

# 溅射功率对 Fe-Si-B-Nb-Cu 薄膜微结构与磁性的影响<sup>\*</sup>

石旺舟<sup>1)†</sup> 梁锐生<sup>2)†</sup> 马学鸣<sup>1)</sup> 杨燮龙<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 华东师范大学物理系, 上海 200062)

<sup>2)</sup> 汕头大学物理系, 汕头 515063)

(2003 年 10 月 16 日收到, 2004 年 2 月 24 日收到修改稿)

通过射频磁控溅射法制备了 Fe-Si-B-Nb-Cu 薄膜, 采用 x 射线衍射与 Mössbauer 谱相结合分析了薄膜的微结构形态, 研究了不同溅射功率对薄膜微结构的影响. 其结果表明, 在较低溅射功率密度下, 薄膜为无定型结构, 随着溅射功率密度升高, 沉积薄膜无需热处理, 便呈现出晶态和非晶态的混合相结构, 晶态为纳米级的  $\alpha$ -Fe(Si) 和  $\alpha$ -Fe(B) 固溶体,  $\alpha$ -Fe(Si) 相和  $\alpha$ -Fe(B) 相的体积分数、微结构组态、磁矩取向及宏观磁性能均随着溅射功率的变化而变化.

关键词: 溅射功率, Fe-Si-B-Nb-Cu 合金, 薄膜微结构, 磁矩取向

PACC: 8115, 7550, 6480G, 3510D

## 1. 引 言

Fe-Si-B-Nb-Cu 纳米晶材料因其广泛的技术应用备受关注, 尤其是巨磁阻抗效应在磁传感器及高频记录磁头等方面的应用前景<sup>[1-3]</sup>, 成为近年来软磁材料研究的热点. 目前, 对带、丝、膜等多种形式的结构和性能都进行了广泛的研究, 其结果表明, 形成  $\alpha$ -Fe(Si) 固溶体纳米晶在剩余非晶相中的镶嵌结构是获得其优异软磁特性的关键<sup>[2-8]</sup>. 为达到这一目的, 现有工艺方法均是先制备出非晶样品, 然后在一定温度下进行热处理退火析出  $\alpha$ -Fe(Si) 相<sup>[4,5,7,8]</sup>. 这一方法虽已成熟, 但后退火工艺会产生副作用, 尤其对薄膜样品, 将引起其表面和界面状态的变化, 这对多层膜的复合结构的影响更加突出. 因此, 研究无需退火处理沉积纳米晶 Fe-Si-B-Nb-Cu 薄膜的新工艺, 对改善薄膜器件的性能, 具有重要意义. 我们首先尝试了提高沉积时基片温度的方法, 发现在较高基片温度条件下, 容易使晶粒长大, 不易形成纳米晶与非晶相的镶嵌结构. 为此, 我们在基片温度不变的条件下, 改变溅射的射频功率, 借此提高沉积粒子的能量, 成功地实现了薄膜从非晶态到镶嵌结构的转变. 通过 x 射线衍射和穆斯堡尔谱测量, 研究了溅射功率对沉积薄膜微结构与磁性的影响.

## 2. 实验方法

薄膜制备采用射频磁控溅射方法, Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 合金作为溅射靶材, 规格尺寸为 51mm × 3mm, 射频功率源采用美国 Advanced Energy Industries 公司的 RFX600 射频发生器, 基片材料为 18mm × 18mm 的玻璃片, 其厚度为 180 $\mu$ m. 靶与基片的距离固定为 90mm. 系统的本底真空度为 2.0 × 10<sup>-4</sup> Pa, 靶与基片均采用循环水冷却, 且通过致冷方式保证水温在 5℃ 左右. 工作气体为 99.99% 的氩气, 工作气压为 1.0 Pa, 射频功率分别设定为 50, 100, 150 和 200 W. 薄膜沉积时间根据不同的功率条件设定, 与 50, 100, 150 与 200 W 相对应的沉积时间分别为 200, 150, 120 和 90 min, 测得膜厚均为 2000 nm 左右. 采用 D/Max-2500V 型 x 射线衍射仪分析薄膜的相结构, 辐射波长为 0.15418 nm. 利用穆斯堡尔谱仪通过透射法测量薄膜的穆斯堡尔谱, 由解谱结果分析各相的相对含量和具体的微结构细节, 并用振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的宏观磁性能.

