

文章编号: 1000-324X(2008)02-0277-04

CoFeB-SiO₂ 磁性不连续多层颗粒膜微波电磁特性

江建军, 马 强, 别少伟, 杜 刚, 梁 培, 何华辉

(华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074)

摘 要: 采用直流 / 射频磁控溅射方法和不连续多层交替溅射工艺, 制备了 CoFeB-SiO₂ 系列纳米不连续多层磁性颗粒膜, 并对制备的薄膜样品进行了不同温度下的退火处理. 实验结果表明, 通过调整 SiO₂ 绝缘介质相含量及磁场退火温度可有效地调控薄膜微结构和微波电磁特性. 制备的薄膜样品在 GHz 微波频段同时具有高磁导率和高磁损耗, 1.5GHz 处薄膜复相对磁导率实部和虚部均大于 260, 同时电阻率高达 1.38mΩ·cm. 该薄膜样品可应用于微波吸收材料和抗电磁干扰的设计中.

关 键 词: CoFeB-SiO₂; 不连续多层膜; 微波电磁特性; 复磁导率

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Microwave Electromagnetic Properties of Discontinuous CoFeB-SiO₂ Magnetic Multilayer Films

JIANG Jian-Jun, MA Qiang, BIE Shao-Wei, DU Gang, LIANG Pei, HE Hua-Hui

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

Abstract: A series of multilayers of CoFeB-SiO₂ was fabricated by using DC/RF magnetron sputtering, and then annealed in vacuum at different temperatures. The results show that microstructures and electromagnetic properties of the CoFeB-SiO₂ multilayer films can be altered by varying the volume fraction of SiO₂ and the annealing temperature. High permeability along with high magnetic loss in the GHz frequency range is achieved in the optimized discontinuous multilayer films. Both real and imaginary part of the complex permeability are larger than 260 at 1.5GHz for these films, and the resistivity is as high as 1.38mΩ·cm. The CoFeB-SiO₂ multilayers are supposed to serve as the microwave absorbers in GHz range.

Key words: CoFeB-SiO₂; discontinuous multilayer; microwave electromagnetic; complex permeability

1 引言

无线通讯技术等电磁波应用技术的飞速发展, 使得器件和系统的工作频率越来越高, 已经达到 GHz 频段, 电磁干扰和电磁污染问题日趋严重, 使得对 GHz 频段的抗电磁干扰和微波吸收材料提出越来越迫切的需求. 传统的磁性材料(如铁氧体)受 Snock 极限的约束, 在 GHz 频段内磁导率严重衰减, 不能满足性能要求^[1]. 因此研究在 GHz 频段下具有高磁导率、高磁损耗的高性能吸波材料有重大意义.

磁性纳米颗粒薄膜是纳米尺寸的磁性颗粒被

绝缘体介质相有效地隔离和包覆而形成的复合结构, 该结构中纳米颗粒具有大的表面积, 能有效增强颗粒间的相互交换作用, 有利于提高磁导率, 使纳米颗粒膜具有良好的软磁性能; 纳米磁性颗粒被绝缘介质相包覆, 获得比金属材料高得多的电阻率, 有利于提高纳米颗粒薄膜的高频性能^[2]. 磁性纳米薄膜可以超越 Snock 极限, 已有的研究^[1,3]表明该类薄膜在 GHz 微波频率下具有较高磁导率, 并具有高磁损耗, 可以应用于抗电磁干扰和吸波材料设计中.

本工作采用直流 / 射频磁控溅射方法^[4]和不连续多层交替溅射工艺, 制备了 CoFeB-SiO₂ 纳米

收稿日期: 2007-05-21, 收到修改稿日期: 2007-07-04

基金项目: 国家自然科学基金 (50371029); 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0702); 湖北省杰出青年基金 (2005ABB002)

作者简介: 江建军 (1965-), 男, 博士, 教授. E-mail: jiangjj@mail.hust.edu.cn

不连续多层磁性颗粒膜,研究了薄膜的微波电磁特性,有效地提高了薄膜的电阻率,并获得了在 GHz 频段高磁导率和高磁损耗的优越性能。

2 实验过程

薄膜制备采用 750 型高真空磁控溅射沉积系统,本底真空优于 3×10^{-5} Pa,溅射时高纯 Ar 气的工作气压为 0.5 Pa;靶材使用 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ 合金靶和 SiO_2 介质靶 ($\phi 60\text{mm} \times 3\text{mm}$),其纯度均在 99.99% 以上.在 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ 合金靶的表面放置高纯度的 Fe 片或 Co 片组成复合靶,通过改变 Fe 片或 Co 片所占 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ 靶表面积的百分比来改变薄膜样品中 CoFeB 磁性颗粒各元素的含量.基片采用厚度为 0.2 mm 的康宁玻璃盖玻片 (7059[#]) 和表面经过氧化处理的 Si 片,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约 32 kA/m 的磁场以诱导面内单轴各向异性。

