

AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜的制备及其逆磁电效应研究

童 贝, 杨晓非, 林更琪, 陈 实, 欧阳君

(华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074)

摘 要: 借助射频磁控溅射成功制备了 AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜, 探讨了退火条件对 AlN 薄膜压电性能和 FeCoSiB 薄膜磁性能的影响, 并研究了其逆磁电响应。结果显示, 500 °C 退火处理的 AlN 薄膜具有高度 (002) 择优取向和柱状生长结构; 经过 300 °C 退火后 FeCoSiB 薄膜的磁场灵敏度提高。该磁电复合薄膜的逆磁电电压系数 (α_{CME}) 在偏置磁场 (H_{dc}) 为 875 A/m 时达到最大值 62.5 A/(m·V); 且磁感应强度 (B) 随交变电压 (V_{ac}) 的变化呈现优异的线性响应 (线性度达到 1.3%)。这种 AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜在磁场或电场探测领域具有广阔的应用前景。

关 键 词: 射频磁控溅射; 复合薄膜; 退火; 逆磁电

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Converse Magnetoelectric Effect of AlN/FeCoSiB Magnetoelectric Composite Films

TONG Bei, YANG Xiao-Fei, LIN Geng-Qi, CHEN Shi, OUYANG Jun

(School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, china)

Abstract: AlN/FeCoSiB magnetoelectric (ME) composite films were prepared by RF magnetron sputtering successfully. The influences of annealing on piezoelectric property of AlN film and magnetic property of FeCoSiB film were discussed. The converse magnetoelectric (CME) response was investigated in detail. The results demonstrate that after annealing at 500 °C, the AlN film possesses the highly (002) preferred orientation and typical columnar microstructure. Pronounced magnetic field sensitivity of FeCoSiB film is improved greatly through annealing at 300 °C. The CME coefficient (α_{CME}) reaches the maximum of 62.5 A/(m·V) at the bias magnetic field (H_{dc}) of 875 A/m. In addition, the magnetic induction (B) has an excellent linear relationship to the driven AC voltage (V_{ac}) (Linearity of 1.3%). These make the AlN/FeCoSiB ME composite films exhibit promising potential in magnetic and electric field detecting application.

Keywords: RF magnetron sputtering; composite film; annealing; converse magnetoelectric

磁电效应是凝聚态物理和材料科学领域研究的热点, 它是指介质在外加磁场 H 的作用下发生电极化 P (即正磁电效应); 或在外加电场 E 的作用下发生磁极化 M (即逆磁电效应)^[1]。与单相磁电材料^[2]相比, 由压电相和压磁相组成的磁电层状/块体材料^[3-9]具有更大的磁电响应, 这主要是由于其磁电效应是利用压电相的压电效应和压磁相的磁致伸缩效应两个单相特性的乘积效应来实现的。但是, 从应用角度来看, 块体磁电材料由于体积大很难用于微电子器件, 因此人们逐

渐将目光转向制备磁电复合薄膜。例如, Zheng 等^[10]采用脉冲激光沉积在单晶 SrTiO₃ 基底上制备了 BaTiO₃/CoFe₂O₄ 磁电复合薄膜; 李峥等^[11]采用溶胶-凝胶法在 Si/Pt 基片上制备了 PZT/CFO 磁电薄膜, 等等。其中, Greve 等^[12-13]采用射频磁控溅射制备的 FeCoSiB/AlN 磁电薄膜在目前已知的磁电复合薄膜中具有最大的磁电响应 (非谐振下的磁电电压系数为 3.9 V/A, 谐振下的磁电电压系数达到 2262 V/A)。不过, 对于磁电复合薄膜, 人们主要集中研究其正磁电响应, 到目前为

收稿日期: 2012-11-12; 收到修改稿日期: 2012-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(51172080) National Natural Science Foundation of China (51172080)

作者简介: 童 贝(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: tongbei@hotmail.com

通讯作者: 欧阳君, 博士. E-mail: oyj1106@gmail.com

止还未见有研究磁电复合薄膜的逆磁电响应的报道。逆磁电效应在未来低功耗、高速磁电或自旋电子器件(如随机存储器^[14-15]、微波器件^[16]和磁传感器^[17]等)方面具有广阔的应用前景,因此有必要对磁电复合薄膜的逆磁电效应进行研究。