## 3. 实验结果与分析

薄膜的 XRD 谱如图 1, 其中 a, b, c, d, 分别对

<sup>\*</sup> 上海市科委纳米专项资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wzshi@phy.ecnu.edu.cn

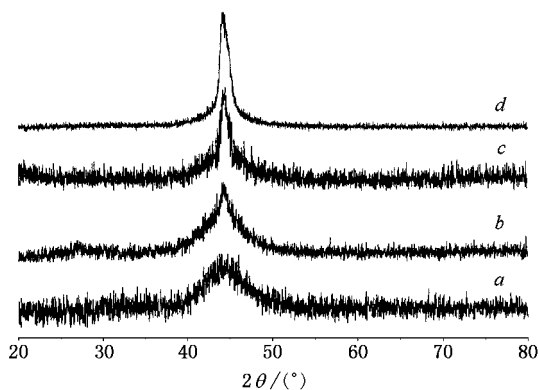


图1 不同溅射功率下样品的XRD谱 (a) 50W (b) 100W (c) 150W (d) 200W

应射功率为 50, 100, 150, 200W. 由图可以看出: 当射功率为 50W 时, 在  $2\theta$  为  $40^\circ$ — $50^\circ$  范围内呈现宽的衍射峰, 与非晶带材的衍射谱基本一致, 表明薄膜为无定型结构. 当溅射功率为 100W 时, 与  $\alpha$ -Fe 最强峰 (110) 对应位置出现了晶态的衍射信息, 因薄膜的择优取向, 其他的衍射峰并未检测到. 从峰位可判断, 有类似  $\alpha$ -Fe 的纳米晶析出; 当溅射功率升高到 150W 时, 衍射谱的晶态峰变锐, 仍出现的非晶衍射背底, 这说明升高溅射功率后样品进一步晶化, 且晶粒有变大趋势, 但仍存在一定比例的非晶成分; 当溅射功率进一步升高到 200W 时, 非晶衍射信息相对较弱, 晶态衍射峰进一步变锐, 且出现不对称. 上述结果说明: 随着溅射功率升高到 200W, 非晶相所占比例相对较少, 且纳米晶颗粒进一步长大, 衍射峰的不对称性说明样品中可能有两种晶格常数略有差别的晶态固溶体析出. 通过分峰法对不对称衍射峰进行了分解, 可以看出: 该峰由两峰叠加而成, 峰位分别与  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -Si) 固溶体和  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -B) 固溶体相相一致, 这表明薄膜中不但有  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -Si) 纳米晶析出, 同时有  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -B) 纳米晶析出. 由 Sherrer 公式<sup>[9]</sup>估算出当溅射功率为 200W 时两者的平均直径均约为 10nm 左右. 这表明, 当溅射功率的增加至 200W 时, 非晶相所占比例相对较少, 薄膜主要由纳米尺度的  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -Si) 和  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -B) 颗粒组成.

为进一步分析不同溅射功率下样品微结构的差别, 采用透射法测量了样品的 Mössbauer 谱, 并利用 Hesse 算法<sup>[10]</sup>对其进行解谱, 由此分析了薄膜 Fe 原子的结构组态, 其结果如图 2 所示. 图中 (a) (b) (c) (d) 分别对应溅射功率为 50, 100, 150, 200W.

