

文章编号:1001-2486(2003)05-0026-05

磁控溅射制备 SmCo 薄膜的工艺及磁性研究*

邱轶, 万红, 刘吉燕, 斯永敏, 赵恂

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要:用直流磁控溅射方法制备了 SmCo 薄膜, 通过正交设计实验考察了工艺因素对薄膜沉积速率的影响规律。研究表明, 影响薄膜沉积速率的主要因素是溅射功率, 其次为靶基距, 在 0.5 ~ 2.0 Pa 的压强范围内, Ar 气压强的大小对溅射速率的影响很小。X-射线衍射结果表明:制备态的 SmCo 薄膜为非晶结构, 500℃ 真空热处理后, 薄膜中出现少量的微晶 SmCo₅ 化合物。磁性测试表明:制备态 SmCo 薄膜的矫顽力随薄膜厚度的增加而显著下降;真空热处理过程中, 薄膜结构缺陷及成分起伏减少, 薄膜的矫顽力和饱和磁场强度显著下降, 初始磁导率和饱和磁化强度显著增加。

关键词:磁控溅射; SmCo 薄膜; 工艺参数; 磁化

中图分类号: TM27 **文献标识码:** A

Technological and Magnetic Study of SmCo Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering

QIU Yi, WAN Hong, LIU Ji-yan, SI Yong-min, ZHAO Xun

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: SmCo thin films were prepared by DC magnetron sputtering and the relations between the technological parameters and its depositing rate were studied. The analysis of orthogonal experiments of technological parameters indicates that the sputtering power and the distance between the target and substrate have greater influences on the depositing rate, in contrast to that of Ar pressure in range of 0.5 ~ 2.0 Pa. X-ray diffraction reveals that the microstructure of as-deposited SmCo film is amorphous, and a little amount of SmCo₅ crystal appears after annealed at 500℃ in vacuum. As for the magnetic properties, the coercive force (H_c) of as-deposited film decreases with the increase of the thickness of the film. The reason why the annealing treatment leads to the decreases of H_c and saturated magnetic field, and the improvement of the initial magnetic susceptibility and saturated magnetization obviously is the reduction of the microstructure deflection and the composition undulation during the treatment.

Key words: Magnetron sputtering; SmCo thin film; technological parameter; magnetization

稀土永磁材料是 20 世纪 60 年代以来发展起来的新型功能材料, 由于稀土永磁材料具有高磁能积和高矫顽力等优异特性, 已在电机工程、计算机及外部设备、磁医疗等领域得到广泛的应用。随着电子技术向智能化、集成化方向发展, 要求相应的磁性元件薄膜化。SmCo 薄膜是高性能永磁薄膜材料中受到人们重视而研究较多的一类磁性薄膜材料, 且仍在被人们深入地研究^[1-5]。本文采用直流磁控溅射工艺制备 SmCo 磁性薄膜, 考察了影响薄膜沉积速率的因素, 确定了最佳的溅射工艺条件; 分析了薄膜平行于膜面的磁学特性, 考察了热处理对薄膜磁化性能的影响。

1 实验方法

1.1 薄膜的制备

利用直流磁控溅射的方法制备 SmCo 薄膜。正交设计实验样品采用洗净的玻璃衬底, 磁性测试及热处理样品采用单晶 Si(111) 衬底。所有薄膜均在水冷基盘上溅射沉积, 溅射气体为高纯氩气(99.999%),

* 收稿日期: 2003-03-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971064)

作者简介: 邱轶(1976-), 男, 硕士生, 助教。

靶材采用 SmCo_5 复合靶(99.9%),溅射室本底真空度为 2×10^{-5} Pa,溅射时间均为 20min.

1.2 薄膜性能表征

采用 X 射线衍射(D8ADVANCE) 测试样品的晶体结构;利用 6JA 型干涉显微镜测量薄膜厚度,测量范围为 $0.03 \sim 1\mu\text{m}$;在光学金相显微镜下观察薄膜镀层表面质量;采用振动样品磁强仪(TM - VSM2050HGC) 测量薄膜的磁学性能。

1.3 真空热处理

在 500°C 下对薄膜进行真空热处理,保温时间为 1h,升温速率和降温速率均为 $1^\circ\text{C}/\text{s}$ 。背底真空度为 5×10^{-4} Pa。

