Material Sciences 材料科学, 2013, 3, 145-149
http://dx.doi.org/10.12677/ms.2013.33027 Published Online May 2013 (http://www.hanspub.org/journal/ms.html)

Study on the Preparation and Properties of $(CoTaZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ Soft Magnetic Nano-Granular Films*

Jinming Wu#, Zhiwei Xie, Yuanzheng Yang, Xianchao Chen, Yudin He

School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou
Email: #qje079@163.com, zwx8168@163.com

Received: Apr. 25th, 2013; revised: Apr. 26th, 2013; accepted: May 2nd, 2013

Copyright © 2013 Jinming Wu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: A series of $(CoTaZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ (x = 0.23, 0.32, 0.43) magnetic granular films are prepared by RF magnetron sputtering. The effect of sputtering power and pressure on electromagnetic properties and microstructure are studied. Results show that higher sputtering power induces to higher resistivity. The properties first increase and then decrease with the pressure increasing. The better property has been obtained when the pressure is 2.5 Pa. The sample with higher volume fraction of magnetic particles has higher saturation magnetization but lower resistivity. When x = 0.32, the sample has better properties with the specific saturation magnetization of 56.8 emu/g and resistivity of 2.73×10^4 μΩcm. By SEM, it can be seen that Al_2O_3 particles distribute uniform among the magnetic particles.

Keywords: Granular Films; Cotazr; Soft Magnetic Properties; Resistivity; RF Magnetron Sputtering; Saturation Magnetization

$(CoTaZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ 软磁纳米颗粒膜的制备与性能研究*

吴金明#，谢致薇，杨元政，陈先朝，何玉定

广东工业大学材料与能源学院，广州
Email: #qje079@163.com, zwx8168@163.com

收稿日期：2013 年 4 月 25 日；修回日期：2013 年 4 月 26 日；录用日期：2013 年 5 月 2 日

摘　要：采用射频磁控溅射法制备了一系列的$(CoTaZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ (x = 0.23，0.32，0.43)纳米颗粒膜，研究了溅射功率和气压对其软磁性能和微观组织结构的影响，结果表明，样品的电阻率随功率增大而递增，电阻率和饱和磁化强度都随气压先增大后减小，最佳溅射气压为 2.5 Pa。磁性颗粒体积分数较高的样品具有较高的 Ms，但电阻率相应较小，在 x = 0.32 时，试样的电阻率 ρ 为 2.73 × 104 μΩcm，比饱和磁化强度 Ms 为 56.8 emu/g。SEM 分析结果表明，Al_2O_3 颗粒均匀地分布在磁性颗粒之间。

关键词：颗粒膜，CoTaZr，软磁特性，电阻率，射频溅射, 饱和磁化强度

1. 引言

随着电子工业，通讯技术的迅速发展和电子设备的不断小型化，电子元器件也趋于微型化，这就要求磁器件向小型化和高频化方向发展，具有高饱和磁化强度 Ms、高电阻率 ρ、高磁导率 μ 和低矫顽力 H_c 的高频软磁薄膜成为磁性材料发展的必然方向。高的电阻率可以有效地抑制涡流损耗，并提高铁磁共振频率 f_r[1]。

Co 基合金一般具有高饱和磁化强度、低矫顽力和

*资助信息：国家自然科学基金项目(50971046)；高等学校博士学科点专项科研基金(200805620004)。
#通讯作者。

高频率等特性[2]。在所有过渡金属中，Zr 最易形成非晶，而 Nb、Ta 等元素的加入，可以形成零磁致伸缩，所以，CoTaZr 薄膜良好的软磁性能，但其电阻率不高，应用于高频下会有明显的损耗，由金属和绝缘体介质组成的纳米颗粒膜由于同时具备磁性金属的高饱和磁感应强度、高磁导率以及绝缘体介质的高电阻率的优点，能较好地满足高频下的应用要求，而且在制备过程中，可以通过改变绝缘颗粒的体积分数[4,5]，从而很方便地对材料的电磁性能进行优化，使其可以更好的满足我们的需要。因此这种软磁纳米颗粒膜材料已经成为软磁材料研究中的重要课题之一。本文采用射频磁控溅射法制备了一系列的$(CoTaZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ 纳米颗粒膜，研究了其在不同工艺参数(功率、气压和成分)下的电阻率、软磁性能和微观组织结构，以期制备出具有高电阻率和优良软磁性能的薄膜，可以应用在高频材料和器件中。

