

Tb 掺杂对 CoNbZr 纳米薄膜软磁性和微波磁性的影响

邓联文^{1,2}, 谢海鹏¹, 陈鸿飞¹, 舒畅^{1,2}, 周克省¹, 杨兵初¹

(1. 中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用磁控溅射工艺制备 CoNbZrTb 纳米薄膜, 研究了掺杂稀土元素 Tb 对薄膜软磁性能、微波磁导率及其频谱特性的影响。结果表明: 少量 Tb 掺杂(<2%, 摩尔分数)对该类薄膜的微结构和软磁性能影响较小, 薄膜仍可保持非晶态结构和良好的软磁性能, 但 Tb 掺杂可以显著增强薄膜磁谱的弛豫性, 从而影响其微波磁导率和磁损耗; 随 Tb 掺杂量的增加, 薄膜的磁各向异性场和共振频率得以有效提高; 薄膜样品在 2 GHz 处复磁导率的虚部均大于 200。掺杂少量 Tb 的 CoNbZrTb 非晶态纳米薄膜在 10⁹ Hz 微波段具有较高磁损耗, 有望在超薄层吸波材料中获得应用。

关键词: Co 基纳米膜; Tb 掺杂; 磁各向异性; 软磁性能; 微波磁谱

中图分类号: TM 271

文献标识码: A

Effect of Tb doping on soft magnetics and microwave permeability of CoNbZr nanostructural films

DENG Lian-wen^{1,2}, XIE Hai-peng¹, CHEN Hong-fei¹, SHU Chang^{1,2}, ZHOU Ke-xing¹, YANG Bing-chu¹

(1. School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: CoNbZrTb nanostructural films were synthesized by RF magnetron sputtering. The influences of Tb doping on the soft magnetic capability and microwave complex permeability were investigated. The results show that the microstructure and soft magnetic parameters change little with a little Tb doping, thus, amorphous microstructure and good soft magnetic performance are still kept, but relaxation in the microwave magnetic spectra is strengthened, and the permeability or magnetic loss also change. With increasing Tb content, the magnetic anisotropy field and resonant frequency are improved remarkably. The imaginary part of complex permeability of CoNbZrTb films at 2 GHz are all larger than 200. The nanostructural CoNbZrTb films present large magnetic loss in 10⁹ Hz frequency range. It is possible for these films to be applied in the field of microwave absorption with super thin absorbing layers.

Key words: Co-based nanostructural films; Tb doping; magnetic anisotropy; soft magnetic capability; microwave permeability spectra

电磁污染问题的日趋严重, 迫切需要研究能将无用和有害电磁能吸收或转换的方法。应用吸波材料是一种常用的抗电磁干扰方法, 具有强各向异性的纳米磁性金属薄膜材料在微波频段具有高磁导率和大磁损

耗, 有望成为新一代吸波材料而倍受关注, 二维纳米结构磁性薄膜微波物性研究越来越引起重视^[1-3]。

金属薄膜具有一定的导电性, 当金属薄膜的厚度小于趋肤深度时, 随着薄膜厚度的减小, 电磁波的透

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60771028); 中南大学博士后基金资助项目(200912)

收稿日期: 2008-04-30; 修订日期: 2009-03-31

通讯作者: 邓联文, 副教授, 博士; 电话: 0731-88836424; E-mail: dlw626@163.com

射逐渐增强, 金属薄膜才有可能对电磁波产生强烈的电磁响应。磁性金属在微波频率的趋肤深度一般在亚微米范围, 因此, 研究磁性金属薄膜的微波磁性一般要求其厚度在纳米范围^[4-5]。

$\text{Co}_{100-x}\text{TM}_x$ (TM 为 Zr、Ti、Nb 等非磁性金属) 磁性薄膜可在兆赫兹频段具有高磁导率^[6-7], 而 $\text{Co}_{100-y}\text{RE}_y$ (RE=Nd、Pr、Dy、Tb 等磁性稀土元素) 磁性薄膜, 当 RE 的摩尔分数较高 ($0.2 < y < 0.3$) 时, 具有较高矫顽力、高垂直各向异性、较低的饱和磁化强度, 适合用作磁记录介质^[8]。Co 基合金一般具有高饱和磁化强度、低磁致伸缩系数等有利于提高高频磁导率的性能特征。稀土元素一般具有强弛豫特性, 添加到薄膜材料中对其高频响应特性和损耗会产生重要影响, 且重稀土元素比轻稀土元素的作用效果更显著^[9-10]。

