

Al-O, C 元素添加对 FeCo 合金薄膜 磁性和频率特性的影响*

王璇 郑富芦 佳 白建民 王颖 魏福林[†]

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 磁性材料研究所, 兰州 730000)

(2010年3月15日收到; 2010年4月30日收到修改稿)

用磁控射频溅射法制备了 FeCoAlOC 薄膜, 研究了 Al-O 和 C 元素的添加对 FeCo 合金薄膜的软磁性和高频特性的影响. 随着 Al, O, C 元素添加量的增加, 薄膜微结构发生了由多晶到纳米晶再到非晶状态的转化, 软磁性得到提高; 薄膜电阻率则由最初的 $87 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 增至 $900 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 高频特性得到改善: 截止频率最高可达 2.9 GHz, 低频实部磁导率最高可到达 400.

关键词: 纳米晶, 非晶, 软磁薄膜

PACS: 75.50.kj, 75.70.ak, 75.75.+a

1. 引言

众所周知, 软磁材料是电子信息和电子工业的基础性功能材料, 广泛应用在通信、电源、计算机和电感器件的制造等领域. 随着电感器件片式化和微型化的发展, 就要求能制备出高饱和磁感应强度, 低矫顽力和良好高频特性的软磁薄膜^[1,2].

FeCo 合金薄膜因为其高达 24 kGs ($1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$) 的饱和磁感应强度^[3] 成为了开发高 B_s 软磁薄膜关注的对象. 但是 FeCo 合金具有相对较高的磁晶各向异性以及高的磁致伸缩系数导致高的磁弹性各向异性, 很难制备出良好软磁性的 FeCo 合金薄膜. 使用合适的衬底层^[4,5] 或第三种元素的添加可使 FeCo 合金薄膜的软磁性大幅度改善^[6], 考虑到材料的高频特性与材料本身的电阻率有关, 为了增大 FeCo 合金的电阻率, 我们选择 Al_2O_3 和 C 作为添加元素, 制备了软磁性能良好的 FeCoAlOC 薄膜, 并讨论了这些元素的添加对 FeCo 基合金软磁薄膜矫顽力降低及高频特性改善的机理.

2. 实验

实验使用了 ANELVA 公司的 SPF-312 磁控射

频溅射装置制备薄膜样品, 溅射靶材为 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ ($\Phi = 15.24 \text{ cm}$), 一定数量的环氧树脂片 ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) 和 Al_2O_3 片 ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) 放置在靶材上, 通过改变它们和靶的面积比来调节薄膜中的 Al, O, C 的含量. 薄膜沉积在 Si(100) 的基片上, 基片架水冷, 基片两侧放置磁铁产生约 1000 Oe ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$) 的磁场用于在薄膜中感生面内各向异性. 薄膜沉积条件见表 1.

表 1 FeCoAlOC 薄膜沉积条件

腔室本底真空/Torr	5.0×10^{-7}
沉积气压 P_{Ar} /Torr	4.0×10^{-3}
溅射功率密度 ρ_w/wcm^{-2}	3.54
基板温度 $T/^\circ\text{C}$	25
薄膜厚度 t/nm	300
沉积速率 $\nu/(\text{nm}/\text{min})$	30

注: ($1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$).

薄膜的磁性参数测量使用振动样品磁强计 (VSM) 获得. X 射线衍射谱 (XRD) 分析了薄膜的结构, 如相组成、晶面取向等. 晶粒尺寸根据谢勒公式估算. 室温下薄膜电阻率利用四探针法测得. 微波矢量分析仪测量了薄膜的磁导率频率特性.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10874060) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: weifl@lzu.edu.cn

3. 结果和讨论

3.1. 薄膜的磁性与结构

在以前的工作中,我们通过添加 Al_2O_3 来改善薄膜软磁特性,当其含量达到 2.13% 时饱和磁感应强度 B_s 为 23 kGs,沿薄膜难轴和易轴测得的矫顽力 H_{ch} 和 H_{cc} 分别为 4 Oe 和 7 Oe;在这个实验结果的基础上,对 FeCoAlO 薄膜引入 C 元素后,薄膜的软磁特性有进一步改善(见图 1),尤其是当 C 片在溅射靶上的面积百分比 x 增加到 0.42 时,矫顽力 H_c 低至 1.2 Oe,且饱和磁感应强度 B_s 下降幅度不大(20 kGs);然而当 x 增至 0.56 时,虽然矫顽力 H_c 低至 1.0 Oe,但饱和磁感应强度 B_s 剧烈下降至 11 kGs.

