

# Co<sub>2</sub>Z 软磁铁氧体薄膜的磁性能

郝思坤, 黎 伟, 孟卫民, 白建民, 杨 正, 魏福林

(兰州大学 磁学与磁性材料教育部重点实验室 磁性材料研究所, 甘肃兰州 730000)

**摘 要:** 首先用球磨法制备了 Ba<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 铁氧体粉料, 烧结后制得块体材料, 然后以其为靶材, 用射频磁控溅射的方法在单晶硅基片上制备了膜厚为 100nm 的铁氧体薄膜。实验表明, 沉积态的薄膜为非晶态结构, 经过高温热处理后形成了较好的磁铅石结构。研究了成分、热处理温度、氧分压对薄膜结构和磁性能的影响。通过对热处理温度和氧分压的调整, 制备出性能较好的 Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 薄膜, 饱和磁化强度为 46.8A·m<sup>2</sup>/kg, 矫顽力为 7.3 kA/m。

**关键词:** Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>; 铁氧体; 薄膜; 溅射; 热处理; 磁性能

中图分类号: O484.4<sup>†3</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2011)03-0013-04

## Magnetic properties of Co<sub>2</sub>Z type ferrite thin films

HAO Si-kun, LI Wei, MENG Wei-ming, BAI Jian-min, YANG Zheng, WEI Fu-lin

Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Research Institute of Magnetic Materials, School of Physical Science & Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

**Abstract:** Firstly, powders of Ba<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> ferrites were prepared by ball milling method and bulk materials were prepared by sintering the powders. Then the bulk materials were used as targets for this experiment. Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> ferrite films with thickness of 100 nm have been deposited on Si substrate by RF magnetron sputtering. Experiments indicated that the as-deposited films were amorphous, after annealing in air at different temperatures magnetoplumbite phase was formed. The influence of composition, annealing and partial pressure of oxygen on the phase structure and magnetic property of the films were investigated. The Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> ferrite films with better magnetic properties were obtained by modulating the preparing conditions such as annealing temperature and partial pressure of oxygen. The saturation magnetization of film is 46.8A·m<sup>2</sup>/kg and the coercivity is 7.3 kA/m.

**Key words:** Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>; ferrite; film; sputtering; heat treatment; magnetic properties

### 1 引言

科学技术的发展使电子元器件向平面化、集成化、低功耗方向发展, 作为电路基础性元件的电阻、电容的平面化和集成化问题已基本得到了解决, 而电感器件的平面化和集成化还存在很多问题。电感器件的平面化和集成化首先要使电感器件中的磁芯材料薄膜化。从上世纪 90 年代初开始, 美国的贝尔实验室<sup>[1]</sup>、斯坦福大学<sup>[2]</sup>就开始从薄膜材料入手, 研究了包括 CoNbZr、FeCrTaN、CoPdSiO 等

在内的多种高频薄膜材料, 日本的东北大学<sup>[3]</sup>、新野大学、熊本工业大学在射频薄膜电感、脉冲薄膜电感器、DC/DC 薄膜变换器方面也进行了大量的研究, 开发出了能集成在微 DC/DC 变换器中替代原有的铁氧体磁芯式电感的平面薄膜电感。

目前薄膜电感器的磁芯材料大部分采用金属或合金材料, 这些材料具有高的电导率, 在高频下产生严重的涡流损耗和趋肤效应, 成为这些材料在超高频应用的主要瓶颈。而具有高电阻率的软磁铁氧体薄膜以其优异的高频电磁特性、良好的机械耐磨性和稳定的化学性能成为颇具应用价值的材料, 引起了人们的广泛关注。

人们对具有尖晶石型铁氧体结构的 Mn-Zn 铁

收稿日期: 2010-12-05 修回日期: 2010-12-19

通讯作者: 魏福林 Tel: 0931-8912837

E-mail: weifl@lzu.edu.cn

磁性材料及器件 2011 年 6 月

13

氧体薄膜<sup>[4]</sup>、Ni-Zn 铁氧体薄膜<sup>[5]</sup>进行了大量研究，Mn-Zn 铁氧体薄膜的可使用频率上限为几十 MHz，Ni-Zn 铁氧体薄膜的可使用频率上限为几百 MHz。随着通信技术的发展，迫切需求能在 GHz 范围使用的薄膜电感，具有磁铅石结构的  $\text{Co}_2\text{Z}$  ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) 铁氧体是一种具有发展潜力的高频软磁材料，铁磁共振频率  $f_r$  的理论值达 3.4GHz<sup>[6]</sup>。本文采用射频磁控溅射的方法，制备并研究了  $\text{Co}_2\text{Z}$  铁氧体薄膜。