Mössbauer 谱测量结果表明: 四组样品的吸收谱

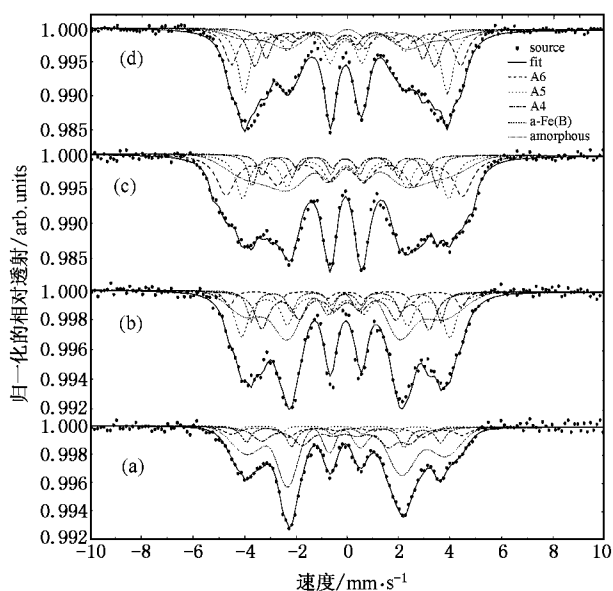


图2 不同溅射功率下样品的 Mössbauer 谱 (a) 50W (b) 100W (c) 150W (d) 200W

具有明显差异, 反映出各自具有不同的微结构特征. 当溅射功率为 50W 时, 如图 2(a) 所示, 其吸收谱由四组六线谱和一组非晶谱共五组亚谱组成, 其中, 对应非晶的超精细场 ( $H_{\text{hf}}$ ) 有一分布范围, 其平均值为  $19.1 \times 10^3$  kA/m, 其他四组六线谱对应的  $H_{\text{hf}}$  分别为  $22.4 \times 10^3$ ,  $19.4 \times 10^3$ ,  $15 \times 10^3$  和  $18.8 \times 10^3$  kA/m, 分别对应  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -Si) 固溶相的 A6, A5, A4 结构和  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -B) 固溶相 (A6 表示体心立方 (bcc) 结构的  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -Si) 固溶相中体心的 Fe 原子的最近邻的 8 个位置上有 6 个为 Fe 原子, 2 个为 Si 原子; A5 则表示 5 个为 Fe 原子, 3 个为 Si 原子; 以此类推). 由此说明样品虽由 XRD 判定为非晶不定型结构, 但 Mössbauer 谱的结果表明其原子间的结构组态在一定的程度上发生了有序变化, 即样品中除含有非晶相外, 已出现 A6, A5, A4 和  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -B) 相等晶态结构雏形或已处于晶化的成核阶段. 当溅射功率升至 100W 时, 除非晶无序相外, XRD 已表明了纳米晶的存在, Mössbauer 谱的结果也进一步证明样品中含有 A6, A5, A4 和  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -B) 等结构, 但六线谱强度明显增加, 同时六线谱的第 2(5) 峰与第 1(6) 峰的相对强度 ( $I_2/I_1$ ) 产生了变化,  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -B) 对应的  $H_{\text{hf}}$  由  $18.8 \times 10^3$  kA/m 变到  $18.3 \times 10^3$  kA/m. 当溅射功率再升高到 150W 时, 非晶无序相较 100W 时进一步减少, 晶态相所占的比例进一步升高,  $\alpha$ -Fe( $\alpha$ -B) 相的  $H_{\text{hf}}$  下降为  $17.8 \times 10^3$  kA/m. 当溅射功率进一步升高到 200W 时, 薄膜的结构主要由纳米晶相组

成,非晶相含量相对变小, $\alpha$ -Fe(B)的 $H_{\text{hf}}$ 进一步变小为 $17.4 \times 10^3 \text{ kA/m}$ .