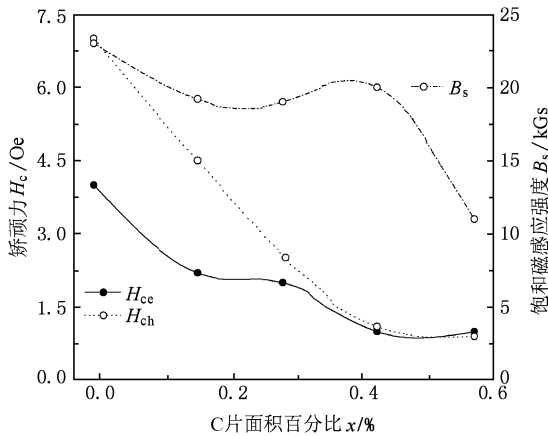


图 1 FeCoAlOC 薄膜矫顽力 (H_{ch} , H_{cc}) 和饱和磁感应强度 (B_s) 随 C 片面积百分比 (x) 增加的变化趋势

比较它们的 XRD 衍射图(如图 2 所示)可以发现,FeCoAlO 薄膜具有 FeCo-bcc(110) 特征峰,添加了 C 的薄膜并没有出现新的衍射峰,即没有形成新的化合物相,随 C 含量的增加 bcc(110) 衍射峰向小角度偏移,并有明显的宽化,表明随 C 含量的增加,薄膜中 FeCo 合金晶格膨胀,晶粒细化.然而,在 $x = 0.56$ 时,该特征峰消失,衍射图上无明显可辨的衍射峰出现,薄膜呈现非晶结构.可以认为 C 元素的添加,实际上使 C 原子以间隙原子进入 FeCo 合金晶格,导致合金晶格膨胀,晶粒细化.饱和磁感应强度是一个非结构灵敏量,因而保持在一个较高的范围内变化不大.当 C 原子继续进入晶格达到饱和量之后,就完全破坏了 FeCo 合金晶粒的周期性排列,成为非晶态.在非晶薄膜中,Fe,Co 原子以孤立的原

子状态随机分布,单个原子的磁性较金属和合金状态时要低:如在单金属状态,Fe,Co 的原子磁矩分别为 $2.2 \mu_B$ 和 $1.7 \mu_B$,而在非晶中它们以孤立原子态存在,原子磁矩分别为 $2 \mu_B$ 和 $1.1 \mu_B$ ^[7],因而薄膜的饱和磁感应强度大幅下降.

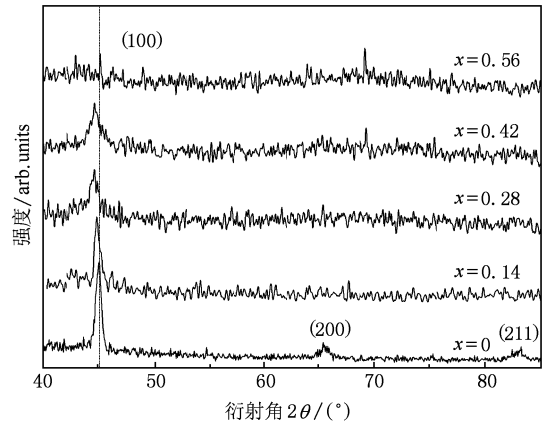


图 2 不同 C 片面积百分比 (x) 下 FeCoAlOC 薄膜的 X 射线衍射图

从理论上来说,非磁性元素的添加,一般会使磁性颗粒彼此分隔从而产生较强的退磁效应,使得软磁性能恶化^[8],但是从图 1 的结果发现,随着元素的添加,薄膜的软磁性能是得到显著改善的.

根据 Herzer 的随机各项异性理论,由纳米尺度的晶粒构成的磁性材料中存在一个特征长度——交换耦合长度 L_{ex} (晶粒的磁晶各向异性能被交换作用能平衡的临界尺度)当平均晶粒尺寸 D 小于 L_{ex} 时,晶粒越小,磁性颗粒间的铁磁交换耦合会越强,促使晶粒磁矩偏离由磁晶各向异性决定的各自的易磁化取向而沿交换作用方向排列,从而形成一个低的有效各向异性,导致矫顽力降低^[9,10].

