

文章编号:1000-5641(2008)05-0104-06

溅射工艺对 NiFe/Cu 复合丝 结构和性能的影响

蒋 玲, 阮建中, 赵 强, 王清江, 赵振杰

(华东师范大学 物理系, 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200062)

摘要: 利用射频磁控溅射法分别采用连续溅射和间歇溅射工艺制备了 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$ 复合结构丝。通过扫描电镜和 X 射线衍射等手段研究了溅射模式对复合丝微观结构的影响。结果表明: 间歇溅射使镀层之间形成明显的界面, 镀层结晶度增加, 晶粒较大。利用巨磁阻抗效应和磁滞回线手段分析了样品的磁性能, 发现实验中溅射的磁性层具有良好的软磁性能, 复合丝呈现出较大的巨磁阻抗效应。当采用间歇溅射工艺时, 由于复合丝的镀层中存在明显界面, 内、外磁层的磁化行为不同, 出现两个各向异性场。该样品经退火后, 释放了一部分内部应力, 软磁性能提高, 阻抗效应增强, 且内、外磁层磁性能趋于一致。

关键词: 复合丝; 晶态结构; 巨磁阻抗效应; 各向异性场

中图分类号: O482.4 **文献标识码:** A

Influence of sputtering modes on the microstructure and magnetic properties of NiFe/Cu composite wires

JIANG Ling, RUAN Jian-zhong, ZHAO Qiang,

WANG Qing-jiang, ZHAO Zhen-jie

(Department of Physics, Engineering Research Center for Nanophotonics & Advanced Instrument, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: In this work, we adopted two sputtering modes to prepare the NiFe/Cu composite wires: (i) the intermittent deposition mode; and (ii) the continuous deposition mode. SEM images confirmed that the intermittent deposition mode leads to interface creation among deposited layers. XRD results showed that the intermittently deposited sample has a better crystallite and a grain growth. GMI effect has been used as a tool to analyze the magnetic properties of the samples. The results showed that the sputtered magnetic layers exhibit good soft magnetic properties, and the composite wires showed large GMI effect. The MI profile for the intermittently deposited composite wire shows two peaks, which can be a result of the different magnetic properties of the inner and the outer magnetic layers. The inherent stresses are partially relaxed

收稿日期:2008-01

基金项目:国家自然科学基金(20575022);上海市科委基金(0652nm036, 0752nm004)

第一作者:蒋玲,女,硕士研究生,研究方向为纳米功能材料与器件。

通讯作者:赵振杰,男,教授,研究方向为纳米磁性材料和磁敏传感器。E-mail: zjzhao@phy.ecnu.edu.cn.

through heat treatment. The GMI effect of the composite wire is enhanced, and the magnetic properties of the two magnetic layers become similar.

Key words: composite wire; microstructure; GMI effect; anisotropy field

0 引 言

近年来,巨磁阻抗效应(GMI)因其在磁敏传感器和磁记录方面具有潜在的应用价值而受到各国学者的广泛关注.目前,对于巨磁阻抗效应材料的研究已从最初单质丝和单层膜发展到复合结构丝(内芯为高电导率非磁性材料,外层为铁磁性材料)和多层膜等多种形式.复合结构丝具有体积小和工作频率低等优点,有利于器件的微型化,并适应更宽的频率范围,成为巨磁阻抗效应材料研究中的热点.在以往的研究中,复合结构丝主要通过电镀或化学镀方法制备^[1,2].本实验采用新的方法,通过磁控溅射在 Cu 丝表面均匀溅射一层 NiFe 软磁层,形成 NiFe/Cu 复合结构丝.相对于电镀或化学镀等主流方法,磁控溅射方法制备的复合结构丝具有组分稳定、镀层均匀和薄膜致密度高等优点^[3],镀层的磁结构可以通过在制备过程中改变丝的旋转方向来加以控制.本实验在原有工作的基础上,采用两种溅射工艺(连续溅射和间歇溅射)制备了 NiFe/Cu 复合结构丝,并通过扫描电镜和 X 射线衍射手段研究其微结构.利用巨磁阻抗(GMI)谱分析了不同溅射工艺制备的复合结构丝样品中镀层的磁性能^[4].研究发现实验中溅射的磁性层具有良好的软磁性能,且复合丝呈现出较大的巨磁阻抗效应.当采用间歇溅射工艺时,由于复合丝的镀层中存在明显界面,内、外磁层表现出不同的磁化行为,阻抗曲线呈现出双峰,表明该材料有两个各向异性场分布.该样品经退火后,释放了一部分内部应力,软磁性能提高,阻抗效应增强,且内、外磁层磁性能趋于一致.