通过调整溅射功率可控制沉积速率,CoFeB 溅射功率为 40 W,沉积速率为 6.72 nm/min, SiO_2 溅射功率为 60 W,沉积速率为 3.6 nm/min,因此,通过控制溅射时间可以控制各单层的沉积厚度.每个溅射周期中,CoFeB 单层和 SiO_2 单层厚度小于 2 nm.根据薄膜的小岛生长模型,此厚度下的 CoFeB 和 SiO_2 层均为小岛状颗粒.所以交替地沉积 CoFeB 合金和 SiO_2 ,可以形成不连续多层的颗粒膜.所有薄膜样品均溅射了 30 个周期,所制备的薄膜样品总厚度为 50~120 nm.

样品热处理在优于 5×10^{-5} Pa 的真空中进行,退火温度分别为 150、200、250、300 和 350 °C,保温时间为 2 h.整个退火过程中加了约 64 kA/m 的磁场,方向与沉积时的外加磁场方向相同。

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.薄膜样品成分采用美国 TJA 公司的电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定.采用日本电子公司的 JEM-2010 型透射电子显微镜 (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 MODEL 4 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^[5],在 HP8722ES 矢量网络分析仪自动测量系统中进行。

3 结果分析和讨论

在不连续多层的 CoFeB- SiO_2 颗粒膜制备过程中,通过严格控制每单层的溅射功率和溅射时间,根据薄膜的小岛生长模型,可得每单层不连续的

颗粒状薄层^[6],CoFeB 和 SiO_2 不连续单层循环溅射数周期后,得到 CoFeB 颗粒和 SiO_2 颗粒均匀混合的颗粒薄膜.循环溅射 30 周期,每周期中 CoFeB 和 SiO_2 单层厚度分别为 $x\text{\AA}$ 和 $y\text{\AA}$ 的不连续多层颗粒薄膜表示为: $[\text{CoFeB}(x\text{\AA})/\text{SiO}_2(y\text{\AA})]_{30}$,图 1(a) 和 (b) 分别为 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(12\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 和 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(12\text{\AA})/\text{SiO}_2(20\text{\AA})]_{30}$ 颗粒膜的 TEM 明场像.其中黑色相为磁性金属颗粒相,白色相为 SiO_2 绝缘介质相.从图 1(b) 明显看出,磁性金属颗粒被绝缘的 SiO_2 介质均匀有效地包裹着,颗粒直径约 5 nm.表明采用不连续多层的交替沉积工艺,可以形成颗粒大小比较均一,形貌均匀的颗粒薄膜。

通过对比图 1(a) 和 1(b) 可知,随着 SiO_2 介质层厚度的增加,相互链接的磁性金属颗粒逐渐被 SiO_2 介质相隔断. SiO_2 介质相可以产生很多钉扎点,在薄膜沉积生长过程中抑制了磁性金属颗粒的长大,使得金属颗粒均匀细化^[7],有效地提高了薄膜的软磁性能.从图 1(a) 也可看出,由于 CoFeB 合金相含量较高,该颗粒薄膜中相互链接起来的磁性金属颗粒比例增多,但还未形成完整的金属网络,因此该薄膜样品也应具有较高的电阻率^[8]。

图 2 是两种有代表性的典型 CoFeB- SiO_2 颗粒膜样品的 XRD 图谱.从图 2 中可以看出,薄膜样

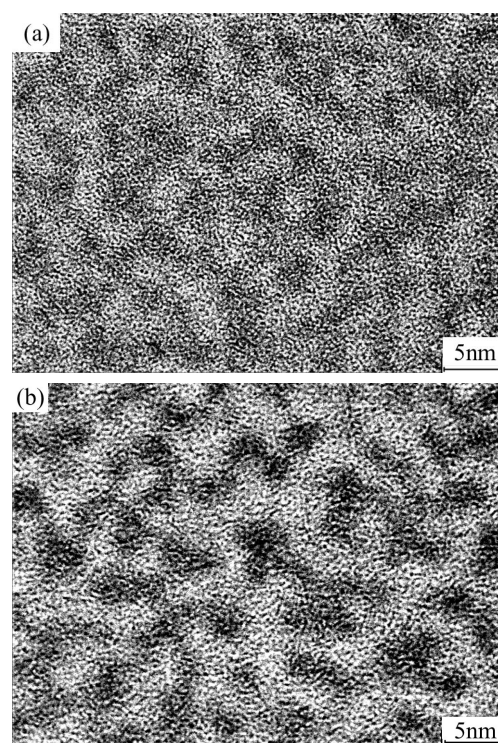


图 1 (a) $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(12\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 和 (b) $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(12\text{\AA})/\text{SiO}_2(20\text{\AA})]_{30}$ 颗粒薄膜的 TEM 明场像