## 2 实验方法

首先制备了溅射用的靶材，然后用溅射的方法制备  $\text{Co}_2\text{Z}$  型铁氧体薄膜。靶材为不同 Ba 含量的标准靶（摩尔比为  $\text{BaO}:\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=3:2:12$ ）和富 Ba 靶（摩尔比为  $\text{BaO}:\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=5:2:12$ ），通过交替溅射，调节薄膜的成分。

图 1 是溅射靶材料的制备流程。根据我们的实验结果，Fe 和 Co 的溅射速率相近，Ba 的溅射速率较低，因此制备了不同钡含量的标准靶和富 Ba 靶来调节薄膜中 Ba 含量。首先按照靶材成分的摩尔比称量  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，然后混合、球磨，放入烘箱中  $80^\circ\text{C}$  下烘干。在  $1250^\circ\text{C}$  下预烧 5h，制备了块状的  $\text{Co}_2\text{Z}$  铁氧体。把铁氧体破碎，用研钵磨成粉料，在粉料中加入 8% 的聚乙烯醇溶液，然后压成饼状， $1250^\circ\text{C}$  下预烧 24h，制备成溅射用靶材。

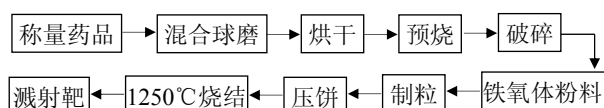


图 1 溅射靶材料的制备流程图

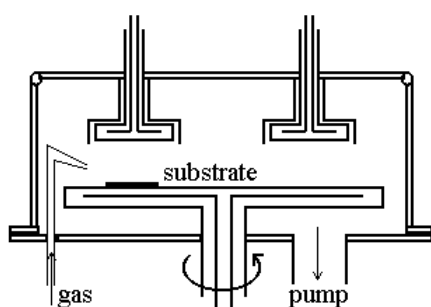


图 2 双靶交替溅射薄膜原理

使用北京仪器厂的 GPS-450A 型双靶射频溅射装置，采用交替溅射的方法，在 Si (400) 单晶晶片制备了不同成分的  $\text{Co}_2\text{Z}$  型铁氧体薄膜，图 2 是交替溅射薄膜的原理图。交替溅射时，单层厚度控

制在 10nm，溅射结束时，不同 Ba 含量的层相间分布，通过热处理，使薄膜层间扩散形成均一的相。表 1 是薄膜的制备条件，表中列出了所有的溅射参数和热处理参数。

表 1 薄膜制备条件

制备过程	项目	制备条件
沉积	本底真空	0.5~0.7mPa
	溅射气体	Ar+O <sub>2</sub>
	溅射气压	0.5~1.3Pa
	氧分压 P <sub>O<sub>2</sub></sub> /P <sub>Ar+O<sub>2</sub></sub>	0~20%
	溅射电压	2.6kV
	溅射功率	312W
	基片温度	300K
热处理	薄膜厚度	100nm
	气氛	空气
	温度	800~1280°C
	时间	90min

用 RIGAKU 2000 X 射线衍射仪(XRD)分析  $\text{Co}_2\text{Z}$  薄膜结构，用 TOEI VSM-5S-15 振动样品磁强计(VSM)测量薄膜的磁性能，用 IRIS Advantage ER/S(ICP-AES)分析薄膜成分，用 Asylum Research MFP-3D 扫描隧道原子力显微镜(AFM)观测膜厚。

## 3 靶材的结构和磁性能

图 3 是制备的溅射靶的 XRD 谱，图中 Z 表示  $\text{Co}_2\text{Z}$  相，A 表示杂相，可以看出标准靶为较纯的  $\text{Co}_2\text{Z}$  相，而富 Ba 靶因为 Ba 含量偏高，除了  $\text{Co}_2\text{Z}$  相外还有其它杂相生成。