2. 实验

在 FJL560 磁控与离子束联合溅射设备上，采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备一系列的$(CoTaZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ 纳米颗粒膜，其中 x 为 CoTaZr 所占的溅射面积比(x = 0.23，0.32，0.43)。其中磁性金属的成份通过调整贴附在 Al_2O_3 靶上的 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 合金片所占的面积比来获得。$(CoTaZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ 纳米颗粒膜由 FJL560 超高真空磁控溅射与离子束联合溅射设备制备，选用普通璃为样品的生长基片，镀膜前将基片放置于无水酒精、丙酮和去离子水中分别超声清洗 25 min，并用去离子水反复冲洗，然后烘干待用。将不同数量的 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 合金片粘贴在 Al_2O_3 靶材上，调整 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 合金片的数量和位置以改变薄膜样品中 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 的含量，从而制备出一系列的$(CoTaZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ 纳米颗粒膜样品，薄膜的电阻率计算公式为：

$$\rho_F = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \times d$$

其中，d 是膜厚，V，I 是流经薄膜的电压和电流。

薄膜溅射工艺参数如表 1、2 所示：

采用振动样品磁强计(VSM)测量薄膜的静态磁性能，采用 Horiba EX-250X 射线能谱(EDS)确定样品的成份，采用标准的四探针法测量样品的电阻率，采用场发射扫描电子显微镜(型号为 SU8010)(SEM)分析样品的显微组织，采用 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的相结构和结晶性能，利用干涉仪测量膜厚。

3. 结果与分析

3.1. 电阻率

图 1 所示为 CoTaZr-Al_2O_3 颗粒膜在不同功率条件下的电阻率示意图，从图中可以清晰地看到，溅射气

Table 1. RF magnetron sputtering conditions of magnetic nanoparticles with different power
表 1. 纳米磁性颗粒膜随功率变化的射频溅射条件

样品	CoTaZr 溅射面积比 x	本底真空 (Pa)	Ar 气压 (Pa)	功率 (W)	时间 (min)	衬底
1	0.43	小于 5×10^{-4}	1.2	80	45	玻璃
2	0.32			100		
				120		
3	0.23			140		

Table 2. RF magnetron sputtering conditions of magnetic nanoparticles with different pressure
表 2. 纳米磁性颗粒膜随气压变化的射频溅射条件

样品	CoTaZr 溅射面积比 x	本底真空 (Pa)	Ar 气压 (Pa)	功率 (W)	时间 (min)	衬底
1	0.43	小于 5×10^{-4}	0.5	100	45	玻璃
2	0.32		1.5			
			2.5			
3	0.23		3.5			

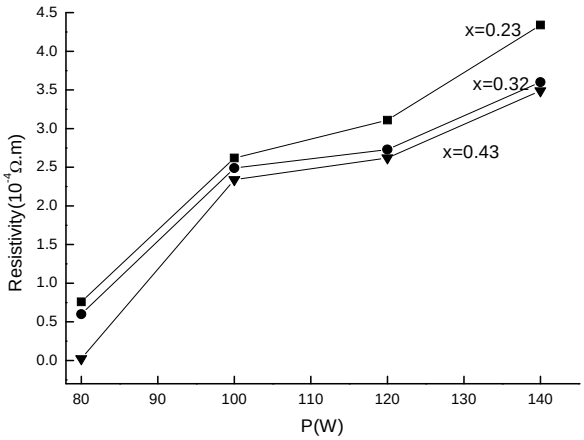

Figure 1. The dependence of resistivities on various sputtering power for the CoTaZr-Al_2O_3 granular films
图 1. CoTaZr-Al_2O_3 颗粒膜在不同溅射功率下的电阻率