2 实验结果和讨论

2.1 溅射工艺参数的正交设计及方差分析

影响薄膜溅射速率的主要工艺因素有靶基距、溅射功率、溅射氩气压。在初步实验的基础上,采用三水平四因素正交设计法,得到表 1 所示的实验结果。

表 1 溅射工艺参数的正交实验表

Tab.1 The orthogonal experiments results of sputtering technological parameters

实验序号	靶基距(cm)	功率(W)	氩气压(Pa)	平均膜厚(μm)
1	4	40	0.7	0.50
2	4	80	1.1	0.73
3	4	120	1.5	0.86
4	5	40	1.1	0.46
5	5	80	1.5	0.59
6	5	120	0.7	0.78
7	6	40	1.5	0.31
8	6	80	0.7	0.50
9	6	120	1.1	0.50

考虑正交表中的空列误差及实验的重复误差,由以上数据作方差分析,得表 2。

表 2 正交设计的方差分析

Tab.2 The deviation analysis of the orthogonal experiments

方差来源	平方和 SS	自由度 f	均方 $M(S)$	F	显著性
靶基距	0.18	2	0.09	8.16	*
功率	0.26	2	0.13	11.98	**
Ar 气压	0.003	2	0.001		
重复误差	0.14	11	0.013		
总误差	0.143	13	0.01		

$F_{0.01}(2, 13) = 6.70$, 因此,以显著水平 0.99 推断溅射功率作用极显著,靶基距作用也相当明显;氩气压几乎对溅射速率无影响。

2.2 溅射工艺参数对薄膜沉积速率的影响

薄膜的沉积实际上是通过气体原子在电场中电离并加速获得动能,然后对靶材进行离子剥蚀,所获得的溅射原子沉积于衬底上来实现的。随着溅射功率的增大,气体离子的数目及离子的动能随之增大,从而提高溅射速率。由于气体电离时的电场强度随靶基距的变化而发生变化,因此,溅射速率随功率增大而增大的趋势与靶基距有关。当靶基距为 6cm 时,溅射速率与溅射功率近似为成正比关系。

靶基距的加大,一方面使气体离子与溅射原子在迁移过程中将发生更多次的碰撞,降低了靶材原子

的动能,加大了靶材原子的散射份额,另一方面减少了气体电离时的电场强度,从而使得溅射速率降低。当功率为 80W 恒定不变时,溅射速率与靶基距之间近似为反比例关系。

在其他溅射条件一定的情况下,增大工作气体的压强,一方面可产生更多的气体离子去轰击靶材,从而使溅射出的靶材原子数目增多,提高溅射速率;但是另一方面,工作气体 Ar 气压强的增大使得气体离子以及靶材原子在迁移过程中的碰撞几率增大,使其平均自由程大大变短,降低了气体离子的动能及溅射产率,同时也增加了溅射原子的散射份额,从而使溅射速率减小。综合两方面的影响结果,在 0.5 ~ 2Pa 的压力范围内,Ar 气体压强的大小对溅射速率几乎没有影响。但有研究表明,Ar 气体压强的变化,将影响薄膜中的应力状态的变化^[6]。

2.3 溅射工艺对薄膜表面质量的影响

图 1 是在光学显微镜下观察到的 SmCo 薄膜表面形貌。可以看出在溅射功率为 120W 的条件下,薄膜的表观质量与靶基距有很大的关系,如图 1(a) 和图 1(c) 中出现较多的黑斑(实际为孔洞),而图 1(b) 中几乎没有黑斑,膜面也比较平滑均匀,表面质量较好。改变溅射功率为 40W,所得到的结果类似。因此,可以认为在溅射工艺参数中,靶基距对表面质量的好坏起到较大的影响:当靶基距小时,沉积速率快,使得粒子在沉积过程中来不及迁移均匀,从而使得溅射原子分布密度出现不均匀,有的地方溅射原子数量较小,出现黑斑;当靶基距大时,虽然沉积速率小,但溅射粒子由于多次碰撞动能下降,扩散过程变缓,也造成分布不均,形成黑斑。

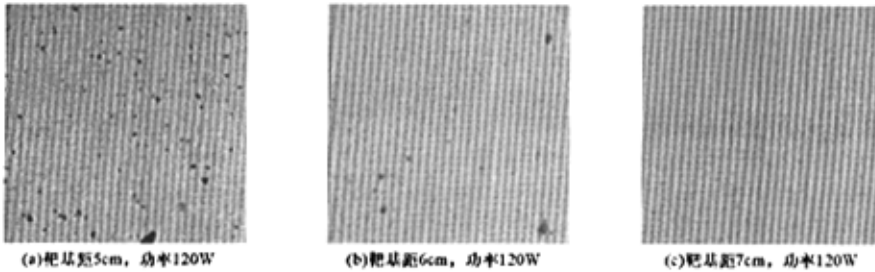


图 1 不同溅射条件下薄膜的光学显微形貌(× 1000)
Fig.1 The optical observations SmCo film at the different depositing conditions