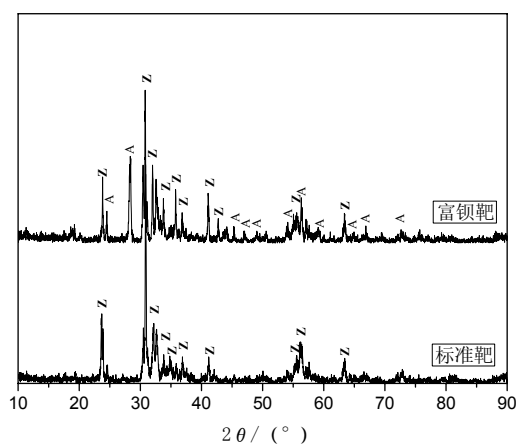


图 3 溅射用靶的 XRD 谱

图 4 是标准靶和富钡靶的磁滞回线。标准靶的饱和和磁化强度为  $43 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ，矫顽力为  $9.2 \text{ kA/m}$ ；富钡靶的饱和和磁化强度为  $28 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ，矫顽力为  $5.8 \text{ kA/m}$ 。 $\text{Co}_2\text{Z}$  型铁氧体粉末饱和磁化强度的理论值为  $50 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ <sup>[7]</sup>，标准靶的饱和磁化强度与理论值接近，而富钡靶的饱和磁化强度值比标准靶低，其杂相可能是非磁性相或比  $\text{Co}_2\text{Z}$  磁性弱的相。

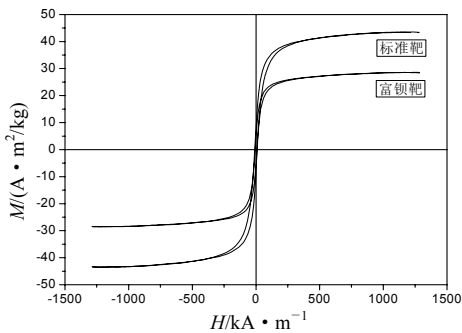


图4 靶材的磁滞回线

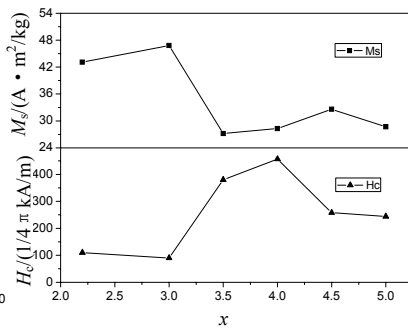


图5  $Ba_xCo_2Fe_{12}O_{41}$  饱和磁化强度  $M_s$  和矫顽力  $H_c$  随 Ba 含量的变化(氧分压 10%, 热处理温度 1250°C)

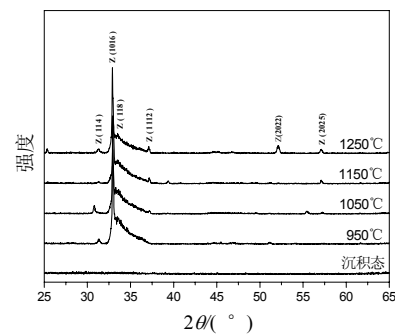


图6 不同热处理温度下  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  薄膜的 XRD 谱(氧分压 10%)

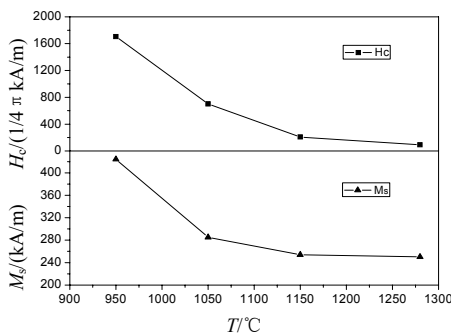


图7  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  薄膜的磁性与热处理温度的关系(氧分压 10%)

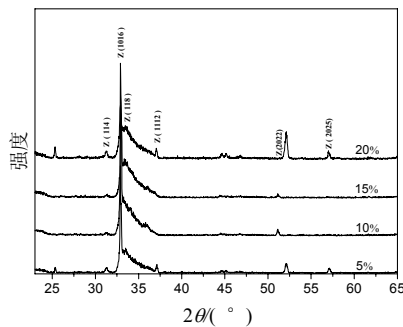


图8 不同氧分压  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  薄膜的 XRD 谱(热处理温度 1280°C)

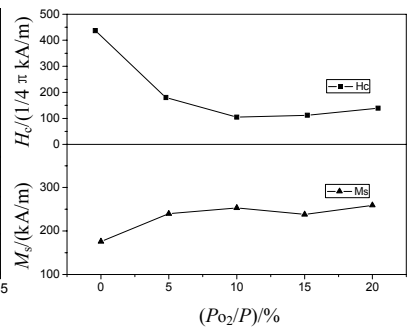


图9  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  薄膜磁性与氧分压之间的关系(热处理温度 1280°C)