近年来, 由于磁性金属薄膜微波电磁测量技术的进步, 纳米厚度磁性薄膜的微波磁性研究引人关注^[11]。ACHER 等^[12]研究了不同厚度 CoZr 薄膜的微波磁导率, 发现厚度最薄的薄膜磁谱符合 Landau-Lifschitz 理论, 膜厚较厚薄膜的磁谱则出现几个峰值, 并从理论上探讨了多峰现象的原因。KIM 和 YAMAGUCHI^[13]利用共面波导研究了微米级厚度 CoNbZr 薄膜对微波功率的吸收特性, 不同厚度 (0.5、1 和 2 μm) 薄膜的吸收峰分别为 3.3、4.5 和 5.8 GHz, 与利用磁各向异性场计算的铁磁共振频率一致。JIANG 等^[14]研究了磁控溅射制备的 CoNbZr 非晶薄膜晶化的动力学机制, 为深入探讨微结构与电磁性能的内在联系奠定了一定基础。江建军等^[15]探讨了稀土掺杂对机械合金化制备的 CoFeZr 粉体材料微波电磁性能的影响, 发现稀土元素的种类和含量不同导致作用效果差异明显, 有关结果可为研究稀土元素掺杂的 Co 基薄膜材料微波磁性提供参考。

相关研究工作的报道表明, 在 Co 基磁性合金薄膜的磁性、微结构变化机制、微波磁导率及吸波特性等方面均已开展了工作, 但尚未涉及 CoNbZr 纳米薄膜掺杂稀土元素后的磁性和微波磁谱变化问题开展工作。本文作者基于研制具有微波高磁导率和大磁损耗的吸波型纳米磁性金属薄膜, 选取 Co 为磁性元素主成分, 适量添加 Nb 和 Zr 这类利于晶粒细化的非磁性元素, 重点研究掺杂少量重稀土元素 Tb 对薄膜软磁特性和微波磁谱的影响。

1 实验

1.1 试样制备

选取 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ 为薄膜成分, 靶材采

用 $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5}$ 靶和 Tb 片组合的复合靶。薄膜制备采用 SPF-430H 磁控溅射系统, 基片使用普通载玻片或聚酯片。本底真空小于 2×10^{-5} Pa, 溅射气体为 Ar, 溅射压强为 0.2 Pa, 溅射率为 2 nm/min, 薄膜厚度控制在 100 nm 内。靶基距离为 90 mm, 射频溅射功率为 150 W。

1.2 性能测试

使用 Kosaka 公司的 ET350 型台阶仪测量薄膜厚度, 采用 Hitadhi H600-ii 型透射电子显微镜观测分析薄膜样品晶体结构的显微像, 使用 Rigaku D/Max-3C 型 X 射线衍射仪分析薄膜的微结构。薄膜的典型磁参数, 如饱和磁化强度、矫顽力和磁各向异性场等的测量采用日本玉川制作所制造的 TM-VSM2050HGC 型振动样品磁强计测量系统测得静态磁滞回线而获得。复磁导率频谱测量采用微带线短路法和专用夹具, 在 HP8722ES 矢量网络分析仪测量系统中进行。图 1 所示为微带线短路法的专用测量夹具结构示意图。