Copyright © 2013 Hanspub

压相同，随着溅射功率的增加，CoTaZr-Al_2O_3 颗粒膜的电阻率逐渐增大，这是因为，一方面，随着溅射功率的增大，颗粒膜中沉积的 Al_2O_3 含量变大，Al_2O_3 含量即非金属相比例的增大，使得薄膜中 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 金属相成份的相互隔离程度加剧，自由电子数减小，自由电子运动受到阻力增大[6]；别一方面，荷能粒子轰击能量较高，且薄膜的形核率高于薄膜生长速率，易形成非晶 + 纳米晶结构，非晶态内原子排列的无序状态对电子的运动构成比较强烈的散射，提高了电阻率；再者，溅射功率的过高，被加速的荷能粒子能量很大，深深打入阴极靶内的几率大大增加，使得能量在大范围散失，而且溅射粒子能量过高会出现反溅射现象，这些因素都能使得薄膜表面致密变差，使薄膜内产生大的缺陷和应力，从而阻碍电子的传导。所以，综合以上因素，最终表现出薄膜电阻率随功率的增加而增大。而且，从图 1 中可以明显地看出，当 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 片的百分比减小时，薄膜的电阻率也随着增大，这是由于，靶材上 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 片减少了，沉积到薄膜中的磁性金属相含量减小，故而电阻率会增大。

图 2 所示为 CoTaZr-Al_2O_3 颗粒膜在不同气压条件下的电阻率示意图，从图中可以看出，电阻率与气压显现先增后减的关系。气压低时存在反溅射现象使沉积速率较低，随着溅射气压的升高，溅射粒子往衬底迁移的过程中与气体分子发生碰撞的概率渐渐增加，粒子散射增强，如果气压过大，靶材粒子与气体分子的碰撞愈明显,这样就会大大降低靶原子的动能，增加损耗，降低薄膜的沉积速率[7,8]，薄膜的沉积速率会先增大后减小，并在某一个气压时达到最大值。对于晶体结构较复杂的 Al_2O_3 来说，这种影响更为明显。这可能是导致合金薄膜的电阻率随着 Ar 气压的升高，先增大，后减小的主要原因。

3.2. 饱和磁化强度

CoTaZr-Al_2O_3 颗粒膜在不同功率条件下的饱和磁化强度如图 3 所示，CoTaZr-Al_2O_3 颗粒膜的饱和磁化强度在体积分数很大或很小时随功率增大变化不大。从图中我们可以看到，当 x = 0.43 时，薄膜获得了较高的饱和磁化强度，比饱和磁化强度 Ms 最大约有 84.64 emu/g，此时饱和磁化强度随功率变化不大，因为此时氧化铝介质全镶嵌于磁性合金中，功率的变化

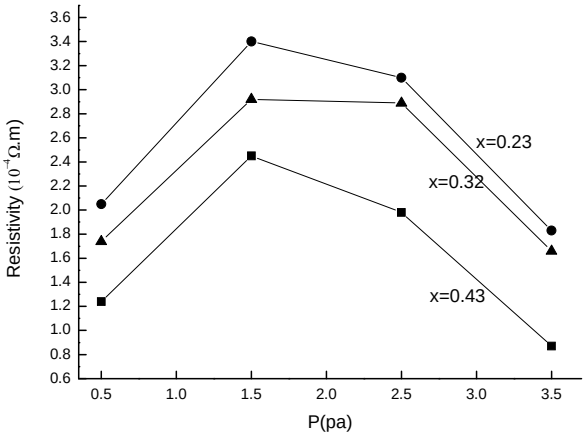

Figure 2. The dependence of resistivities on various sputtering pressure for the CoTaZr-Al_2O_3 granular films
图 2. CoTaZr-Al_2O_3 颗粒膜在不同溅射气压下的电阻率

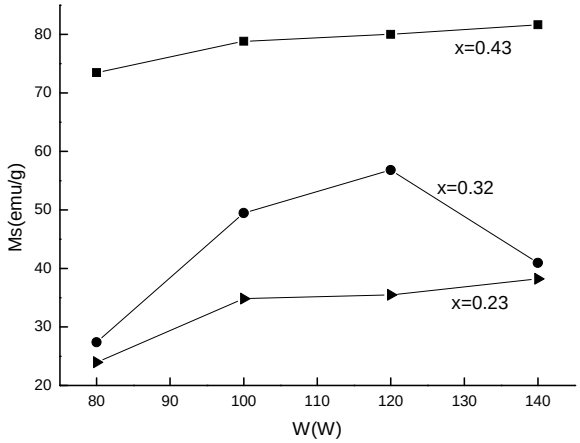

Figure 3. The Ms of CoTaZr-Al_2O_3 granular films in different
图 3. CoTaZr-Al_2O_3 颗粒膜在不同溅射功率下的饱和磁化强度