## 4 薄膜的结构和磁性

用磁控溅射的方法沉积了膜厚为 100nm 的薄膜,分析了薄膜的成分、热处理温度、溅射气体中的氧分压对薄膜的结构和磁性的影响。

### 4.1 成分对薄膜磁性能的影响

我们使用标准靶和富钡靶交替溅射,研究了薄膜中 Ba 含量的变化对薄膜磁性的影响。图 5 为薄膜磁性能随 Ba 含量的变化,可以看出,饱和磁化强度和矫顽力均随着 Ba 含量的增加先增大后减小。成分为  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  时,薄膜的矫顽力有最小值 7.3kA/m,饱和磁化强度有最大值  $46.8A \cdot m^2/kg$ ,接近  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  材料的理论值,薄膜主相为单一的  $Co_2Z$  型铁氧体。随 Ba 元素含量的进一步增加,薄膜的相成分发生变化,非磁性或弱磁性相杂相增加,使薄膜的饱和磁化强度降低,矫顽力也相应增大。

### 4.2 热处理温度对薄膜结构和磁性能的影响

薄膜的沉积态为非晶结构,因此需要对沉积态薄膜进行晶化热处理。图 6 是经不同温度热处理后的  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  薄膜的 XRD 谱,保温时间均为 90min,图中的非晶包是硅片受热引起的。从图中可以看出,随着热处理温度的升高,薄膜中  $Co_2Z$

相的结构得到了增强,1200°C 以下热处理后薄膜不能完全晶化,而 1250°C 热处理时得到了较为完整的  $Co_2Z$  相,因此 1250°C 为比较合适的热处理温度。

图 7 为不同温度热处理  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  薄膜的饱和磁化强度及矫顽力。由图可以看出,随热处理温度的升高矫顽力  $H_c$  单调下降,1280°C 处理样品有最小值 7.3 kA/m。矫顽力是结构灵敏度,热处理温度的升高,使得  $Co_2Z$  相结构得到增强,结晶缺陷减少,因而矫顽力下降。但是随热处理温度升高,薄膜的饱和磁化强度  $M_s$  下降,950°C 到 1050°C 之间变化幅度最大,这可能是高饱和磁化强度杂相(如  $Fe_2O_3$  等)的减少引起的,从 1150°C 开始,薄膜的饱和磁化强度基本保持稳定,为  $46.8A \cdot m^2/kg$ ,即  $Co_2Z$  相已基本生成,此后的温升使结晶状况进一步改善。

### 4.3 氧分压对薄膜磁性能的影响

在溅射的过程中,氧离子较轻,容易被泵抽走,导致沉积态的薄膜中氧元素缺失。因此我们在溅射气体中通入了氧气,并研究了氧分压对薄膜结构和磁性能的影响。图 8 为不同氧分压下  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  薄膜的 XRD 谱。从图中可以看出,氧分压为 5% 和 20% 时,杂相比较多,10% 和 15% 时杂相较少,这说明溅射气体中通入适量氧气,有利于薄膜结构的

改善, 过多氧气的存在反而有不利影响。

图 9 为薄膜磁性与氧分压之间的关系。由图可以看出, 随着氧分压的升高, 矫顽力先下降, 然后略微升高, 饱和磁化强度先升高, 后基本保持稳定。氧分压的升高, 弥补了溅射过程中氧元素的流失, 有助于薄膜中  $\text{Co}_2\text{Z}$  相的生成, 饱和磁化强度增高, 矫顽力降低。实验表明, 氧分压小于 5% 时, 饱和磁化强度增加明显, 高于 5% 时没有明显的变化, 兼顾矫顽力, 氧分压选取 10% 为宜。

综合分析薄膜的制备条件, 薄膜的成分为  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 、热处理温度为  $1280^\circ\text{C}$ 、氧分压为 10% 时, 磁性能最优。饱和磁化强度为  $46.8\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ , 矫顽力为  $7.3\text{kA}/\text{m}$ 。 $\text{Co}_2\text{Z}$  薄膜的饱和磁化强度与  $\text{Co}_2\text{Z}$  粉体饱和磁化强度的理论值  $50\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  接近, 薄膜的矫顽力与粉体相比偏高<sup>[8]</sup>。众所周知, 要得到优良的软磁性, 基本前提是很低的、最好是趋近于零的磁各向异性。 $\text{Co}_2\text{Z}$  薄膜的沉积态为非晶态, 为了得到晶化的薄膜, 进行了高温热处理 ( $1280^\circ\text{C}$ ), 这使得应力导致的磁弹性各向异性增高。