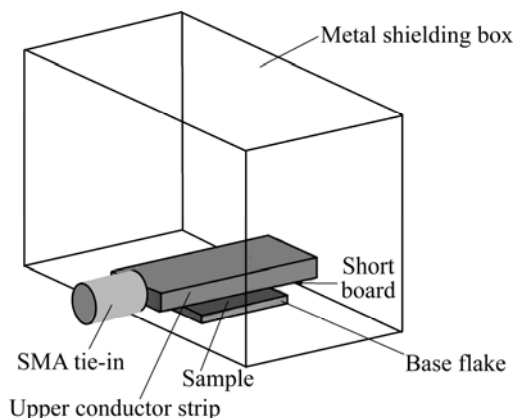


图 1 微带线法测量夹具结构示意图

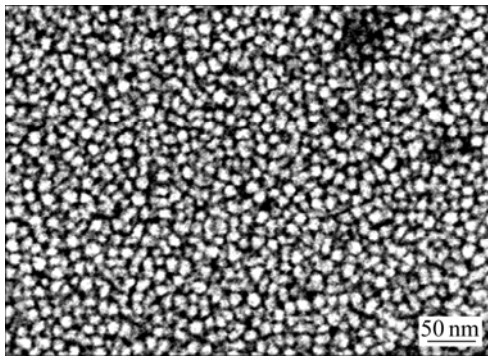
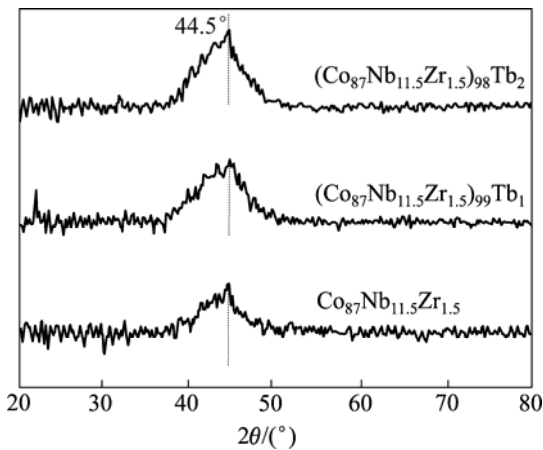
Fig.1 Schematic diagram of microstrip chucking appliance for microwave permeability measurement

2 结果与讨论

2.1 形貌与微结构分析

图 2 所示为采用高分辨透射电子显微镜观察到的膜厚为 75 nm 的 $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5}$ 薄膜样品的高分辨显微像。由图 2 可见, 薄膜是由尺寸为 10 nm 左右的合金颗粒连接而成, 颗粒尺寸较均匀, 颗粒间存在晶间偏析引起的边界相和微区缺陷。

图 3 所示为厚度均为 75 nm 而成分分别为 $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5}$ 、 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{99}\text{Tb}_1$ 和 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{98}\text{Tb}_2$ 的纳米薄膜样品的 XRD 谱。由图 3 可见, 3 个样品的

图2 $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5}$ 纳米薄膜的 TEM 像Fig.2 TEM image of $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5}$ thin film图3 掺杂少量 Tb 的 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ 纳米薄膜样品的 XRD 谱Fig.3 XRD patterns of $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ films by Tb doping

XRD 谱中都没有明显的晶体衍射峰, 只在 44.5° 附近出现一个非晶包, 说明本实验条件下制备的系列样品呈非晶态结构, 且掺杂少量稀土元素 Tb 对 $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5}$ 薄膜微结构没有明显影响。

2.2 Tb 掺杂对软磁性能的影响

图 4 所示为未掺杂和掺杂 2%(摩尔分数)Tb 膜厚均为 75 nm 的薄膜样品的面内难磁化轴和易磁化轴方向的磁滞回线。图中 M 为磁化强度, M_s 为饱和磁化强度。由图 4 可见, 薄膜的难磁化轴磁滞回线几乎是线性的, 易磁化轴磁滞回线呈矩形且矫顽力较小, 矫顽力 H_c 低于 160 A/m, 具有良好的软磁性能。表明难磁化轴方向磁化是通过磁畴的一致转动完成的, 而易磁化轴方向磁化则是通过畴壁移动进行的; 未掺杂和掺杂 2%Tb 的薄膜面内均存在单轴磁各向异性, 其易磁化轴方向平行于沉积过程中外加磁场的方向, 难磁

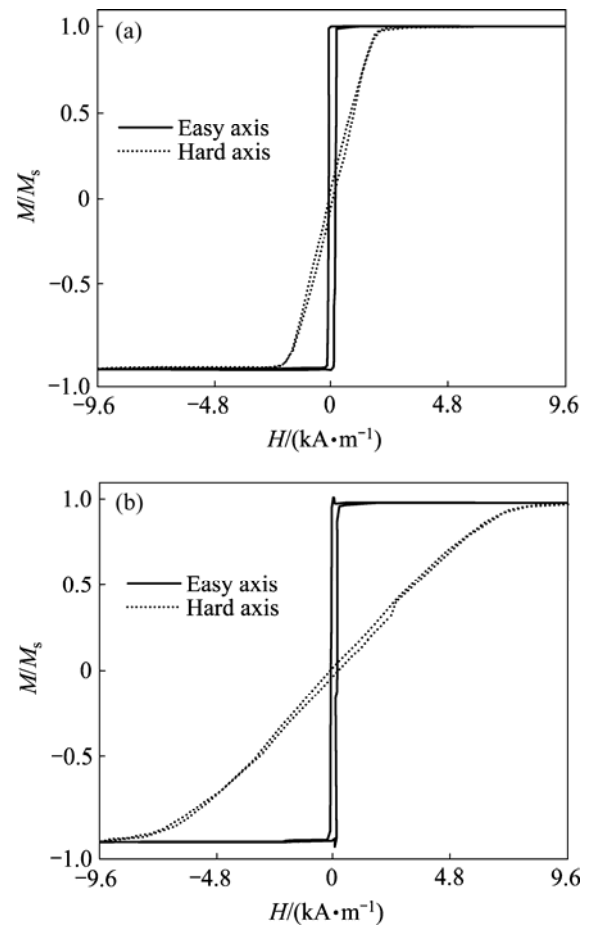


图4 CoNbZr 薄膜的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis characteristics of CoNbZr films with different mole fractions of Tb: (a) 0%; (b) 2%