影响 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 合金的致密度等显微组织特征，对成份无明显影响；当 x = 0.23 时，虽然此时有较高的电阻率，但饱和磁化强度很低，这是由于 Al_2O_3 含量较高的原故；当 x = 0.32 时，Ms 随着功率的增加先增加然后降低，功率大于 120 W 后，Ms 迅速减小，一方面随着溅射功率的增加，膜厚一开始也是增加的，膜厚的增加可以降低衬底对薄膜的界面效应以及表面效应，从而提高饱和磁化强度；另一方面，当功率逐渐增加到 120 W 时，根据文献，氧化铝介质相的增加可以起到细化晶粒的作用，根据 Herzer 的各向异性模型，样品中产生较强的交换耦合作用可以提高 Ms。当功率大于 120 W 后，氧化铝含量的迅速增加和由于膜厚的减小引起的表面效应导致 Ms 的减小。薄膜中 Al_2O_3 比例的变化导致 Ms 变化，此时饱和磁化强度下降与前面电阻率上升的结果是一致的，根据以上分

Copyright © 2013 Hanspub

析，最佳的溅射功率在 120 W，其电阻率 ρ 高达 2.73 × 10^4 μΩcm,此时样品具有较高的比饱和磁化强度 Ms 为 56.8 emu/g。

由图 4 可知，薄膜样品的饱和磁化强度随着溅射气压的增加先增加后减小，这是因为 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 磁性部分的沉积速率会随着溅射 Ar 气压的增加先增大后减小相关，过高或过低的气压都会降低沉积速率。从图中可以明显地看到，当 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 磁性部分的含量过高(x = 0.43)或过低(x = 0.23)时，薄膜的 Ms 虽略有增加但不是很大，这是由于氧化铝为非磁性绝缘体，薄膜样品中的饱和磁化强度都来源于 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 磁性合金的提供，当其在薄膜成分中含量过多或过少时，所以受外界条件影响较小；但当 x = 0.32 时，Ms 气压的增加变化很大，这是因为此时的外界工艺变化对薄膜的成分和微观结构影响较大，在气压小于 2.5 Pa 时，由于两组元的溅射产额对功率影响的敏感程度不同，此时钴的溅射产额是影响 Ms 的主要因素，气压的增加可以细化晶粒尺寸，减小磁晶各向异性，以饱和磁化强度会增加，当气压进一步增加时，高气压产生低的溅射速率导致疏松的薄膜结构，薄膜的内应力和氧化铝产额成为主要因素，氧化铝介质相的增加，导致 Ms 下降，再者，气压的进一步增加会导致薄膜的纯度下降，从而降低 Ms，综上，最佳的溅射气压在 2.5 Pa，此时 Ms 可达到 83.13 emu/g，由图中可以明显看出，薄膜样品的饱和磁化强度随着 CoTaZr 含量的减小而逐渐降低。

图 5 和图 6 显示了颗粒膜样品在 x = 0.32 时不同功率和气压下的磁滞回线，由图可知，不同的工艺参数对饱和磁化强度影响较大，功率在 120 W、气压为 2.5 Pa 时样品显示了较高的饱和磁化强度；不同的工艺参数对样品的饱和磁场影响不大，样品在 6.5 KOe 的磁场下，基本已经达到饱和。

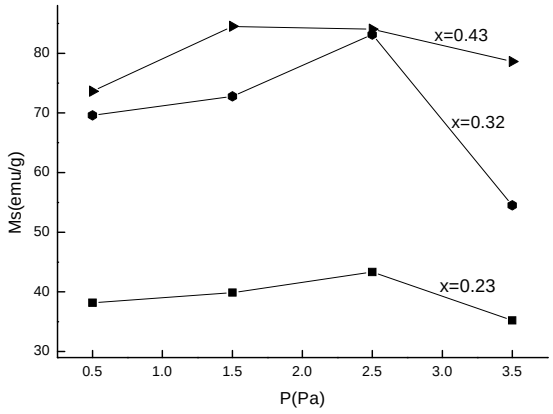

Figure 4. The Ms of CoTaZr-Al_2O_3 granular films in different sputtering pressure
图 4. CoTaZr-Al_2O_3 颗粒膜在不同溅射气压下的饱和磁化强度