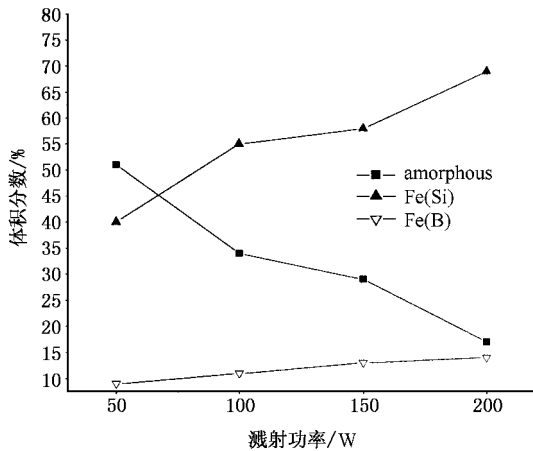


图3 不同溅射功率下样品中的非晶、 $\alpha$ -Fe(Si)纳米晶和 $\alpha$ -Fe(B)纳米晶在各样品中的体积分数

以上结果可以看出,随着溅射功率的增加, $\alpha$ -Fe(Si)和 $\alpha$ -Fe(B)固溶相以及非晶相的成分比例发生变化,其结果如图3所示.当溅射功率为50W,非晶相所占的体积分数为51%, $\alpha$ -Fe(Si)固溶相为40%(A6,A5和A4的总和), $\alpha$ -Fe(B)固溶相为9%,薄膜的成分以非晶态为主.当溅射功率为100W,非晶相下降到34%, $\alpha$ -Fe(Si)固溶相上升到55%, $\alpha$ -Fe(B)固溶相应增加到11%.这说明样品中由 $\alpha$ -Fe(Si)和 $\alpha$ -Fe(B)有序相雏形已向纳米晶转变.当溅射功率为150W,非晶相占29%, $\alpha$ -Fe(Si)固溶相占58%, $\alpha$ -Fe(B)固溶相占13%,三者较100W时的变化相对较小,即主要表现为纳米晶粒长大所致.当溅射功率升至200W,非晶相的归一化体积分数下降到17%, $\alpha$ -Fe(Si)固溶相则上升到69%, $\alpha$ -Fe(B)固溶相增加到14%.这时,薄膜可能主要由 $\alpha$ -Fe(Si)和 $\alpha$ -Fe(B)的纳米晶组成,其非晶成分可能主要来源于晶界的贡献.

从以上分析可以看出,随着溅射功率的增加,样品中的非晶成分随着减少,而 $\alpha$ -Fe(Si)固溶体和 $\alpha$ -Fe(B)固溶体的成分比例随之增加,其中 $\alpha$ -Fe(B)相的成分随溅射功率的增加近似呈线性.分析其原因,这主要是因为随着溅射功率的提高,从靶材上溅射出来的粒子动能随之增大,到达基片时的能量也就相应增大(考虑到粒子在等离子体空间的碰撞过程,由于工作气体压强维持不变,所以粒子的平均自由程可以被认为基本一致),从而增强了表面扩散与重排过程,使沉积粒子能在较短时间内成核、生长,

使得晶粒逐渐增大.同时,实验结果也表明,纳米 $\alpha$ -Fe(B)相所占比例远低于纳米 $\alpha$ -Fe(Si)相.这说明 $\alpha$ -Fe(B)相析出需要更高的激活能.这与非晶样品退火的情况也相一致<sup>[5,11]</sup>,即在非晶样品退火的过程, $\alpha$ -Fe(B)相析出需要更高的退火温度.上述实验结果充分表明,通过提高溅射功率,使溅射粒子获得足够能量,便可以在溅射沉积过程中形成纳米晶结构.

为进一步分析 $\alpha$ -Fe(B)组态随溅射功率的变化关系,我们分析了 $\alpha$ -Fe(B)相 $H_{\text{hf}}$ 的变化趋势,其 $H_{\text{hf}}$ 随样品制备溅射功率间的关系如图4所示.可以看出,在我们的实验参数范围内,其 $H_{\text{hf}}$ 随溅射功率的增加而呈近似线性下降关系.当溅射功率为50W时, $\alpha$ -Fe(B)相的 $H_{\text{hf}}$ 为 $18.8 \times 10^3 \text{ kA/m}$ ;当溅射功率上升至100W时,对应的 $H_{\text{hf}}$ 下降为 $18.3 \times 10^3 \text{ kA/m}$ ;当溅射功率上升到150W时,下降为 $17.8 \times 10^3 \text{ kA/m}$ ;当溅射功率进一步升为200W则降到 $17.4 \times 10^3 \text{ kA/m}$ .根据Fe原子周围B原子占位情况对超精细场的影响<sup>[12,13]</sup>,即当Fe原子近邻B原子占位增加时,超精细场将下降.这说明,当溅射功率较低时,B原子占位概率较小,而随着溅射功率增加,B原子的占位概率上升,即B原子在Fe原子的八个配位上的数目相应增加.超精细场的呈线性下降进一步证实了样品中 $\alpha$ -Fe(B)相所占体积分数呈线性上升的结论.

