空蒸发法制备了 Zn 和 Bi 薄膜, 并利用 XRD 和 SEM 分析了薄膜的晶粒尺寸对薄膜磁取向生长的影响机理, 为进一步探讨磁场对气相沉积薄膜取向影响机理打下了基础.

2. 实验装置

实验装置如图 1 所示, 真空蒸发装置放置在超导强磁场最强处. 强磁体是英国牛津公司生产的超导强磁场装置, 采用液氦和液氮联合冷却方式, 磁场最高可调至 12 T. 磁场方向为竖直向上方向, 基片有两种放置方式, 一种水平方向放置, 即垂直磁场方向放置; 另一种是竖直方向放置, 即平行磁场

* 国家自然科学基金 (批准号: 50671060) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zmren@staff.shu.edu.cn

方向放置. 采用钨合金电阻片加热真空蒸发方式沉积, 为了保证实验的重复性, 对比实验均采用相同的电阻片, 直流电源电流可控制在 10 mA 量级. 沉积材料采用分析纯的 Zn 粉. 真空抽气装置采用机械泵和分子泵组合方式, 实验控制真空度在 10^{-3} Pa. 基片采用 10 mm × 10 mm SiO₂ 石英玻璃片, 基片温度为 300 K.

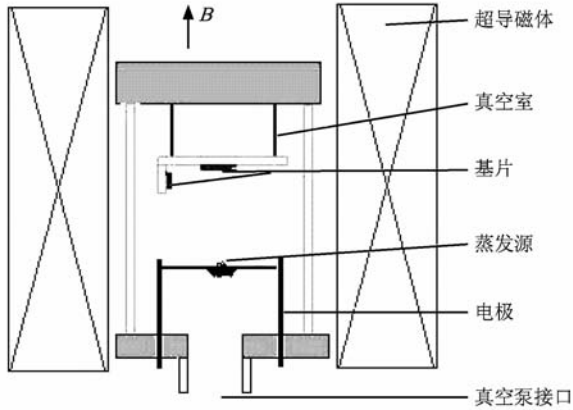


图1 实验装置图

薄膜取向分析是使用荷兰帕纳科公司生产的 X' Pert Pro X 射线衍射装置, X 射线电压为 40 kV, 采用 2Theta/Theta 联动连续扫描方式, 起始角度为 20°, 终止角度为 90°, 扫描步长为 0.02°。薄膜表面形貌观察采用 JEOL-JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜。

3. 结果与讨论

图2是磁场中制备的 Zn 薄膜 XRD 图谱, 磁场大小分别为 2, 3 和 4 T, 为表示方便, 将平行于磁场方向放置的基片上制备的薄膜用“Par”标记, 垂直于磁场方向放置的基片上制备的薄膜用“Per”标记. 从 XRD 图谱可以看出, 2T 时制备的 Zn 薄膜优先生长方向是 (002), 3T 磁场 Par 的试样取向发生改变, (002) 峰减弱, 最强峰为 (101), 试样 4TPar (002) 峰几乎消失, 最强峰为 (101) 方向. 磁场诱导 Zn 薄膜取向发生了改变, 平行磁场方向放置的基片上沉积的 Zn 薄膜取向由原来的 (002) 取向变为 (101) 取向. 图3是 4 T 和 5 T 磁场下制备的 Bi 薄膜 XRD 图谱, 主要有三个衍射峰分别为 (003), (012) 和 (006), 最强峰都为 (003). 磁场没有使 Bi 薄膜的生长方向发生改变.

Asai 给出了晶粒发生取向的一般机理^[12], 晶体

放置在磁场中, 由于各向异性导致不同晶向的磁能也会有差异, 从而引起了晶体的取向. 采用下式计算不同晶体方向的磁化能:

$$U = - \frac{\chi}{2\mu_0(1+N\chi)^2} B^2, \quad (2)$$

式中, N 是抗磁性系数, χ 为材料的体积磁化率, 单位为“/m³”, B 为磁场强度, 单位为 T. 用 χ_c 和 χ_{ab} 分别表示 c 轴和 a 轴或者 b 轴的体积磁化率, 各轴对应的磁化能则分别为 U_c 和 $U_{a,b}$. 如果 $U_c < U_{a,b}$, 该材料在磁场的优先生长方向是 c 轴, c 轴晶体会平行磁场方向生长. 如果 $U_c > U_{a,b}$, 那么 a 轴或者 b 轴就是该晶体优先生长方向从而平行于磁场方向生长.