交换耦合长度 L_{ex} 的表达式为

$$L_{ex} = \sqrt{A/K_1}, \quad (1)$$

其中, A 是交换作用常数, K_1 是材料的磁晶各向异性常数,二者均由材料的性质决定.对于 FeCo 基合金, $A \approx 1.7 \times 10^{-11} \text{ J/m}$, $K_1 \approx 8 \text{ kJ/m}^3$.因而可以算得, $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ 的交换长度约为 46 nm ^[11].随着 C 元素含量的增加,薄膜中晶粒尺寸逐渐减小,尤其当 $x = 0.42$ 时有晶粒尺寸 $D \approx 8 \text{ nm}$ (如图 3 所示),远小于交换耦合长度,因而有效改善了薄膜的软磁特性;非晶态薄膜中原子排列无长程有序,磁晶各向异性趋于零,位错、晶界的消失使矫顽力进一步降低了.

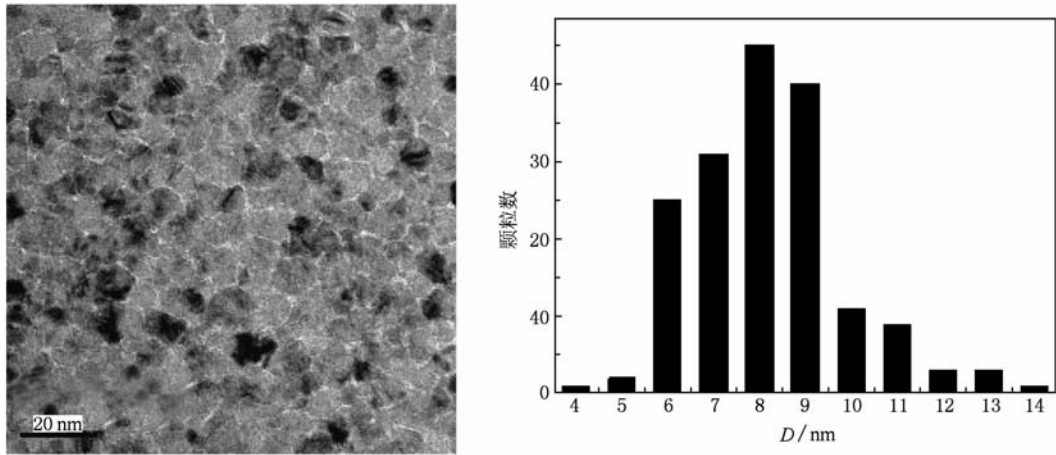


图3 FeCoAlOC 薄膜($x=0.42$)的透射电镜图片及晶粒尺寸柱状分布

3.2. 薄膜频率特性讨论

添加适量 Al_2O_3 后,虽然薄膜软磁性有所改善,但高频特性仍然不理想. 进一步添加 C 元素后,频率特性有了明显改善,图 4 给出了 FeCoAlOC 薄膜的磁谱 μ - f 特性曲线: 低频实部磁导率和截止频率都有提高,尤其是截止频率由最初的 0.8 GHz 可增加到 2.9 GHz, FeCoAlOC 薄膜的磁谱 μ - f 曲线表现出共振型曲线的特点^[12]. 这种类型的动态磁化运动规律可以由 Landau-Lifchitz-Gilbert (LLG) 方程描述^[13]

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times H - \frac{\alpha}{M_s} M \times \frac{dM}{dt}, \quad (2)$$

其中 $\gamma = 1.76 \times 10^{11} (\text{TS})^{-1}$ 是旋磁因子, α 是衰减因子, M_s 表示薄膜的饱和磁化强度^[14].

利用 LLG 方程理论拟合的 μ - f 曲线(见图 4)与微波矢量分析仪测量的磁谱 μ - f 曲线进行比较,发

现 LLG 方程拟合曲线与实际测量结果符合较好. 拟合过程中衰减因子 α 对 $x=0.28$ 的薄膜为 0.013, $x=0.56$ 的薄膜则采用 $\alpha=0.02$. 可见对 C 含量更高的薄膜,要选用更大的衰减因子才能更好地符合实际情况. 这是因为由 LLG 方程描述的材料中磁矩运动所决定的材料高频特性受自然共振特性的影响. 当交变场工作频率达到数百 MHz 后,除涡流损耗和磁滞损耗,伴随自然共振产生的损耗不能忽视. 这也意味着,纳米晶材料的自然共振损耗要小于非晶材料.