本工作主要以 AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜为对象来研究其逆磁电响应,首先是由于该复合薄膜具有大的正磁电响应;其次是 FeCoSiB 具有非常大的压磁系数($d_{33,m}=4\times10^{-6}/\text{Oe}$)和相对磁导率($\mu_r>10000$),不仅可以明显降低磁化达到饱和所需要的磁场,而且可以聚集更多磁通从而显著提高材料的灵敏度^[18]。

本工作首先探讨了 AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜的制备工艺,其次研究了直流偏置磁场 H_{dc} 以及交变电压 V_{ac} 对其逆磁电效应的影响。

1 实验

AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜的制备主要采用射频磁控溅射(SPF-430H, ANELVA, Japan)。实验中所采用的靶材和基片有 Mo 靶、Al 靶(北京有色金属研究总院生产), FeCoSiB 靶(北京高德威金属科技开发有限公司生产), Si/SiO₂ 基片(合肥元晶科技材料有限公司生产)。首先在 500 μm 左右厚的 Si/SiO₂ 基片上溅射一层 300 nm 左右的 Mo 底电极,然后在 Mo 电极上通过反应磁控溅射沉积 1200 nm 左右 AlN 压电薄膜,最后再溅射 1500 nm 左右的 FeCoSiB 磁致伸缩薄膜,同时作为上电极。AlN 薄膜以及 FeCoSiB 薄膜的溅射条件如表 1 所示。

实验中采用 X 射线衍射仪(XRD, χ' Pert PRO, PANalytical)分析 AlN 薄膜的物相及织构;场发射扫描电子显微镜(FEI Quanta 450FEG)用来观察 AlN 薄膜和 AlN/FeCoSiB 复合薄膜的截面微观生长结构;

表 1 AlN 和 FeCoSiB 薄膜溅射参数
Table 1 Sputtering parameters of AlN and FeCoSiB thin films

Parameters*	AlN	FeCoSiB
Target	Al (99.99%)	(Fe ₉₀ Co ₁₀) ₁₂ Si ₇₈ B ₁₀ (99.99%)
Substrate	Si/SiO ₂ /Mo	Si/SiO ₂ /Mo/AlN
Sputtering power/W	400	300
Sputtering gas and pressure/0.133Pa	Ar=1 N ₂ =2	Ar=1
Target to substrate distance/mm	40	60
Sputtering time/min	60	40

(*Other condition: vacuum<7.5×10⁻⁴ Pa, untreated substrate)

FeCoSiB 薄膜的磁性能测试采用美国 Lake Shore Cryotronics 公司生产的振动样品磁强计(VSM, Lake Shore, 7400)。

将制备好的 Si/SiO₂/Mo/AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜的一端通过环氧树脂与 PCB 板粘结,同时利用铝丝焊线机引出电极。该磁电复合薄膜实物图及其逆磁电响应的测试原理如图 1 所示。

具体测试过程如下:将样片置于 200 匝长直螺线管的中心,然后一起放置在两块 NbFeB 永磁体的中间,其中保持薄膜样片的长度方向(面内方向)始终平行于永磁体产生的直流偏置磁场 H_{dc} 的方向。采用信号发生器并通过上下电极对 AlN 压电层施加一个交变电压 V_{ac} , AlN 压电层会由于逆压电效应产生应力和应变,该应力由于界面耦合作用传递给 FeCoSiB 磁致伸缩层,最后 FeCoSiB 由于逆磁致伸缩效应会在其内部产生磁通量的变化,由于电磁感应定律,磁通量的变化会导致长直螺线管产生电压输出 V_{out} ,采用频谱分析仪(Agilent 35670A)读取该输出电压。通过以下公式计算即可得到磁感应强度 B 的大小:

$$B = \frac{V_{out}}{AN(2\pi f)}$$

(1)

式中, A 代表 FeCoSiB 磁致伸缩层的横截面积; N 表示与磁电复合薄膜对应的螺线管的有效匝数, f 为交变频率, V_{out} 为频谱仪读出的 p-p 电压值。逆磁电电压系数可表示为:

$$\alpha_{CME} = \partial B / \partial V_{ac}$$

(2)