磁弹性各向异性可以表示如下:

$$K_\sigma = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos \theta \quad (1)$$

多晶磁性材料与应力相关的矫顽力, 可以表示为<sup>[9]</sup>:

$$H_{\text{cm}} = \frac{3}{2} \frac{p \lambda_s \sigma}{\mu_0 M_s} \quad (2)$$

$$p = \frac{3\delta/l}{1 + (\delta/l)^2} \quad (3)$$

这里,  $\lambda_s$  是饱和磁致伸缩系数,  $\sigma$  为薄膜中的机械应力,  $\delta$  是畴壁宽度,  $l$  是应力波的波长。一般来说, 薄膜应力由两部分组成: (1) 薄膜结构本身导致的内禀部分, 其产生机理尚不十分清楚, 内禀应力通常等于或高于由薄膜和衬底之间热膨胀系数差导致的热应力; (2) 薄膜与衬底之间的热膨胀系数 (TEC) 的差异所导致的热学部分。热应力由下式给出<sup>[9]</sup>:

$$\sigma = \frac{E_f}{1 - \gamma_f} (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad (4)$$

式中,  $\alpha_f$  和  $\alpha_s$  分别为薄膜和衬底的热膨胀系数,  $E_f$  和  $\gamma_f$  分别是薄膜的杨氏模量和泊松系数,  $\Delta T$  是薄膜制备温度与测量温度之差。在我们的研究中,

沉积态的薄膜是非晶结构, 磁铅石结构的磁性相是在热处理后才形成的, 所以这里的  $\Delta T$  应是热处理温度与测量温度之间的差。由于热处理温度高达  $1280^\circ\text{C}$ , 热膨胀系数的差异和巨大的温差  $\Delta T$ , 都使得热应力比较大, 由应力导致的磁弹性各向异性较大。薄膜因而表现出较大的矫顽力。

## 5 结论

制备了溅射用的靶材, 烧结后的标准靶得到了单一的  $\text{Co}_2\text{Z}$  相结构, 富钡靶存在杂相。采用射频溅射方法交替沉积制备了  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  铁氧体薄膜, 并研究了热处理、氧分压和成分对薄膜结构和磁性的影响, 实验结果表明薄膜的沉积态为非晶态, 热处理温度为  $1280^\circ\text{C}$ 、氧分压为 10% 时制备的薄膜磁性能最优, 矫顽力  $H_c$  为  $7.3\text{kA}/\text{m}$ , 饱和磁化强度为  $46.8\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。

## 参考文献:

- [1] Korenivski V, van Dover R B. Design of high frequency inductors based on magnetic films [J]. IEEE Trans Magn, 1998, 34(4): 1375-1377.
- [2] Mohan S S, del Mar Hershenson M, Boyd S P, et al. Simple accurate expressions for planar spiral inductances [J]. IEEE J Solid-State Circuits, 1999, 34(10):1419-1424.
- [3] Matsuki H, Fujii N, Shirakawa K, et al. Magnetic-multi-turn planar coil inductor [J]. IEEE Trans Magn, 1991, 27(6): 5438-5440.
- [4] Wang L X, Bai J M, Li Z H, et al. The influence of substrate on the magnetic properties of MnZn ferrite thin film fabricated by alternate sputtering [J]. Phys Stat Sol(a), 2008, 205(10): 2453-2457.
- [5] 赵晓宁, 兰中文, 孙科, 等. NiZn 铁氧体靶材及薄膜的磁性能和微观结构. 磁性材料及器件[J]. 2009, 40(3): 20-23.
- [6] 冯则坤, 李海华, 何华辉. 甚高频段应用的  $\text{Co}_2\text{Z}$  型铁氧体材料研究. 现代技术陶瓷[J]. 2002, 92: 3-5.
- [7] 都有为. 铁氧体[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996. 109.
- [8] Xu J J, Yang C M, Zou H F, et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of  $\text{Co}_2\text{Z}$ -type hexaferrites doped with  $\text{La}^{3+}$  [J]. J Magn Magn Mater, 2009, 321(19):3231-3235.
- [9] Viala B, Minor M K, Barnard J A. Microstructure and magnetism in FeTaN films deposited in the nanocrystalline state [J]. J Appl Phys, 1996, 80(7): 3941.

作者简介: 郝思坤 (1983—), 男, 山东省滨州市阳信县人, 硕士研究生, 主要从事磁性材料方向的研究。