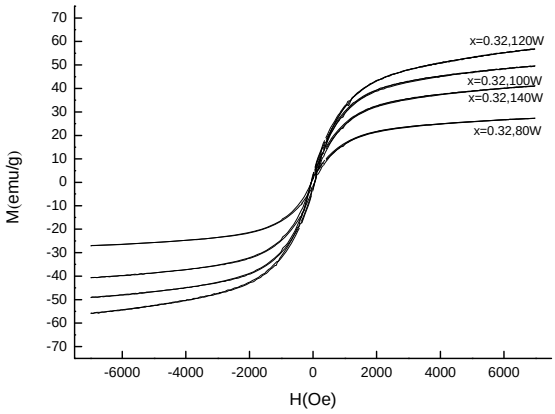

Figure 5. The M-H loops for the sample of x = 0.32 in different sputtering power
图 5. 颗粒膜样品在 x = 0.32 时不同功率下的磁滞回线

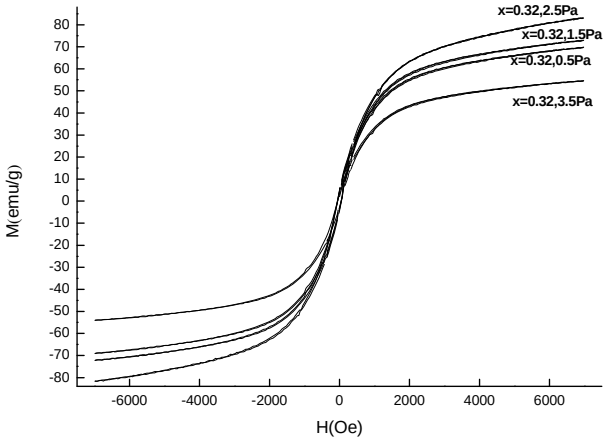

Figure 6. The M-H loops for the sample of x = 0.32 in different sputtering pressure
图 6. 颗粒膜样品在 x = 0.32 时不同气压下的磁滞回线

3.3. 样品的组织结构

图 7 是 x = 0.43 时试样的表面形貌 SEM 照片，清楚地显示出了样品的表面细节，其中亮的颗粒是 Al_2O_3，暗的部分为 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 颗粒，此时磁性颗粒体积分数较大，呈 Al_2O_3 颗粒均匀地分布在磁性颗粒之间，颗粒细小均匀。图 8 是 CoTaZr-Al_2O_3 颗粒膜典型样品在不同体积分数下的 XRD 图谱，由图可以看出，在 2θ = 51.5 和 59.4 度附近分别出现了一个衍射峰，通过 PDF 卡片查询，为 $Co_{11}Zr_2$ 峰，由图可知，随着 x 逐渐减小，59.4 度处 $Co_{11}Zr_2$ 逐渐减小并最终

Copyright © 2013 Hanspub

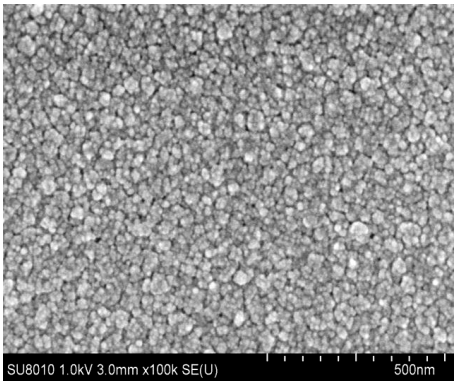

Figure 7. SEM image for the sample of x = 0.43
图 7. 颗粒膜样品 x = 0.43 时的表面形貌(SEM)

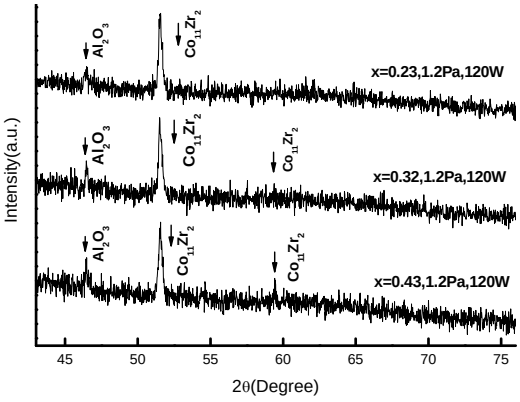

Figure 8. XRD patterns of the CoTaZr granular films with different volume fraction
图 8. 不同 CoTaZr 体积分数颗粒膜样品的 XRD 谱