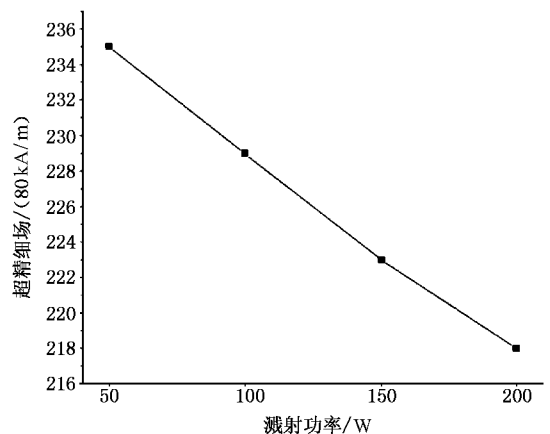


图4 不同溅射功率下 $\alpha$ -Fe(B)相的超精细场变化

同时,我们还发现,随着溅射功率变化,纳米晶对应的六线谱中的第2(5)峰与第1(6)峰的相对强度(设 $I_2/I_1 = x$ )也产生明显变化,结果如图5所示.溅射功率为50,100,150和200W时所对应的 $x$ 值分别为1.3,0.75,0.65和0.3.分析其结果,这主要是因为各晶态组分的磁矩与薄膜表面法向的夹角( $\beta$ )

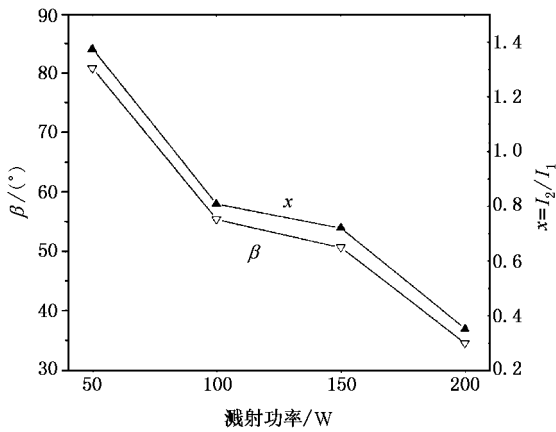


图5 磁矩取向与薄膜表面法向的夹角随溅射功率的变化

变化所引起的. 根据对应的峰的相对强度与夹角  $\beta$  的依赖关系<sup>[14]</sup>有  $(1/4 \cdot \sin^2 \beta) / (3/16 \cdot (1 + \cos^2 \beta)) = I_2/I_1 = x$ , 由此得到  $\sin^2 \beta = 6x(3x + 4)$ . 据此计算出 50, 100, 150 和 200W 的溅射功率对应的  $\beta$  值分别为 84°, 58°, 54° 和 37°. 这说明溅射功率对沉积薄膜的磁矩取向有明显的影 响. 当溅射功率为 50W 时, 薄膜中存在着有序化的成核, 其磁矩取向主要表现为与膜表面近似垂直(84°), 即主要为平行于膜的表面. 随着溅射功率的增加, 有序化成核逐渐长成纳米晶, 其磁矩取向与膜面的法向间夹角逐渐变小, 由 50W 时的 84° 变为 200W 时的 37°. 据我们分析, 它可能是由于沉积粒子的能量导致薄膜内应力状态变化而引起的. 而在 100W 至 150W 之间的范围内, 磁矩取向的变化相对较小, 我们认为在这一范围内, 微结构的变化主要表现为晶粒的长大, 而磁矩取向变化较小.