1 实 验

实验中选取直径为 60 μm 的 Cu 丝,采用磁控溅射方法,在 Cu 丝上溅射 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 层. Cu 丝与自行设计的自旋装置相连,置于真空室内.溅射时,自旋装置带动 Cu 丝以恒定的速率旋转,使 Cu 丝表面均匀镀上 NiFe 磁性层,其中镀层厚度由镀膜时间来控制.本底真空度为 2.0×10^{-4} Pa,溅射压强 0.6 Pa,溅射功率 150 W,相应的溅射速率约为 30 nm/min.采用连续溅射模式时,溅射时间为 120 min.而当采用间歇溅射模式时,在溅射 60 min 后停止溅射,且保持真空室内氩气流量,1 h 后,再继续溅射 60 min.

复合结构丝表面形貌和镀层厚度由扫描电镜(SEM)观测确定.为观察镀层结构,在 Cu 片上用同样工艺溅射了复合 NiFe 薄膜,利用 X 射线衍射(XRD)分析薄膜的晶态结构和平均晶粒尺寸.磁滞回线由振动样品磁强计(VSM)测定.材料的阻抗用 HP4294A 型阻抗分析仪进行测定.测量时,复合丝的有效长度为 4.0 cm,交流驱动电流通过细丝的长轴方向,电流大小恒为 10 mA.直流外磁场由亥姆霍兹线圈提供,产生平行于复合结构丝轴向的磁场,并与地磁场方向垂直,以减小地磁场的影响.最大外磁场为 4 776 A/m.测量频率范围为 100 Hz~100 MHz.磁阻抗(MI)比定义为:

$$\frac{\Delta Z}{Z}(\%) = \frac{Z(H_{\text{ex}}) - Z(H_{\text{max}})}{Z(H_{\text{max}})} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, $Z(H_{\text{ex}})$ 和 $Z(H_{\text{max}})$ 分别为在任意外磁场下和最大外磁场下的阻抗值.

2 结果与讨论

2.1 溅射工艺对镀层形貌的影响

图1显示了NiFe/Cu复合结构丝表面和剖面的扫描电镜照片.从表面形貌(右下插图)来看,两样品的镀层表面都较为光滑,NiFe磁性层被均匀地镀在Cu丝上.而剖面电镜表明,两样品内部结构存在差异.对于连续溅射的样品,如图1(a)所示,溅射的NiFe磁性层呈现为一个完整的镀层,具有很好的柱状胞生长方向性.而当采用间歇溅射工艺后,如图1(b)所示,镀层内部存在一个明显的界面,通过测算磁性层厚度判断,该界面是在首次溅射60 min后形成的,NiFe镀层由于间歇溅射分成了内、外两层.连续溅射能够获得更均匀的组织结构,晶粒外延而形成较好的柱状晶组织;晶粒内部缺陷较少,晶粒边界致密性较好,所以薄膜表面形貌更为均匀和致密.而间歇溅射的样品,由于层间存在明显的界面,外层NiFe是在内层薄膜基础上生长,导致镀层结构变化,进而影响到磁性能,这将在后文详述.