2 结果与讨论

制备 L-T 型 AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜的关键是生长具有高度(002)择优取向的 AlN 压电薄膜。通常人们采用改变基底温度、Ar 与 N₂ 的流量比、溅射功率以及靶基距等溅射条件来获取(002)择优取向的 AlN 薄膜。事实上,仅仅通过改变溅射参数来提高(002)取向度是远远不够的。因此本工作尝试采用退火的方法来提高 AlN 薄膜的(002)择优取向,并取得了显著的效果。图 2 给出了未退火和 500 $^{\circ}\text{C}$ 退

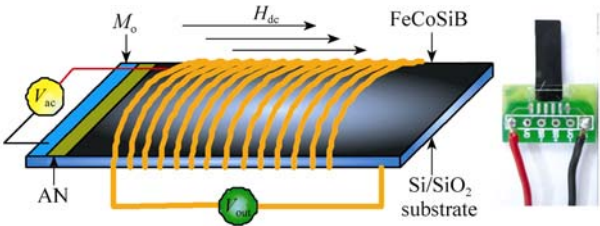


图 1 AlN/FeCoSiB 复合薄膜的逆磁电测试原理图
Fig. 1 Schematic of converse magnetoelectric measurement for AlN/FeCoSiB composite films (the right is actual sample)

火的 AlN 薄膜的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 经过 500 °C 退火后, AlN(002) 峰的强度较未退火有了显著的提高, 而且没有 AlN 其他衍射峰出现。这主要是由于合适的热处理温度会促进 AlN 晶粒的进一步生长, 同时也释放出一定的残余应力。

一般来讲, 具有(002)择优取向的 AlN 薄膜的晶体结构呈现柱状生长。图 3 给出了 500 °C 退火的 AlN 薄膜的场发射扫描电镜显微图片, 可以明显观察到 AlN 薄膜的柱状结构, 这也进一步验证了 XRD 的分析结果。

选择 500 °C 退火处理的 Si/SiO₂/Mo/AlN 薄膜作为基底, 根据表 1 的溅射条件, 溅射制备 FeCoSiB 磁致伸缩薄膜。图 4 给出了 Si/SiO₂/Mo/AlN/FeCoSiB 复合薄膜的断面形貌, 可以看到, AlN 压电层和 FeCoSiB 磁致伸缩层之间具有非常清晰的分界线, 并没有出现相互渗透的现象; 这种结合良好的界面是以环氧树脂粘结的层状磁电复合材料所无法比拟的。

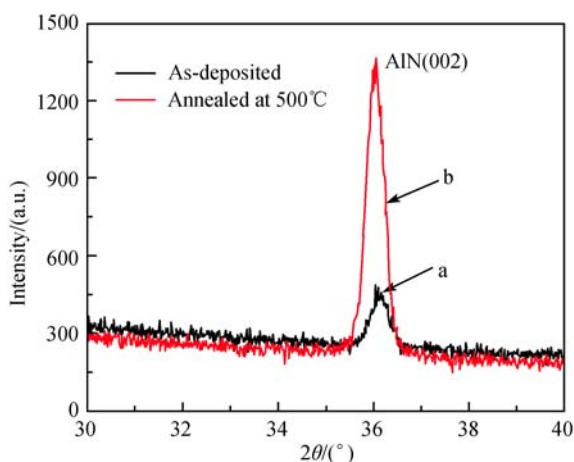


图 2 未退火和 500 °C 退火后 AlN 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of AlN thin film as-deposited (a) and annealed at 500 °C (b)

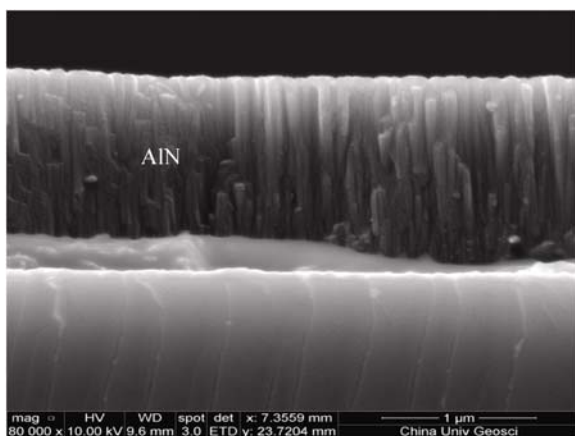


图 3 500 °C 退火后 AlN 薄膜的 FESEM 截面形貌
Fig. 3 Cross-sectional FESEM image of AlN thin film annealed at 500 °C