为了验证磁矩取向对样品宏观磁性能的影响<sup>[15, 16]</sup>, 我们利用 VSM 分别测量了磁场平行和垂直于膜面的磁滞回曲线, 结果如图 6, 其中 (I) 对应溅

射功率为 50W 时(磁矩主要平行膜面)的磁滞回线, (II) 对应溅射功率为 200W 时(磁矩与膜面法线成 37° 角)的磁滞回线. 可以看出, 溅射功率较低(50W) 时, 平行于膜面磁化(平行磁化)得到的剩磁比  $M_r/M_s$  (0.43) 较垂直于膜面磁化(垂直磁化)所得的  $M_r/M_s$  (0.22) 高; 而溅射功率较高(200W) 时, 平行磁化所得  $M_r/M_s$  (0.32) 稍低于垂直磁化所得的  $M_r/M_s$  (0.34). 另外, 从矫顽力  $H_c$  看, 两者都具有较好的软磁性能, 较低的溅射功率条件下, 平行磁化所得的  $H_c$  为  $2.15 \times 10^3$  A/m, 垂直磁化的  $H_c$  为  $1.58 \times 10^3$  A/m. 溅射功率较高时, 平行磁化与垂直磁化所得的  $H_c$  基本相同, 分别为  $1.56 \times 10^3$  A/m 和  $1.52 \times 10^3$  A/m. 这一结果与 Mössbauer 谱的结果基本一致: 磁矩取向随溅射功率的改变而改变. 比较两类样品的测量结果, 可以发现  $M_r/M_s$  随着磁矩取向与磁化方向间的夹角变小而升高. 由此可见薄膜制备过程中的溅射功率不但影响薄膜微结构变化, 而且对薄膜的磁矩取向有明显影响, 从而影响样品的宏观磁性能.

## 4. 结 论

我们的实验结果表明, 通过改变薄膜制备过程中的溅射功率, 可以实现薄膜从无定型到纳米晶的转变, 无需退火, 直接形成纳米晶镶嵌结构. 溅射功率对沉积薄膜的微结构有明显影响, 当溅射功率较低时, 薄膜的成分以非晶无定型为主, 当溅射功率较高时  $\alpha$ -Fe(Si) 和  $\alpha$ -Fe(B) 纳米晶析出并形成镶嵌结构. 随着溅射功率的升高, 晶态相的体积分数增加, 而非晶相则相应减少.  $\alpha$ -Fe(B) 中 B 原子的占位概率也随溅射功率的上升而增加, 导致  $\alpha$ -Fe(B) 相超精细场随之下降. 与此同时, 我们还发现薄膜中有序化

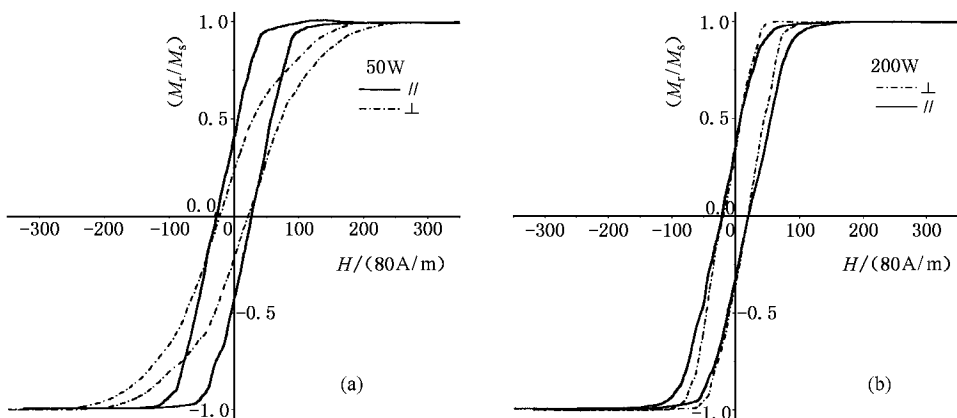


图6 样品的磁滞回线(I)50W (II)200W, // 磁化方向平行于膜面, ⊥ 磁化方向垂直于膜面

结构的磁矩取向与膜表面法向间的夹角随着功率的上升变小,即当溅射功率较小时,磁矩主要平行于膜面,随着溅射功率升高,磁矩取向与膜面法向间的夹

角逐渐减少.通过异向磁化研究了磁矩取向对薄膜宏观磁性的影响,结果表明:其剩磁比随着磁矩取向与磁化方向间的夹角变小而升高.