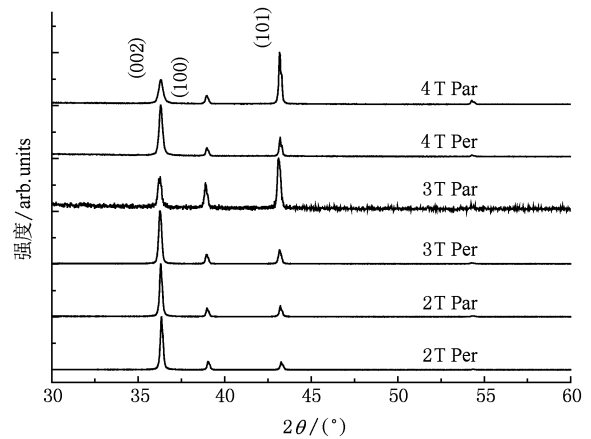


图2 不同磁场下制备的 Zn 薄膜 XRD 图谱

Zn 和 Bi 都是六方结构晶体, 不同轴向的磁化率具有各向异性. Zn 在 c 轴和 ab 轴方向的磁化率分别为 $\chi_c = -1.33 \times 10^{-5}$, $\chi_{ab} = -1.81 \times 10^{-5}$ ^[13], Bi 的磁化率分别为 $\chi_c = -1.76 \times 10^{-4}$, $\chi_{ab} = -1.24 \times 10^{-4}$ ^[12]. 如图4所示是 Zn 和 Bi 晶体在磁场中的优先生长方向, 由于 Zn 在不同轴向的磁化能满足 $U_c < U_{a,b}$, 所以 c 轴方向是 Zn 晶体优先生长方向, 而 Bi 晶体 ab 轴的磁化能 U_{ab} 小于 c 轴磁化能 U_c , ab 轴为 Bi 晶体优先生长方向. 用下式^[12]计算不同轴向的磁能差:

$$\Delta U = |U_{ab} - U_c| = \left| \left\{ \frac{\chi_{a,b}}{2\mu_0(1+N\chi_{a,b})^2} - \frac{\chi_c}{2\mu_0(1+N\chi_c)^2} \right\} B^2 \right|. \quad (3)$$

因为 $0 < N < 1$, χ 远小于 1, 所以(3)式可以简化为

$$\Delta U = \frac{|\Delta\chi|}{2\mu_0} B^2, \quad (4)$$

式中, $|\Delta\chi| = |\chi_{ab} - \chi_c|$ 即晶体不同晶向的磁化率差异. 对于单个晶胞来说, 相同磁场强度下, 不同晶体轴向的磁化率差异越大, 晶体在磁场中就越容易取向. Zn 和 Bi 的磁化率差分别为 4.8×10^{-6} , 5.2×10^{-5} . 显然, Bi 在磁场中要比 Zn 晶体更容易发生取向生长. 但是从 XRD 结果中我们知道, 4T 磁场下 Zn 薄膜产生了取向生长而 Bi 却没有发生. 体积为 V 的晶体在液相存在的条件下发生取向生长须满足磁化能大于温度引起的热能 kT , 即下式^[12]:

$$\Delta U \cdot V > kT. \quad (5)$$

由于真空蒸发薄膜制备过程中, 凝结在基片上的晶体周围并无液相存在, 不会产生凝固过程中旋转取向的现象. 在薄膜制备过程中需要建立新的条件来满足取向生长.