众所周知,在交变场作用下,趋肤效应和涡流损耗的存在使得材料的磁导率随频率的增高而迅速衰减,导致高频特性下降. 材料在薄膜形态下,趋肤效应的影响可以忽略不计,而涡流损耗不可避免^[15], 涡流损耗可以表示为

$$W_e = af^2 t^2 B_{\max} / \rho, \quad (3)$$

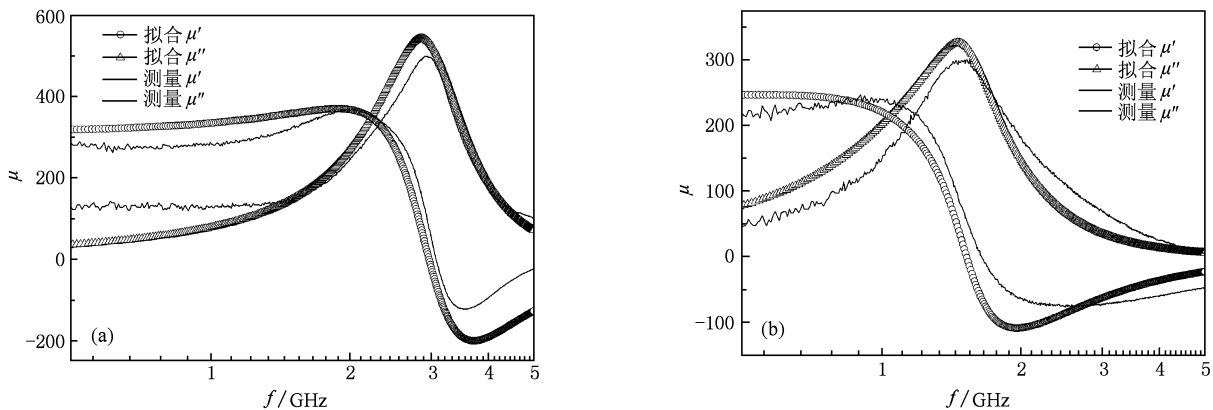


图4 FeCoAlOC 薄膜的测量磁谱 μ - f 曲线与拟合曲线 (a) $x=0.28$; (b) $x=0.56$

其中 a 为常数, f 为频率, t 为膜厚, B_{\max} 为最大磁感应强度, ρ 为电阻率. 可以看出, 涡流损耗和材料的电阻率成反比, 所以理论上电阻率的提高可以有效降低高频下的涡流损耗, 改善材料的高频特性.

图 5 是 FeCoAlOC 薄膜电阻率 ρ 随 C 片面积百分比的变化, 可以近似看作随 C 含量的变化. 随着 C 含量的增加, 电阻率 ρ 增加至 $900 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0.56$). 这种近似于线性递增的关系主要来源于两个方面: 1) C 和 Al-O 都是绝缘材料, 这两种添物增加了材料的本征电阻, 2) Al-O 以非晶基质的状态沉积在晶粒边界, C 原子以间隙原子的形式进入晶格, 细化晶粒, 使得晶粒边界增多, 加强了边界对电子的反射作用, 宏观上就表现为电阻率增加.

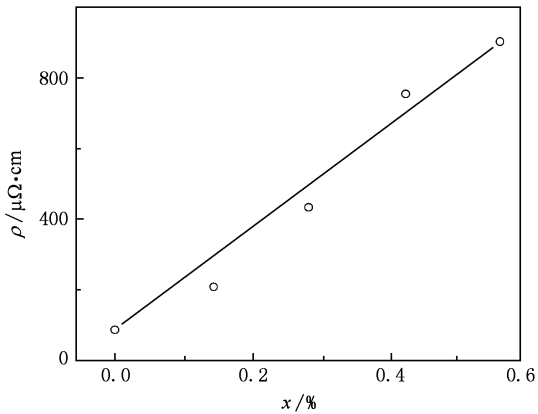


图 5 FeCoAlOC 薄膜电阻率与 C 片面积百分比(x)的依赖关系

图 6 所示的是薄膜截止频率 f_c 和低频实部磁导率 μ' 随 C 片面积百分比的变化趋势, 也可以近似看作随 C 含量的变化. 发现这两个高频特性的关键指标并不是单调递增的趋势, 即并不完全与图 5 中电

阻率的增加成简单的正比关系.