- [ 1 ] Yoshizawa Y , Oguma S and Yamauchi K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 6044
- [ 2 ] Moya J A , Arcondo B , Sirkin H , Sartorelli M L , Knobel M and Vázquez M 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **203** 117
- [ 3 ] Petzold J 2003 *Scripta Materialia* **48** 895
- [ 4 ] Knobel M , Turtelli R S and Rechenberg H R 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 6008
- [ 5 ] Yang H S , Tu G C , Xiong X T , Xu Z X and Ma R Z 1994 *J. Magn. Magn. Mater.* **138** 94
- [ 6 ] Brunetti L , Coisson M , Tiberto P , Vinai F , Chiriac H and Borza F 2001 *Sensors and Actuators A* **91** 203
- [ 7 ] Xiao S Q , Liu Y H , Yan S S , Dai Y Y , Zhang L and Mei L M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5734
- [ 8 ] Xiao S Q *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S187 ( in Chinese ) [ 萧淑琴等 1999 物理学报 **48** 增刊 S187 ]
- [ 9 ] Willard M A , Laughlin D E and Mehenry M E 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7091
- [ 10 ] Hesse J *et al* 1974 *J. Phys.* E **7** 526
- [ 11 ] Chen W Z , Li Z H and Zhang G X 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **146** 354
- [ 12 ] Wertheim G K , Jaccarino V , Wernick J H and Buchanan D N E 1964 *Phys. Rev. Lett.* **12** 24
- [ 13 ] Zhang Y D *et al* 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 5586
- [ 14 ] Kitahata S , Kishimoto M and Amemiya M 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 3931
- [ 15 ] Zhang J M , Xu K W and Zhang M R 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1207 ( in Chinese ) [ 张建民、徐可为、张美荣 2003 物理学报 **52** 1207 ]
- [ 16 ] Wang C W , Peng Y , Pan S L , Zhang H L and Li H L 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2146 ( in Chinese ) [ 王成伟、彭 勇、潘善林、张浩力、力虎林 1999 物理学报 **48** 2146 ]

## Influence of rf power on the microstructure and magnetic properties of Fe-Si-B-Nb-Cu thin films<sup>\*</sup>

Shi Wang-Zhou<sup>1)†</sup> Liang Rui-Sheng<sup>2)†</sup> Ma Xue-Ming<sup>1)</sup> Yang Xie-Long<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics , East China Normal University , Shanghai 200062 , China )

<sup>2)</sup> Department of Physics , Shantou University , Shantou 515063 , China )

( Received 16 October 2003 ; revised manuscript received 24 February 2004 )

### Abstract

Fe-Si-B-Nb-Cu alloy thin films were deposited by radio frequency ( rf ) magnetron-sputtering. Their microstructures have been analysed by x-ray diffraction ( XRD ) and Mössbauer spectrum. The results show that the thin films , prepared by low rf power , are amorphous. With the increase of rf power , the deposited thin films were turned to be a mixed structure composed of nanocrystals and amorphous matrix. The nano-crystals contain  $\alpha$ -Fe( Si ) and  $\alpha$ -Fe( B ) solid solutions , which are in nanometer size , their relative volume fractions , atomic assembly features , magnetic moment orientations and macro-magnetic properties are changed under different rf powers.

**Keywords :** sputtering power , Fe-Si-B-Nb-Cu alloy , microstructure of thin film , magnetic moment orientation

**PACC :** 8115 , 7550 , 6480G , 3510D

<sup>\*</sup> Project supported by nano-special foundation of Science and Technology Committee of Shanghai

<sup>†</sup>E-mail : wzshi@phy.ecnu.edu.cn