图 5 是发生取向生长的 Zn 薄膜以及未取向的 Bi 薄膜 SEM 图片, 其中 (a) 是 4T 磁场下制备的 (002) 取向 Zn 薄膜图片, Zn 晶粒呈六方片状结构. 图 5(b) 是 (101) 取向的 Zn 薄膜 SEM 图片, 晶粒呈倒立六方片状结构. 图 5(c) 和 (d) 分别为 5 T 磁场

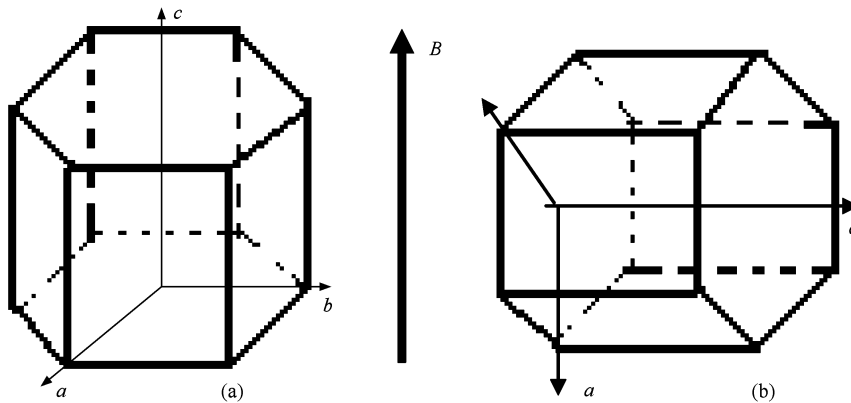


图 4 Zn 和 Bi 晶体在磁场中优先生长方向 (a) Zn; (b) Bi

在无磁场情况下, 薄膜晶粒生长受到热能 kT (波尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$) 的影响, 薄膜的取向是沿着晶面能较小的晶面取向的. 施加磁场后, 如果磁场对薄膜的取向产生影响, 那么磁取向能要大于热能. 我们制备试样的基片温度为 300 K, 此时的热能为 $4.14 \times 10^{-21} \text{J}$. Zn 薄膜在 4 T 条件下发生了取向生长, 采用薄膜表面的晶粒平均体积作为取向生长晶体的体积来计算薄膜取向生长条件. 由图 5(a) 和 (b) 的 SEM 图片可以知道 Zn 晶粒呈六方体结构, 六边形边长约为 300 nm, 厚度约为 100 nm, 由此计算 Zn 晶粒平均体积 V 为 $2.8 \times 10^7 \text{nm}^3$. 根据(4)式可以计算出磁场下发生取向生长的磁化

下不同方向制备的 Bi 薄膜 SEM 图片, 从图中可以看出, Bi 晶粒呈三角形, 类六面体形状. 对比 Zn 薄膜和 Bi 薄膜的图片可以明显的看出 Zn 晶粒要大于 Bi 晶粒尺寸, 说明晶粒尺寸对薄膜的取向生长具有明显的影响.

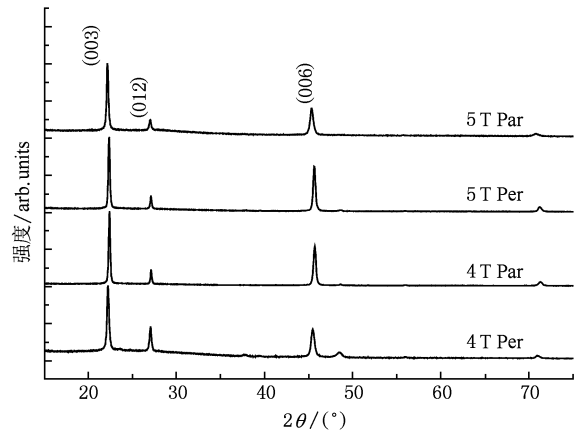


图 3 4 T 和 5 T 磁场下制备对 Bi 薄膜 XRD 图谱

能为 $1.74 \times 10^{-18} \text{J}$, 约为热能 kT 的 420 倍, 也就是说, 当晶粒的磁化能大于薄膜生长热能的 420 倍时取向生长才会发生. 薄膜取向生长的条件满足

$$V \cdot \Delta U \geq 1.74 \times 10^{-18}, \quad (6)$$

将(4)式代入(6)可以得到如下条件:

$$\frac{V \cdot |\Delta\chi| \cdot B^2}{2\mu_0} = 1.74 \times 10^{-18}, \quad (7)$$

薄膜在磁场中是否发生磁取向生长, 取决于三个因素, 一个是薄膜单个晶粒的大小 V , 一个是材料本身的磁化率差异 $\Delta\chi$, 第三个就是施加磁场的大小 B . 对于某种特定的材料来说, $\Delta\chi$ 是材料本身的性质,

那么该材料是否发生磁取向生长就取决于薄膜晶

粒的 V 大小和施加磁场的大小 B .