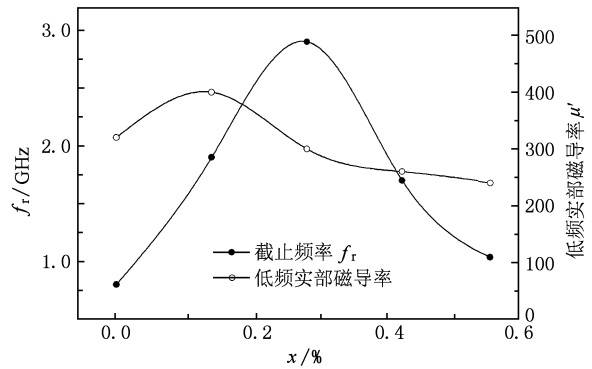


图 6 截止频率 f_c 和低频磁导率 μ' 随 C 片面积百分比的变化趋势

对于超高频使用场合, 磁性材料的频率使用上限由自然共振频率 f_0 决定: 根据 Snoek 定律^[16], 材料的自然共振频率 f_0 可以表示为

$$f_0 = (\gamma/2\pi) \sqrt{M_s H_k}, \quad (4)$$

H_k 为面内各向异性场, M_s 是材料的饱和磁化强度.

图 7 是不同 C 含量的 FeCoAlOC 薄膜的磁滞回线, 分别对应纳米晶薄膜(图 7(a))和非晶薄膜(图 7(b)). 对纳米晶薄膜, 尽管晶粒间交换耦合作用使合金有效各向异性大大减小, 但和磁晶各向异性完全消失的非晶薄膜相比, 纳米晶薄膜显现出相对较高的各向异性场, H_k 约 50 Oe. 而形成非晶态结构的薄膜则因为磁晶各向异性的消失几乎没有感生各向异性场. 此外, 非晶薄膜的饱和磁化强度也要比纳米晶低很多. 相应地, 如图 6 所示, 纳米晶 FeCoAlOC 薄膜的截止频率 f_c 可达 2.9 GHz, 至薄膜成为非晶结构时截止频率降低到了 1.4 GHz.

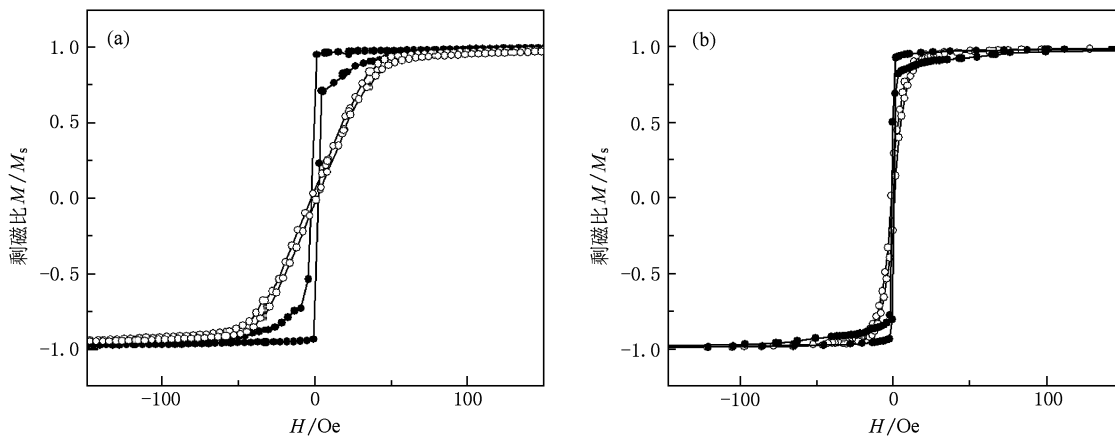


图 7 FeCoAlOC 薄膜的磁滞回线 (a) $x = 0.28$; (b) $x = 0.56$

4. 结 论

我们利用绝缘元素添加可以改变薄膜电阻率和控制薄膜微结构,在制备 FeCo 基薄膜时引入绝缘体 Al_2O_3 和 C,调节其含量改善薄膜高频特性.从获得的结果来看,首先 Al_2O_3 和 C 添加确实可以有效地控制晶粒生长和细化晶粒,使软磁性能大大改善;另外薄膜电阻率也有近 10 倍的增长.合适的添加量($x \approx 0.28$)获得了结晶程度良好的纳米晶薄膜,矫顽力 H_c 为 2 Oe,电阻率 ρ 达 $440 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,低频磁导率 μ' 为 300,截止频率 f_r 高达 2.9 GHz. 进一