综合比较溅射速率及薄膜表观质量,选择最佳工艺参数为:靶基距 6cm,功率 80W,Ar 气体压强 1.1Pa,此时的速率约为 15nm/min。

2.4 SmCo 薄膜的磁化性能

图 2 是厚度为 300nm 的 SmCo 薄膜在制备态和 500℃ 保温 1h 退火热处理后的磁滞回线(磁场测试方向平行膜面),表 3 为不同厚度薄膜的磁化性能。

表 3 薄膜厚度对 SmCo 薄膜磁化性能的影响

Tab.3 The magnetization properties of SmCo thin films with different thickness

厚度(nm)	热处理	H_c (kA/m)	M_s (kA/M)	M_r (kA/M)	M_r/M_s
300	未	55.9	1633	3700	0.445
600	未	43.8	1400	2950	0.478
900	未	17.3	1222	2211	0.552
300	500℃	7.4	296	1230	0.240
600	500℃	13.8	700	2866	0.244
900	500℃	8.2	922	2511	0.366

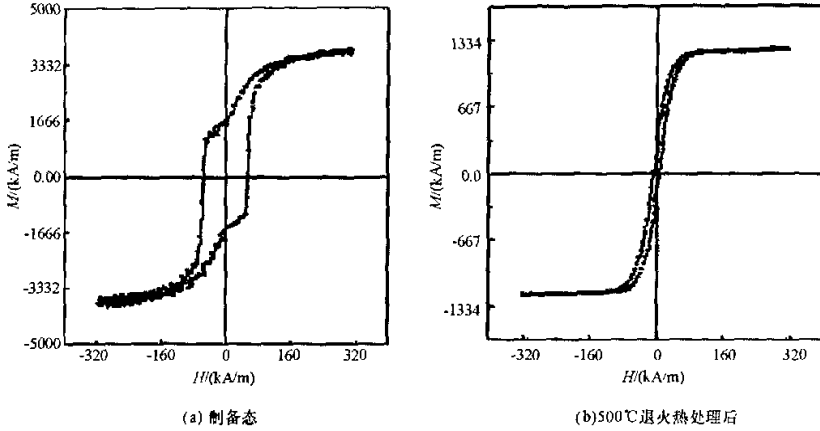


图2 厚度为300nm的SmCo薄膜磁滞回线

Fig.2 The hysteresis loops of SmCo films with the thickness of 300nm

根据文献报道^[7],SmCo薄膜的矫顽力 H_c 与薄膜厚度有非常密切的关系,当薄膜厚度为40nm时,SmCo薄膜的矫顽力 H_c 出现极大值(260kA/m),随着薄膜厚度的增加,矫顽力 H_c 迅速减小,特别是当薄膜厚度大于200nm时,矫顽力 $H_c < 100\text{kA/m}$ 。薄膜因膜厚不同,其畴壁结构发生变化,当膜层由薄变厚,畴壁依次按Neel畴壁、枕木畴壁、Bloch畴壁的顺序变化^[8],从而产生矫顽力 H_c 的降低。从表3可以看出,制备态样品的矫顽力 H_c 随着薄膜厚度的增加而减小,这与文献报道结果一致。对于薄膜的剩磁比 M_r/M_s 而言,制备态的薄膜的 M_r/M_s 值介于0.45~0.55之间,且随膜厚的增加而增加。材料的起始磁导率较低,表现出一定的硬磁特性。

500℃保温1h真空退火热处理对SmCo薄膜的磁学性能产生了很大的影响,所有样品的 H_c 都急剧下降, $H_c(\text{max}) < 14\text{kA/m}$,剩磁比 M_r/M_s 减小,饱和磁化强度降低,磁导率(特别是起始磁导率)明显提高,材料表现出软磁性能。矫顽力最低值并没有出现在膜厚900nm处,而是出现在膜厚300nm处,这可能是由于热处理过程中的薄膜部分氧化所致(热处理后薄膜表面发黑)。膜层越薄,氧化影响越大。

X射线衍射结果表明制备态的薄膜为非晶结构,500℃退火热处理后,薄膜中出现了少量的晶态SmCo₅化合物。薄膜的晶化导致了薄膜的饱和磁化强度升高,但由于热处理使薄膜的微结构发生改变,反而使薄膜的矫顽力降低和初始磁导率升高。