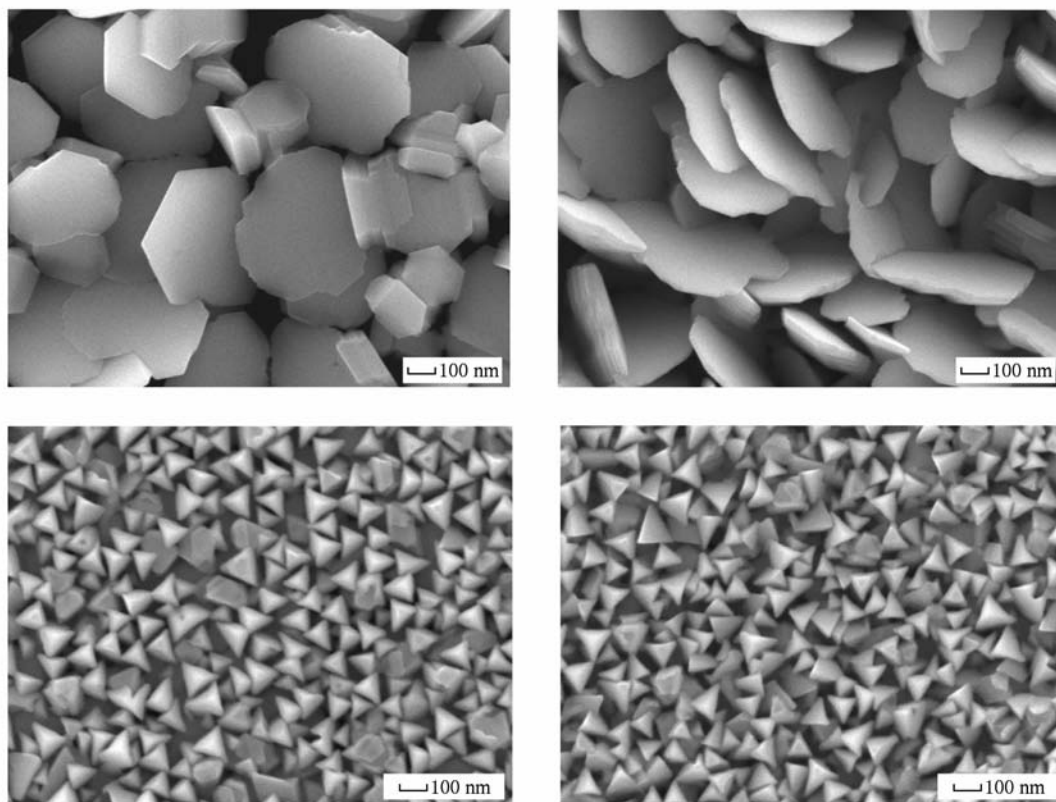


图5 不同磁场下制备对 Zn 和 Bi 薄膜的 SEM 图片 (a) Zn 4T Per; (b) Zn 4T Par; (c) Bi 5T Per; (d) Bi 5T Par

从图 5 (c) 和 (d) Bi 薄膜的 SEM 图片可以看出, Bi 晶粒是类八面体形状, 边长约为 60 nm, 计算出晶粒体积 $V = 5.1 \times 10^4 \text{ nm}^3$, Bi 的磁化率差异 $\Delta\chi$ 为 5.2×10^{-5} , 我们可以计算出 Bi 发生取向生长时磁场强度约为 40 T. 显然, 在现有的实验条件下, 我们不能实现 Bi 在磁场下的取向生长, 这就是磁化率差异较大的 Bi 薄膜在 5 T 磁场下没有发生取向生长的原因.