FeCoSiB 薄膜溅射完成后, 整个基片被切成 15 mm × 4.5 mm 的矩形块, 在 300 °C 下真空磁场退火, 其中本底真空度为 5×10^{-4} Pa, 磁场方向平行于矩形块的长度方向。利用振动样品磁强计测试了 FeCoSiB 薄膜的磁滞回线, 其中施加磁场方向平行于矩形块长度方向, 如图 5 所示。由图 5 可知, 经过 300 °C 退火后, FeCoSiB 薄膜的矫顽力从 270.6 A/m 降低到 119.4 A/m, 饱和磁化强度也有明显的增加, 而且达到饱和磁化强度所需要的外部磁场较未退火的样品也有显著减小, 这一方面是由于其软磁性能得到改善, 另一方面可能是 FeCoSiB 薄膜内部的残余应力得到一定的消除。这也说明经过退火, FeCoSiB 薄膜内部具有优异的磁场灵敏度。

AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜的逆磁电系数随偏置磁场的变化曲线如图 6 所示, 其中交变电压和频率分别固定在 6 V 和 10 kHz。由图 6 可以明显看出, 逆磁电系数随偏置磁场的增大有先增大后减小的趋势。当偏置磁场为 0 时, 此时 FeCoSiB 薄膜的压

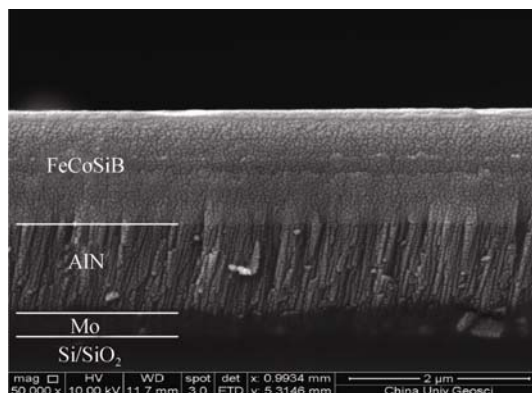


图 4 Si/SiO₂/Mo/AlN/FeCoSiB 复合薄膜的断面形貌
Fig. 4 Cross-sectional FESEM image of Si/SiO₂/Mo/AlN/FeCoSiB composite films

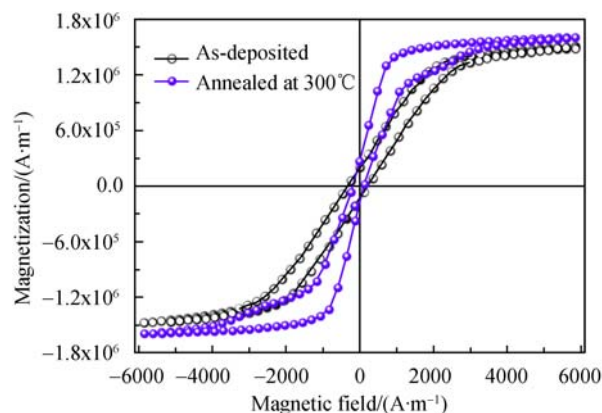


图 5 未退火和 300 °C 退火后 AlN/FeCoSiB 复合薄膜的磁滞回线
Fig. 5 $M-H$ hysteresis loops of as-deposited AlN/FeCoSiB composite films and AlN/FeCoSiB composite films annealed at 300 °C