理想磁性薄膜内部绝对均匀,则沿磁性薄膜膜面内的退磁场为零,而沿垂直膜面的退磁场能为 $2\pi M_s^2$,所以易磁化轴应与膜平面平行。实际上制备态的磁性薄膜存在大量的结构点缺陷且成分不均匀,对畴壁运动起着“钉扎”作用,同时薄膜的生长方式往往以垂直于膜面的柱状方式生长,导致薄膜的易磁化轴偏离膜平面,初始磁化率偏低。退火热处理(特别是 $T > \theta_f$ 即居里温度的退火处理),将使材料内部均匀化、缺陷减少、磁各向异性及其分布梯度明显减弱,畴壁运动的阻力减少且薄膜的易磁化轴转向膜平面,从而饱和磁场强度降低,初始磁化率大大提高。另一方面,少量的SmCo₅晶粒在反磁化过程中往往成为“反磁化核”,而使磁滞回线上表现为较小的剩磁 M_r 和矫顽力 H_c 。

成分对SmCo薄膜的磁性能也有非常大的影响。按SmCo₅分子式计算,其成分为16.66at%Sm、83.34at%Co。研究表明,Sm含量在16.85at%~17.04at%范围内可获得最佳磁性能^[9]。而制备态的SmCo薄膜的电子能谱分析发现,薄膜成分的原子比为Sm:Co:Fe=1:4.9:0.8。其中,Sm、Co的原子比约为1:5,与靶材成分几乎一致,但样品中出现了较多的杂质Fe。铁杂质主要来源于固定靶材用的Fe质靶环。由于有较多的Fe杂质的加入,使得Sm的有效含量降低,同时Fe在反磁化过程中易成为反磁化核,显著地降低薄膜的矫顽力和剩余磁化强度,这也是导致本实验制备的SmCo薄膜的磁学性能低于设计值的主要原因。

4 结论

综合以上的研究结果,可以得到以下结论:

(1) 采用直流磁控溅射的方法制备 SmCo 薄膜,影响薄膜溅射速率的主要因素是溅射功率和靶基距;在 0.5 ~ 2.0Pa 的压强范围内,Ar 气体压强的大小对溅射速率的影响很小;

(2) 综合比较溅射速率及薄膜表观质量,确定最佳工艺参数为:靶基距 6cm,功率 80W,Ar 气体压强 1.1Pa,此时的沉积速率约为 15nm/min;

(3) 制备态的 SmCo 薄膜为非晶态结构;500℃ 退火热处理后,薄膜中出现少量的 SmCo₅ 微晶,且薄膜部分氧化;

(4) 制备态 SmCo 薄膜的磁化机制为畴壁钉扎型,矫顽力随薄膜的厚度增加而降低;真空退火热处理可以减少薄膜中的结构缺陷和成分起伏,减少畴壁钉扎场,从而使薄膜的起始磁导率大大提高,剩余磁化强度和矫顽力降低。

参考文献:

- [1] Cho H S, et. al. Magnetic and electrical properties of Co - Sm thin films deposited by dc magnetron sputtering [J]. IEEE Trans. Magn., 1991, 33(5):2890 - 2892.
- [2] Prados C, et al. Coercivity analysis in sputtered Sm-Co thin films [J]. J Appl. Phys., 1999, 85(8):6148 - 6150.
- [3] Daniel R Cornejo, Frank P Missell. Preisach analysis of reversible magnetization in SmCo/Fe films [J]. J Appl. Phys., 2000, 87(9):4741 - 4743.
- [4] Mohamed Benaissa, Kannan M Krishnan. Magnetic anisotropy and its microstructural origin in epitaxially grown SmCo thinfilm[J], IEEE Trans. Magn., 1998, 34(4):1204 ~ 1206.
- [5] Okumura Y et al., Magnetic properties and microstructure of sputtered CoSm CX9X = Ti, V, Cu and Cr) thin film[J], IEEE Trans. Magn., 1994, 30(6):4038 - 404.
- [6] Quant E. Multitarget sputtering of high magnetostrictive TbDyFe films [J]. J. Appl. Phys. 1994, 75(10):15 - 18.
- [7] Shigeot Takei et. al. Dependence of magnetic properties on magnetic layer thickness in SmCo/Cr films[J]. J. Appl. Phys., 1999, 85(8):6145 ~ 6147.
- [8] 田明波. 磁性材料[M], 北京:清华大学出版社, 2001.
- [9] 周寿增. 稀土永磁材料及应用[M], 北京:冶金工业出版社, 1995.