化轴垂直于易磁化轴; 掺杂 2%Tb 的薄膜具有更强的单轴磁各向异性场。

图 5 所示为 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ 薄膜易磁化轴矫顽力 H_c 和各向异性场 H_k 与 Tb 含量 y 的关系 ($0 < y < 4$)。由图 5 可看出, 当 $0 < y < 0.8$ 时, 易磁化轴矫顽力 H_c 随 Tb 含量增加而减小; 当 $0.8 < y < 1.6$ 时, H_c 随 Tb 含量增加呈先增后减趋势; 当 $1.6 < y < 3.6$ 时, 随 Tb 含量增加 H_c 总体上呈增大趋势, 在实验进行的 Tb 掺杂范围, 薄膜的 H_c 均小于 240 A/m, 具有较好的软磁性能。面内各向异性场 H_k 随 Tb 含量的增加而显著增强。对含少量稀土元素的 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ 非晶薄膜而言, 单轴型磁各向异性的起因主要有两种, 一种来源于 CoNbZr 基体, 主要为感生各向异性, 起源于薄膜中的局域各向异性; 另一种来源于稀土 Tb 离子, 即通过自旋和轨道耦合所引起的 Tb 位置的单离子各向异性^[16-17]。

由所测得的 Tb 未掺杂、Tb 掺杂为 1%和 2%的 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ 薄膜的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 和面

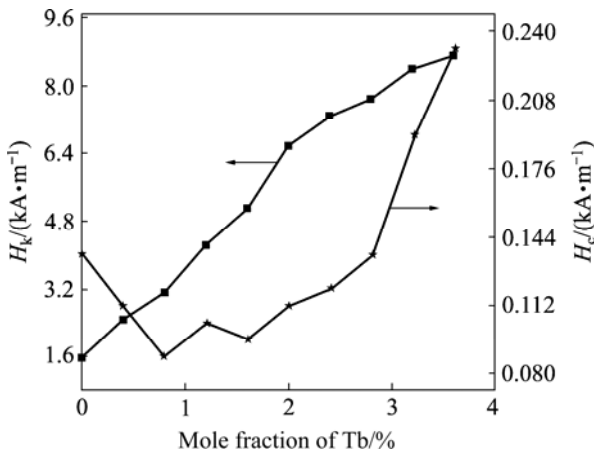


图 5 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ 薄膜易磁化轴矫顽力 H_c 和各向异性场 H_k 与 Tb 含量的关系

Fig.5 Relationship between coercivity of easy axis and anisotropy field of $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ films with different Tb contents

内各向异性场 H_k 的数值, 可计算得到铁磁共振频率 f_{FMR} 。计算结果如表 1 所列, 从表 1 中可以看出, 在薄膜掺杂 2% 的 Tb 后, 其面内各向异性场 H_k 从 1.6 kA/m 增加到 6.5 kA/m, 铁磁共振频率 f_{FMR} 从 1.6 GHz 提高到 1.9 GHz。

表 1 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ 薄膜的软磁性能

Table 1 Soft magnetic performances of $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ films with different Tb contents

Tb content/ %	$4\pi M_s$ / T	H_c / ($\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)	H_k / ($\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)	f_{FMR} / GHz
0	1.12	0.10	1.6	1.6
1	0.93	0.11	3.3	1.7
2	0.89	0.13	6.5	1.9

2.3 Tb 掺杂对微波磁性的影响

稀土元素可对 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ 类薄膜的微波磁导率及高频响应特性产生重要影响。图 6 所示为厚度均为 75 nm 的 $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5}$ 、 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{99}\text{Tb}_1$ 和 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{98}\text{Tb}_2$ 薄膜样品在 0.5~5.0 GHz 频段测得的复磁导率频谱特性曲线即复磁导率的实部 (μ')、虚部 (μ'') 随频率的变化。由图 6 可看出, 未掺杂稀土元素的 $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5}$ 薄膜磁谱为典型的共振型磁谱, 共振频率在 1.62 GHz 附近, 与计算结果相符, 低频磁导率约 300, 薄膜样品在 2 GHz 复磁导率虚部 μ'' 约 200 (见图 6(a)); 掺入 1% Tb 的 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{99}\text{Tb}_1$ 薄膜磁谱为以共振为主的共振和弛豫混合型磁谱, 表