磁系数 $q_{33}(\text{d}\lambda/\text{d}H)$ 为 0, 但磁电复合薄膜仍然有很高的逆磁电电压系数 ($57.1 \text{ A}/(\text{m}\cdot\text{V})$), 这主要是由于高磁导率 FeCoSiB 薄膜的磁通聚集效应, 导致施加在复合薄膜上的实际偏置磁场大于 0。随着偏置磁场的增大, FeCoSiB 薄膜的压磁系数也逐渐增大, 导致逆磁电系数也相应增大^[19-20], 其中在偏置磁场约为 $875 \text{ A}/\text{m}$ 时, 压磁系数达到最大值, 此时逆磁电系数也相应达到最大值 $62.5 \text{ A}/(\text{m}\cdot\text{V})$ 。其中, 在 $0 < H_{\text{dc}} < 875 \text{ A}/\text{m}$ 范围内, 逆磁电系数随偏置磁场近似线性变化, 这为该 AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜用于低直流磁场的探测提供了可能。随偏置磁场的进一步增大, FeCoSiB 薄膜的磁致伸缩达到饱和, 从而压磁系数逐渐减小, 导致磁电复合薄膜的逆磁电系数也有逐渐降低的趋势。

图 7 给出了在最优偏置磁场 H_{dc} 为 $875 \text{ A}/\text{m}$ 、频率为 10 kHz 条件下, AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜的磁感应强度 B 随所加交变电压 V_{ac} 的变化关系, 可以看出, 磁感应强度 B 随交变电压 V_{ac} 的变化有非常好的线性响应。这主要是由于随交变电压的增大, AlN 压电层产生的逆压电效应也逐渐增大; 同时由于 AlN 层和 FeCoSiB 层之间良好界面结合, 由 AlN 压电层所产生的应力也成比例地传递给 FeCoSiB 磁致伸缩层, 从而导致其逆磁致伸缩效应也逐渐增大。通过最小二乘法拟合, 并根据相对误差计算公式:

$$\xi_L = \pm \frac{\Delta L_{\text{max}}}{V_{\text{F.S}}} \times 100\% \quad (3)$$

可以得到该磁电复合薄膜的线性度为 1.3% 。鉴于这种复合薄膜具有高的逆磁电系数和优异的线性逆磁电响应, 非常有希望应用于电场传感器及磁电换能器等器件中。

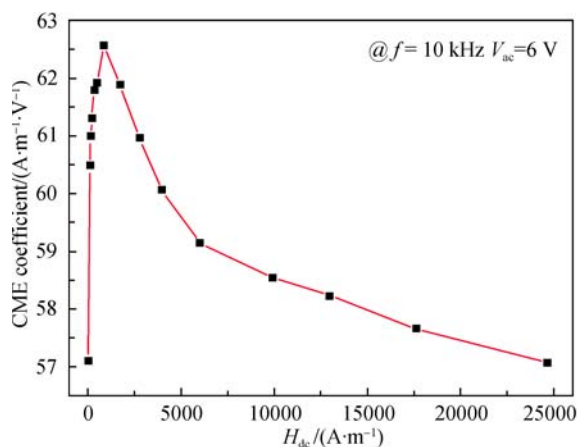


图 6 逆磁电系数随偏置磁场的变化关系

Fig. 6 Converse magnetoelectric coefficient as a function of bias magnetic field

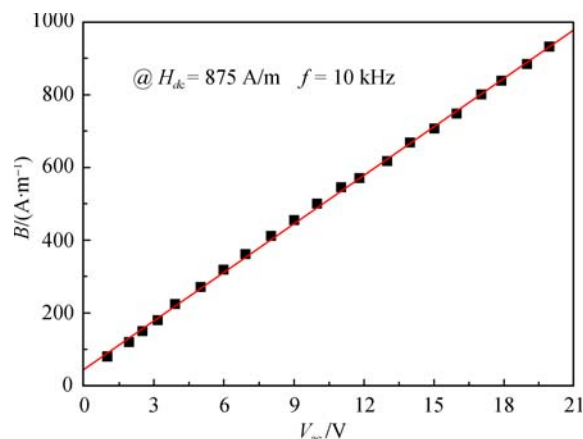


图 7 磁感应强度随交变电压的变化关系

Fig. 7 The magnetic induction as a function of AC voltage

3 结论

采用射频磁控溅射成功制备了 AlN/FeCoSiB 磁电复合薄膜, 并研究了其逆磁电响应, 得到以下结论:

1) 经过 500°C 退火处理后, AlN 薄膜(002)衍射峰的强度较退火前有显著提高, 并呈现明显的柱状结构生长;

2) 经过 300°C 退火后, FeCoSiB 薄膜的矫顽力从 $270.6 \text{ A}/\text{m}$ 降低到 $119.4 \text{ A}/\text{m}$, 磁场灵敏度提高;