4. 总 结

作者采用真空蒸发气相沉积分别制备了不同

磁场方向生长的 Zn 和 Bi 薄膜, 研究了磁场下薄膜取向生长规律. XRD 结果发现磁化率差异较小的 Zn 薄膜在 4 T 时产生了明显的取向生长, 而磁化率差异较大的 Bi 薄膜在 5 T 磁场强度还没有发生取向生长. SEM 结果显示 Zn 薄膜和 Bi 薄膜晶粒尺寸上有明显的差别, 利用 Zn 薄膜在 4 T 磁场下的取向建立晶粒尺寸和取向生长的对应关系, 磁场下发生取向生长的磁化能为 $1.74 \times 10^{-18} \text{ J}$, 约为热能 kT 的 420 倍. 磁场是否发生取向生长取决于三个因素, 一个是薄膜单个晶粒的大小 V , 一个是材料不同晶向的磁化率差异 $\Delta\chi$, 第三个就是施加磁场的大小 B .

- [1] Yamaguchi M, Tanimoto Y 2006 *Magneto-Science* (Berlin Heidelberg: Kodasha Ltd. & Spinger-Verlag) p191
- [2] Rango P D, Lees M, Lejay P, Sulpice A, Tournier R, Ingold M, Pernet M 1991 *Nature* **349** 770
- [3] Jin F W, Ren Z M, Ren W L, Deng K, Zhong Y B 2007 *Acta Metall Sinica* **43** 521 (in Chinese) [晋芳伟、任忠鸣、任维丽、邓

康、钟云波 2007 *金属学报* **43** 521]

- [4] Matsushima, H, Fukunaka, Y, Ito, Y, Bund, A, Plieth, W 2006 *J. Electroanal. Chem.* **587** 93
- [5] Mogi I, Kamiko M 1996 *J. Cryst. Growth* **166** 276
- [6] Ideaki Agura H, Okinaka H, Hoki S, Aoki T, Suzuki A, Matsushita T, Okuda M 2005 *Electri. Engineering in Jpn.* **151**

- 1916
- [7] Wakiya N, Muraoka K, Kadowaki T, Kiguchi T, Mizutani N, Suzuki H, Shinozaki K 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2546
- [8] Makiya A, Kusumi Y, Tanaka S 2007 *J. Europ. Ceramic Soc.* **27** 797
- [9] Li S Q, Sassa K, Asai S 2006 *Ceramics International* **32** 701
- [10] Sugiyama T, Tahashi M, Sassa K, Asai S 2003 *ISIJ International* **43** 855
- [11] Ma Y W, Watanabe K, Awaji S, Motokawa M 2001 *Physica C* **357** 337
- [12] Asai S, Sassa K, Tahashi M 2003 *Sci. Tech. Adv. Mater.* **4** 455
- [13] Wehrli L 1968 *Phys. Condens. Mater.* **8** 94

Influence of grain size on the magnetic orientation growth of films prepared by vapor deposition in high magnetic field*

Ren Shu-Yang Ren Zhong-Ming[†] Ren Wei-Li

(School of Material Science and Technology, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(Received 22 January 2010; revised manuscript received 25 April 2010)

Abstract

The vacuum evaporation has been applied to prepare Zn and Bi films with different growth directions in order to investigate the orientation of films in magnetic fields. XRD results showed that magnetic orientation occurred in the Zn films with a smaller difference between magnetic susceptibilities of a-axis and c-axis compared with those of Bi in the magnetic field of 4T but the orientation did not take place in the Bi films prepared in a 5T magnetic field despite of a larger difference in magnetic susceptibilities. It was observed by SEM that the grain sizes in Zn and Bi films were markedly different. The relation between the grain size and the magnetic orientation was established in a magnetic field of 4T. The condition of orientation in films is that the magnetic energy should be 420 times larger than the thermal energy kT . The occurrences of magnetic orientation growth in the films depends on the grain size of the film, the difference in magnetic susceptibility of the material and the intensity of the applied magnetic field, respectively.

Keywords: high magnetic field, magnetic orientation, thin film growth, electromagnetic process of materials.

PACS: 61.05. cp, 68.35. bd, 81.15. Ef

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671060).

[†] Corresponding author. E-mail zmren@staff.shu.edu.cn