征磁损耗的共振峰半峰宽较未掺杂稀土的薄膜样品明显变宽, μ'' 峰值点代表的共振频率上升至 1.75 GHz, 薄膜样品在 2 GHz 复磁导率虚部 μ'' 大于 200, 表明少量稀土元素的掺入就可以增强薄膜的磁各向异性 and 弛豫性, 从而调整薄膜的磁谱特征 (见图 6(b))。 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{98}\text{Tb}_2$ 薄膜的磁谱为以弛豫为主的弛豫和共振混合型磁谱, μ'' 的半峰宽显著变宽, 表明薄膜的弛豫性和磁损耗显著提高, 薄膜样品在 2 GHz 复磁

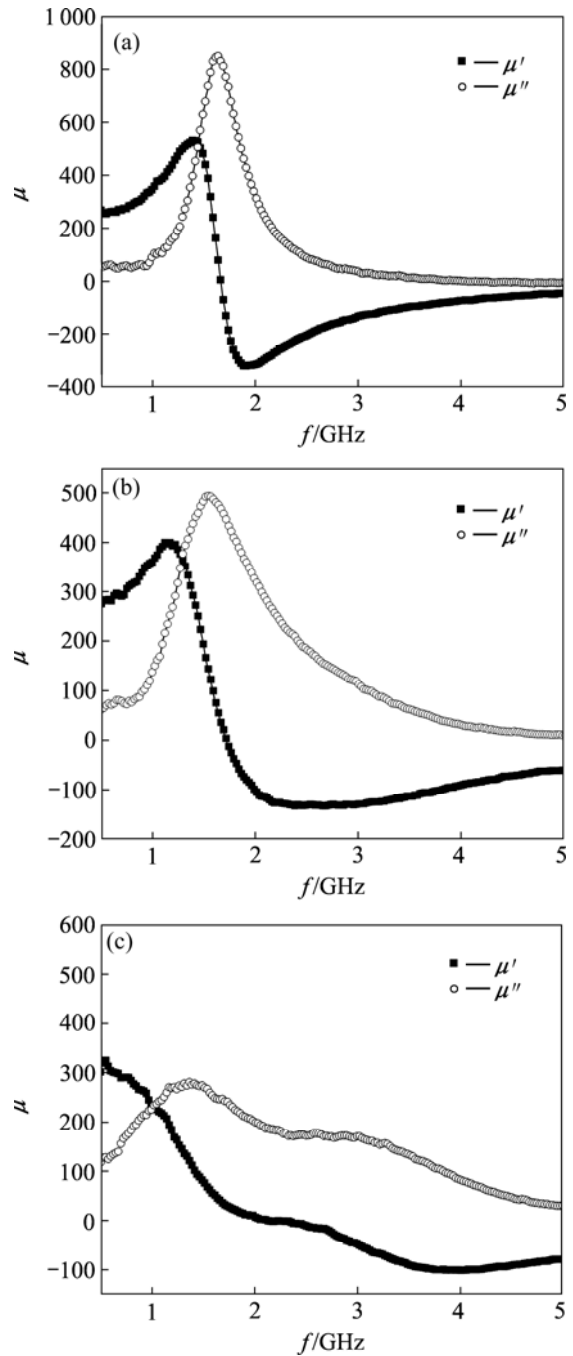


图 6 不同 Tb 含量 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ 薄膜的磁谱
Fig.6 Magnetic spectra of $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ films with different mole fractions of Tb: (a) $y=0$; (b) $y=1$; (c) $y=2$

导率虚部 μ'' 仍保持在 200 左右(见图 6(c))。上述结果表明, 掺杂少量稀土元素 Tb 的 $(\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11.5}\text{Zr}_{1.5})_{100-y}\text{Tb}_y$ 纳米磁性薄膜材料在 2 GHz 附近的较宽微波频段内具有较高的磁损耗, 有望成为超薄型微波吸收材料。