3) 逆磁电系数随偏置磁场的增大有先增大后减小的趋势, 其中在偏置磁场约为 $875 \text{ A}/\text{m}$ 时, 逆磁电系数达到最大值 $62.5 \text{ A}/(\text{m}\cdot\text{V})$; 同时, 磁感应强度 B 随交变电压 V_{ac} 的变化有良好的线性响应。

参考文献:

- [1] Ma J, Hu J M, Li Z, *et al.* Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(9): 1062–1087.
- [2] Folen V J, Rado G T, Stalder E W. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **6**(11): 607–608.
- [3] Vandenboomgaard J, Born R A J. A sintered magnetoelectric composite material $\text{BaTiO}_3\text{-Ni (Co, Mn) Fe}_2\text{O}_4$. *J. Mater. Sci.*, 1978, **13**(7): 1538–1548.
- [4] Srinivasan G, Vreugd C P D, Laletin V M, *et al.* Resonant magnetoelectric coupling in trilayers of ferromagnetic alloys and piezoelectric lead zirconate titanate: the influence of bias magnetic field. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(18): 184423–1–6.
- [5] Cai N, Zhai J, Nan C W, *et al.* Dielectric, ferroelectric, magnetic, and magnetoelectric properties of multiferroic laminated composites. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**(22): 224103–1–7.
- [6] Dong S X, Li J F, Viehland D. A longitudinal-longitudinal mode TERFENOL-D/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ laminate composite. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(22): 5305–5306.
- [7] Dong S X, Zhai J Y, Li J F, *et al.* Near-ideal magnetoelectricity in

- high-permeability magnetostrictive/piezofiber laminates with a (2-1) connectivity. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(25): 252904-1-3.
- [8] Chang C M, Carman G P. Experimental evidence of end effects in magneto-electric laminate composites. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(12): 124901-1-6.
- [9] Wang Y J, Or S W, Chan H L W, *et al.* Enhanced magnetoelectric effect in longitudinal-transverse mode Terfenol-D/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ laminate composites with optimal crystal cut. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(12): 124511-1-4.
- [10] Zheng H, Wang J, Lofland S E, *et al.* Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures. *Science*, 2004, **303**(5658): 661-663.
- [11] Li Z, Gao Y, Yang B, *et al.* Influence of stress and orientation on magnetoelectric coupling of Pb (Zr, Ti)O₃-CoFe₂O₄ bilayer films. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(4): 1060-1066.
- [12] Greve H, Woltermann E, Quenzer H J, *et al.* Giant magnetoelectric coefficients in (Fe₉₀Co₁₀)₇₈Si₁₂B₁₀-AlN thin film composites. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(18): 182501-1-3.
- [13] Greve H, Woltermann E, Jahns R, *et al.* Low damping resonant magnetoelectric sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(15): 152503-1-3.
- [14] Hu J M, Li Z, Wang J, *et al.* Electric-field control of strain-mediated magnetoelectric random access memory. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(9): 093912-1-10.
- [15] Liu M, Li S D, Obi O, *et al.* Electric field modulation of magnetoresistance in multiferroic heterostructures for ultralow power electronics. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(22): 222509-1-3.
- [16] Liu M, Obi O, Lou J, *et al.* Giant electric field tuning of magnetic properties in multiferroic ferrite/ferroelectric heterostructures. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**(11): 1826-1831.
- [17] Xuan H C, Wang L Y, Ma S C, *et al.* Large converse magnetoelectric effect in metglas FeCoBSi and 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ laminated composites. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(5): 052505-1-3.
- [18] Wan J G, Liu J M, Wang G H, *et al.* Electric-field-induced magnetization in Pb(Zr, Ti) O₃/Terfenol-D composite structures. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(18): 182502-1-3.
- [19] Dong S X, Zhai J Y, Bai F M, *et al.* Push-pull mode magnetostrictive/piezoelectric laminate composite with an enhanced magnetoelectric voltage coefficient. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(6): 062502-1-3.
- [20] Hockel J L, Wu T, Carman G P. Voltage bias influence on the converse magnetoelectric effect of PZT/Terfenol-D/PZT laminates. *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**(6): 064106-1-5.