步增加 C 的含量,当 $x \geq 0.56$,我们获得了非晶的薄膜,与纳米晶薄膜相比,位错,晶界的消失的使得软磁性能更为出色,无序的原子排布会使电阻率大幅增加:矫顽力 H_c 进一步下降至 1 Oe,薄膜电阻率 ρ 增至 $900 \mu\Omega \cdot \text{cm}$;而薄膜的高频特性受制于材料的电阻率、磁各向异性和自然共振的共同作用,在 C 含量维持在较低水平时,纳米晶薄膜中各向异性和电阻率都随 C 元素添加有所提高,高频特性随之改善;当非晶成分持续增大,虽然电阻率仍保持增加而由于各向异性的迅速降低,导致薄膜的高频特性恶化.同时,由于自然共振损耗相对较高,导致高频磁导率下降.

- [1] Kim C S, Bae S, Kim H J 2001 *IEEE Trans. Magn.* **37** 2894
- [2] Kim K H, Kim J Y, Kim H J 2002 *IEEE Trans Magn* **38** 3162
- [3] R M Bozorth 1993 *Ferromagnetism* (New York)
- [4] Fu Y, Yang Z, Matsumoto M, Liu X X, Morisato A 2006 *Chin. Phys.* **15** 1351
- [5] Li Y B, Liu X, Li Z H, Fu Y, Kamzin A S, Wei F L, Yang Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7972 (in Chinese) [李彦波、刘曦、李正华、付煜、Kamzin A S、魏福林、杨正 2009 物理学报 **58** 7972]
- [6] Liu X, Miyao T, Morisako A 2006 *IEEE Trans Magn.* **42** 2772
- [7] Zhang S Y, Lu Q, Xue R H, Du Y W 1988 *The fundamental of magnetic materials* (Beijing: Science Press) p285 (in Chinese) [张世远、路权、薛荣华、都有为 1988 磁性材料基础(北京:科学出版社)第 285 页]
- [8] Chikazumi S 1978 *Physics of Magnetism Boca Raton*
- [9] G Herzer 1990 *IEEE Trans. Magn.* **26** 1397
- [10] Herzer G 1995 *Soft magnetic nanocrystalline materials* **33** 1741
- [11] Löffler J F, Braun H B, Wagner W, Kostorz G, Wiedenmann A 2001 *Materials Science and Engineering* **1050** 304
- [12] Wan D F, Ma X L 1999 *Magnetic Physics* (Chengdu: University of electronic science and technology Press) p449 (in Chinese) [宛德福、马兴隆 1999 磁性物理学(成都:电子科技大学出版社)第 449 页]
- [13] T L Gilbert 2004 *IEEE Trans. Magn.* **40** 3443
- [14] Yan Liu, Z W Liu, C Y Tan, C K Ong 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 093912
- [15] Tian M B 2006 *Thin Film Technologies and Mterials* (Beijing: Qinghua Press) (in Chinese) [田民波 2006 薄膜技术与薄膜材料(北京:清华大学出版社)]
- [16] Morikawa T, Suzuki M, Taga Y 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 6664

The effect of AlO and C elements addition on magnetic properties and frequency response of FeCo alloy film*

Wang Xuan Zheng Fu Lu Jia Bai Jian-Min Wang Ying Wei Fu-Lin[†]

(Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education Research,
Institute of Magnetic Materials, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 15 March 2010; revised manuscript received 30 April 2010)

Abstract

FeCoAlOC thin films with various C contents were fabricated by magnetron sputtering. The effect of C and Al₂O₃ addition on magnetic properties and frequency response of FeCo alloy films was studied. The microstructure of FeCo alloy films changed from polycrystalline to nano-crystalline, and became amorphous eventually with the increasing of content of AlO and C. It was found that the soft magnetic properties of FeCo alloy film was improved and resistivity increased from 87 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ to 900 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ because of C, Al-O addition. Frequency characteristics were improved: the cut-off frequency increased up to 2.9 GHz, the permeability at low-frequency reached 400.

Keywords: nanocrystalline, amorphous, soft magnetic film

PACS: 75.50.kj, 75.70.ak, 75.75.+a

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874060).

[†] Corresponding author. E-mail: weifl@lzu.edu.cn