Fig. 1 Bright-field TEM images of granular films (a) $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(12\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ and (b) $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(12\text{\AA})/\text{SiO}_2(20\text{\AA})]_{30}$

品 XRD 图谱中只有极微小的非晶态特征的衍射峰, 并没有出现明显的晶相衍射峰, 可以得出 CoFeB-SiO₂ 薄膜样品的金属 CoFeB 磁性颗粒和 SiO₂ 绝缘介质相都呈非晶态。

从图 3 可看出, 不连续多层 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(x\text{\AA})/\text{SiO}_2(10\text{\AA})]_{30}$ 颗粒膜样品的电阻率随着 $\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}$ 磁性金属不连续薄层厚度 x 的增加而减少。当 $x < 9\text{\AA}$ 时, 薄膜电阻率随着磁性金属不连续薄层厚度 x 的增加而急剧减小, 而当 $x > 9\text{\AA}$ 时, 薄膜电阻率随着磁性金属不连续薄层厚度 x 的增加而减小缓慢。可判断 $x=9\text{\AA}$ 在该金属-绝缘体颗粒薄膜系统的逾渗阈值附近。该 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(x\text{\AA})/\text{SiO}_2(10\text{\AA})]_{30}$ 颗粒膜样品在 $x < 9\text{\AA}$ 时, 少量的磁性金属颗粒镶嵌于互联的绝缘介质相中, 从而表现为绝缘体特征, 而在 $x > 9\text{\AA}$ 时情况刚好相反, 表现为金属特征。因此为了得到既具有高饱和磁化强度又具有高电阻率的纳米颗粒膜系统, 重点研究了磁性金属绝缘介质相对含量在逾渗阈值附近的不连续多层颗粒膜系统, 制备了 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 薄膜样品, 并对其进行了真空磁场退火处理。

图 4(a)、(b) 分别是所制备的 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 颗粒薄膜样品及其 200 °C 磁场退火 2h 后的磁滞回线。从图 4 可以看出, 该薄膜样品退火前后均具有良好的软磁性能。磁滞回线在易轴方向上具有完全的方形, 在难轴方向基本呈直线型, 可见薄膜样品具有很强的面内单轴各向异性。由图 2 可知该薄膜样品的磁性金属相和绝缘介质相均为非晶态, 非晶态的磁性颗粒没有磁晶各向异性, 面内单轴各向异性主要来源于平行于膜面的磁场诱导^[9] 和靶材溅射出的沉积原子的斜入射^[10]。由图 4 可得, $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 沉积态的单轴各向异性场 H_k 为 3000 A/m, 而磁场退火后的单轴各向异性场 H_k 为 3580 A/m, 比磁场退火前有所增大。由铁磁共振频率公式 $f_{\text{FMR}} = (\gamma/2\pi)(M_s H_k/\mu_0)^{1/2}$ 可知, 在薄膜样品平面内加平行于易轴方向的磁场

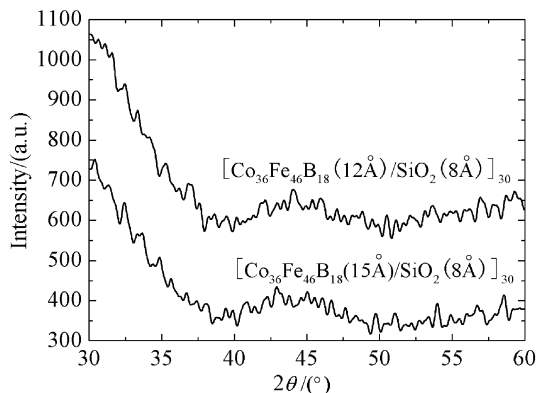


图 2 颗粒薄膜样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of granular films

退火增加了薄膜的单轴各向异性场 H_k , 从而提高了薄膜铁磁共振频率 f_{FMR} , 使其可应用于 GHz 的频段。

图 5 为 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 薄膜样品电阻率随退火温度变化的曲线, 从图 5 中可以看出, 该薄膜样品沉积态时的电阻率高达 $1.67\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。随着薄膜样品真空磁场退火温度的升高, 其电阻率呈加速下降的趋势。主要因为在高的退火温度下, 薄膜中的金属磁性颗粒逐渐扩散长大, 相邻的金属磁性颗粒之间易形成互联结构^[11], 从而导致其电阻率的下降和软磁性能的提升^[12], 这在图 6 中也得到验证。该薄膜样品在经过 200 °C 磁场退火 2h 后, 仍具有 $1.38\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 相对较高的电阻率, 有效地抑制了涡流损耗效应, 提高了薄膜样品的微波磁导率。