3 结论

1) 采用磁控溅射工艺, 可以制备厚度在纳米尺寸范围且表面形貌和合金颗粒较均匀的非晶态 CoNbZrTb 薄膜材料。

2) Tb 掺杂量少于 2%(摩尔分数)时, Tb 掺杂对 CoNbZrTb 纳米薄膜的微结构和软磁性能影响较小, 薄膜仍保持非晶态结构和良好软磁性能, 矫顽力均小于 240 A/m; 薄膜磁谱的弛豫性和磁损耗则显著增强, 2 GHz 处的复磁导率的虚部均大于 200。

3) 随 Tb 掺杂量的增加, 薄膜的磁各向异性场和共振频率得以有效提高, 共振频率接近 2 GHz。

4) CoNbZrTb 纳米薄膜磁谱特性和高频磁损耗与 Tb 的掺杂量密切相关, 通过控制 Tb 掺杂量可以调控薄膜的磁谱特性和磁损耗, 有利于超薄型吸波材料的设计。

REFERENCES

- [1] 邓联文, 江建军, 何华辉. FeCoB-SiO₂ 纳米颗粒膜微波电磁特性[J]. 物理学报, 2004, 53(12): 4359-4363.
DENG Lian-wen, JIANG Jian-jun, HE Hua-hui. Microwave electromagnetic characteristics of FeCoB-SiO₂ nanogranular films[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53 (12): 4359-4363.
- [2] BUZNIKOV N A, IAKUBOV I T, RAKHMANOV A L. High-frequency magnetic permeability of nanocomposite film[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 293(3): 938-946.
- [3] SHIN J M, KIM Y M, KIM J. Fabrication of nanocrystalline Fe-Co-Ta-N magnetic films with high saturation magnetization and excellent high-frequency characteristics[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(10): 6677-6679.
- [4] KIM K H, JEONG J H, KIM J. High moment and high frequency permeability Fe-B-N nanocrystalline soft magnetic films[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 239(2): 487-489.
- [5] LIU X, RANTSCHLER J O, ALEXANDER C. High-frequency behavior of electrodeposited Fe-Co-Ni alloys[J]. IEEE Transaction on Magnetism, 2003, 39(5): 2362-2364.
- [6] YAO X, WANG J, ZHOU T. Microstructure and magnetic properties of CoZr thin film[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(10): 8310-8312.
- [7] WOJCIK M, JEDRYKA E, NADOLSKI S. NMR study in amorphous CoZr thin film alloys[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, 157/158(5): 220-222.
- [8] VELU E M T, LAMBETH D N. CoSm-based high-coercivity thin films for longitudinal recording[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69(8): 5175-5177.
- [9] RUSSAT J, SURAN G, OUAHMANE H. A study of complex permeability in rare earth-substituted cobalt/nonmagnetic transition metal amorphous thin films[J]. Journal of Applied Physics, 1993, 73(10): 5592-5594.
- [10] WILLIAMS P I, GRUNDY P J. Magnetic and magnetostrictive properties of amorphous rare earth-transition metal alloy films[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1994, 27(9): 897-901.
- [11] HU J Q, SLIGAR A, CHANG C. A grounded coplanar waveguide technique for microwave measurement of complex permittivity and permeability[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2006, 42(7): 1929-1931.
- [12] ACHER O, DUBOURG S, DUVERGER F. GHz permeability of soft CoZr films: The role of exchange-conductivity coupling[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 310(2): 2319-2321.
- [13] KIM K H, YAMAGUCHI M. Microwave absorption of integrated CoNbZr film on a coplanar waveguide[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(8): 898-902.
- [14] JIANG X D, ZHANG H W, WEN Q Y. Crystallization kinetics of magnetron-sputtered amorphous CoNbZr thin films[J]. Vacuum, 2005, 77(2): 209-215.
- [15] 江建军, 何红宇, 何华辉. 稀土元素对磁损耗型 CoFeZrRE 合金微波特性的作用[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 627-631.
JIANG Jian-jun, HE Hong-yu, HE Hua-hui. Effect of rare earth elements on microwave characteristics of CoFeZrRE alloys with higher magnetic loss[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(5): 627-631.
- [16] SURAN G, MACHIAUD, NAILI M. Induced anisotropy in amorphous Co-Zr-M (M=Nb,Ti) and Co-Zr-Pt thin films: A magnetic and a structural study[J]. Physics Review B, 1993, 47(22): 15007-15018.
- [17] RIVOIRE M, SURAN G. Magnetization of thin films with in-plane uniaxial anisotropy studied by microwave absorption[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 78(3): 1899-1906.

(编辑 李艳红)