消失，在 2θ = 46.4 附近出现一个小的弥散的漫射峰，经过对比为 Al_2O_3 的衍射峰，随着 x 的减小，这个衍射峰逐渐减弱，对于在不同体积分数下的样品，其衍射图谱的变化基本较小，这说明 Al_2O_3 含量的增加对薄膜的微观组织结构影响不是很大，从 XRD 图谱中我们可以看到 Al_2O_3 和 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 相产生的衍射锋，从图 8 中没有其它明显的特征卫星峰出现，说明样品中没有其它相产生，是 $Co_{82}Ta_{10}Zr_8$ 和 Al_2O_3 连续的复合颗粒膜结构。

4. 结论

本文采用射频磁控溅射方法制备了一系列的 $(CoTaZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ 纳米颗粒膜，研究了溅射功率、溅射气压和成分对试样电阻率、磁性能及微观组织结构的影响。结论如下：

1) 样品的电阻率随功率增大而递增，电阻率和饱和磁化强度都随气压先增大后减小。功率为 100 W 时，气压为 1.5 Pa 时的电阻率最高，气压为 2.5 Pa 时的 Ms 最高。

2) 磁性颗粒体积分数较高的样品具有较高的 Ms，但电阻率相应较小，在 x = 0.32，溅射功率为 120 W，溅射气压为 1.2 Pa 时，试样的电阻率 ρ 为 2.73×10^4 μΩcm，比饱和磁化强度 Ms 为 56.8 emu/g。

3) SEM 分析结果表明，Al_2O_3 颗粒均匀地分布在磁性颗粒之间。

5. 致谢

非常感谢国家自然科学基金项目(50971046)和高等学校博士学科点专项科研基金(200805620004)的资助，特别感谢一直指导与帮助我论文写作的谢老师，杨老师，何老师和陈老师。

参考文献 (References)

[1] F. F. Yang, S. S. Yan, M. X. Yu, et al. Enhanced high-frequency electromagnetic properties of FeCoB-SiO_2/SiO_2 multilayered granular films. Physica B: Condensed Matter, 2012, 407(7): 1108-1113.

[2] H. W. Chang, M. H. Wu, C. C. Hsieh, et al. High magnetic anisotropy field in CoZr thin films. IEEE Transactions on Magnetics, 2011, 47(10): 3924-3927.

[3] X. Xiong, Z. K. Feng, W. Y. Ren, et al. Soft magnetic and microwave characteristics of amorphous FeCoBNi-Al_2O_3 films deposited by RF magnetron co-sputtering. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 514: 170-173.

[4] S. H. Ge, D. S. Yao, M. Yamaguchi, et al. Microstructure and magnetism of FeCo-SiO_2 nano-granular films for high frequency application. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(12): 3660-3664.

[5] C. Z. Wang, P. M. Zhang, L. B. Zheng, et al. Influence of annealing on microstructure and magnetic-transport of FeCo-Al_2O_3 nanogranular films. Thin Solid Films, 2008, 516(10): 3422-3430.

[6] J. A. Fedotova. FeCoZr-Al_2O_3 granular nanocomposite films with tailored structural, electric, magnetotransport and magnetic properties. Advances in Nanoscale Magnetism, 2009, 122: 231-267.

[7] N. D. Ha, B. C. Park, C. G. Kim, et al. Soft magnetic properties of $Co_{69.9}Fe_{20.5}Al_{4.4}O_{5.2}$ thin films. IEEE Transactions on Magnetics, 2004, 40(4): 2727-2729.

[8] W. D. Li, Y. Q. Sun, C. R. Sullivan, et al. High-frequency resistivity of soft magnetic granular films. IEEE Transactions on Magnetics, 2005, 41(10): 3283-3285.

[9] J. Jiang, Q. Ma, S. W. Bie, et al. Microwave electromagnetic properties of discontinuous CoFeB-SiO_2 magnetic multilayer films. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(2): 277-280.

[10] Y. G. Ma, C. K. Ong. Soft magnetic properties and high frequency permeability in [CoAlO/oxide] multilayer films. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(11): 3286-3291.

Copyright © 2013 Hanspub