图 6(a)、(b) 分别是采用微带短路扫频测量法测得的 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 薄膜样品及其

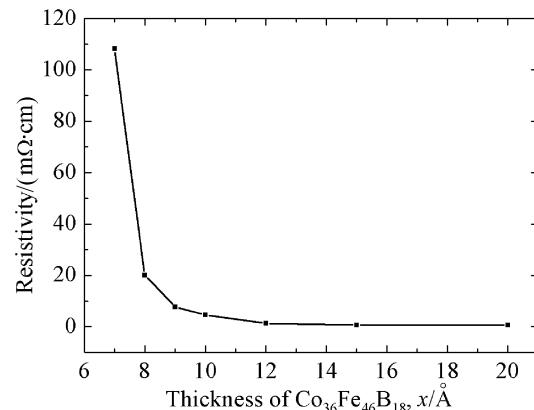


图 3 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(x\text{\AA})/\text{SiO}_2(10\text{\AA})]_{30}$ 颗粒膜样品电阻率随 $\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}$ 不连续薄层厚度 x 变化的曲线
Fig. 3 Thickness dependence of resistivity for $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(x\text{\AA})/\text{SiO}_2(10\text{\AA})]_{30}$ granular film

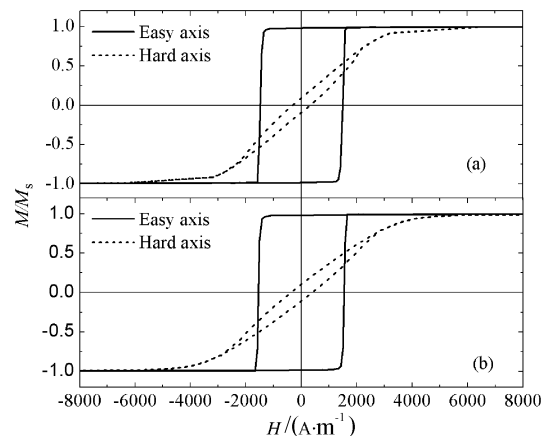


图 4 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 颗粒膜的磁滞回线
Fig. 4 Easy and hard magnetic hysteresis loops of $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ granular films
(a) As-deposited; (b) Magnetic field annealed at 200 °C for 2h

200°C 磁场退火 2h 后在 0.5~5.0GHz 频段的磁导率频谱. 该磁谱曲线为典型的面内磁单轴各向异性薄膜共振型. 从图 6 可看出, $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 薄膜样品沉积态的复磁导率虚部峰值所对应的共振频率约 1.5GHz, 而 200°C 磁场退火 2h 后其复磁导率虚部峰值所对应的共振频率升至 1.8GHz, 且磁导率略有增大, 共振峰更为明显. 这与图 4 得出的退火后薄膜样品磁单轴各向异性 H_k 的增加相对应.

由图 6 可以看出, $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 薄膜样品退火前后均有较好的微波电磁性能. 主要因为磁性金属相和 SiO_2 绝缘介质相处于逾渗阈值附近, 使得薄膜样品既具有较高的饱和磁化强度, 提高了磁导率, 又具有较高的电阻率, 有效地抑制了涡流损耗. CoFeB 金属颗粒和 SiO_2 绝缘介质相的直径均在纳米量级且 CoFeB 金属颗粒彼此致密相邻, 磁性金属颗粒之间产生磁相互交换作用, 有

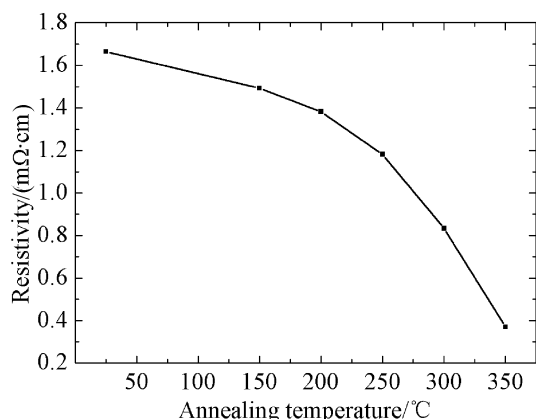


图 5 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 薄膜样品电阻率随退火温度的变化曲线

Fig. 5 Annealing temperature dependence of resistivity for $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ film

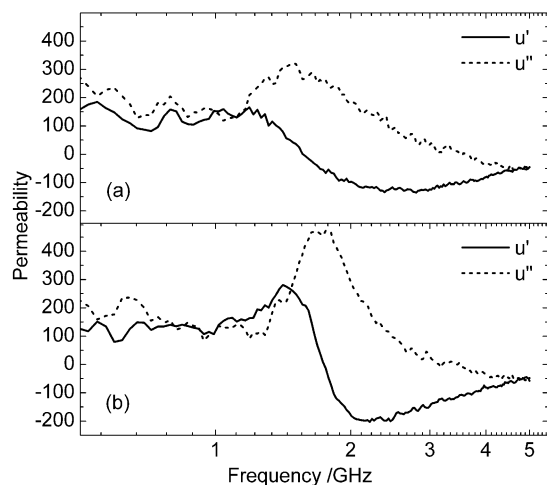


图 6 $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 薄膜样品的磁谱
Fig. 6 Permeability spectra of $[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ films

(a) As-deposited; (b) Magnetic field annealed at 200°C for 2h

效降低了该薄膜样品的矫顽力, 因而使该薄膜样品具有良好的软磁性能和较高的微波磁导率.

$[\text{Co}_{36}\text{Fe}_{46}\text{B}_{18}(9\text{\AA})/\text{SiO}_2(8\text{\AA})]_{30}$ 薄膜样品 200°C 磁场退火 2h 后测得的磁谱中磁导率实部和虚部曲线相交于约 1.5GHz 处, 其复磁导率实部和虚部均大于 260, 在 GHz 微波段具有高磁导率和高磁损耗, 满足微波吸收和抗电磁干扰的设计要求.

4 结论

采用直流 / 射频磁控溅射的方法和不连续多层交替溅射的工艺, 交替沉积了 CoFeB-SiO_2 系列纳米不连续多层磁性颗粒膜, 并对制备的薄膜样品进行了不同温度下的退火处理. 不同的 SiO_2 绝缘介质相含量可以有效地调控薄膜的微结构和微波电磁特性. 薄膜电阻率随 SiO_2 绝缘介质相相对含量和退火温度降低而单调增减. 在沉积和退火过程中加平行于膜面的磁场可以诱导和提高薄膜的磁单轴各向异性, 从而提高薄膜样品的铁磁共振频率. 通过控制绝缘介质相含量和不同温度下的磁场退火, 可以得到在 GHz 微波频段同时具有高磁导率和高磁损耗的薄膜样品. 薄膜样品 1.5GHz 处复磁导率实部和虚部均大于 260, 同时其电阻率高达 $1.38\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, 该薄膜样品可应用于微波吸收材料和抗电磁干扰的设计中.

致谢 感谢中国科学院物理研究所蔡建旺研究员、倪经和刘奕帆对本实验提供的指导和帮助.

参考文献

- [1] Deng L W, Feng Z K, Jiang J J, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **309**: 285–289.
- [2] Ohnuma S, Fujimori H, Mitani S, et al. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79** (8): 5130–5135.
- [3] Ohnuma S, Nagura H, Fujimori H, et al. *IEEE Trans. Magn.*, 2004, **40** (4): 2712–2715.
- [4] 唐晓莉, 张怀武, 苏桦, 等 (TANG Xiao-Li, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (3): 741–746.
- [5] Bekker V, Seemann K, Leiste H. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **270**: 327–332.
- [6] Zhao J H, Zhu J, Zhong X Y, et al. *Mater. Lett.*, 2007, **61**: 491–495.
- [7] Ohnuma S, Fujimori H, Masumoto T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82** (6): 946–948.
- [8] Liu Y, Tan C Y, Liu Z W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**: 112506-1–3.
- [9] Takahashi H, Watanabe K, Hoshino K, et al. *IEEE Trans. Magn.*, 2001, **37** (4): 1758–1760.
- [10] Ge S H, Yang X L, Kim K Y, et al. *Phys. Stat. Sol.*, 2005, **202** (10): 2021–2027.
- [11] Stognei O V, Slyusarev V A, Kalinin Yu E, et al. *Microelectron. Eng.*, 2003, **69**: 476–479.
- [12] Denardin J C, Knobel M, Dorneles L S, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2005, **294** (2): 206–212.