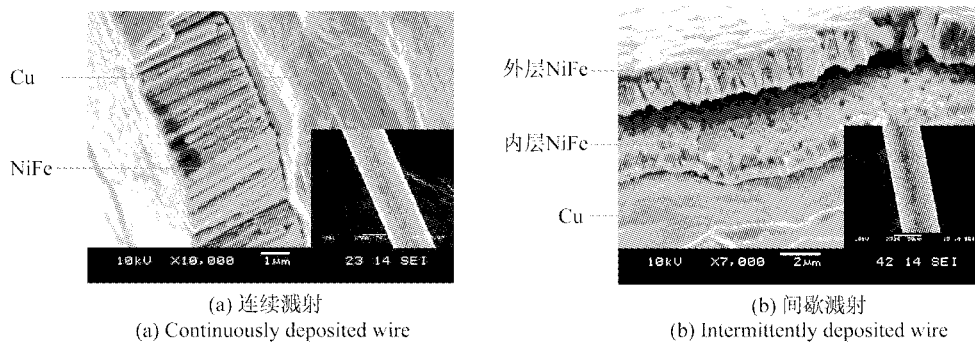


图1 NiFe/Cu复合结构丝剖面的电镜照片(右下插图是该样品表面的电镜照片)

Fig.1 Section SEM image of the NiFe/Cu composite wires
(The inset corresponds to the surface SEM image of the sample)

2.2 溅射工艺对镀层微结构的影响

图2为连续溅射和间歇溅射薄膜样品的X射线衍射谱.可以看出,两种样品均成面心立方晶相结构,主要沿[111]方向生长.利用谢乐公式,估算得到连续溅射样品的晶粒大小约

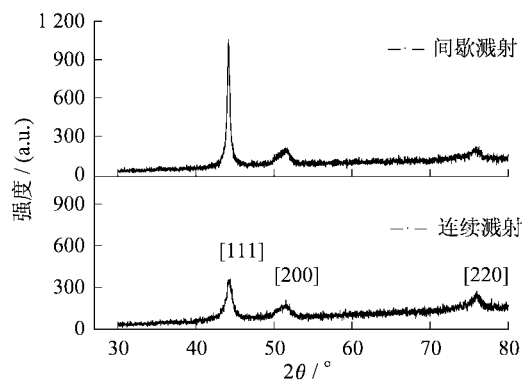


图2 连续溅射和间歇溅射样品的X射线衍射谱

Fig.2 XRD spectra of the NiFe deposited layer for the continuously deposited sample and the intermittently deposited sample, respectively

为16.1 nm,而间歇溅射样品的晶粒有所长大,约为20.8 nm.对于间歇溅射而言,在两次溅射之间,样品存在一个缓冷的过程,会在两铁磁层间形成界面.外层 NiFe 薄膜在结晶情况更好的内层 NiFe 表面生长,这将促进外层 NiFe 薄膜的晶核生长,因而间歇溅射的样品获得了更大的晶粒^[5,6].

2.3 溅射工艺对薄膜磁性能的影响

图3显示了不同频率下两种 NiFe/Cu 复合结构丝的磁阻抗比随外加直流磁场的变化曲线.两种模式溅射的样品都呈现了较大的 GMI 效应,说明样品都具有良好的软磁性能.

对于连续溅射的样品,如图3(a)所示,当频率在200 kHz~50 MHz之间,磁阻抗曲线呈现单峰型,表明样品具有环向各向异性^[7].在200 kHz时 GMI 效应最大,达到270%.随着频率升高,磁阻抗比逐渐减小,且磁阻抗曲线出现最大变化量所对应的峰位有向高场方向移动的趋势.

对于间歇溅射的样品,如图3(b)所示,磁阻抗曲线出现两个极大值,呈现出双峰特征.在较低频率时($<10^6$ Hz),双峰较明显(如图中箭头所示,磁场较小时,曲线中出现一个小峰 H_{p-ex} ,磁场较大时出现大峰 H_{p-in}),在200 kHz时,最大 GMI 效应为175%.随着频率进一步增加,高场的峰值逐渐减弱,使阻抗曲线向单峰转变.对于具有环向磁结构的丝状样品,阻抗曲线中峰值处的外磁场大小(H_p)和各向异性场(H_k)大小接近,因此,磁阻抗曲线呈现双峰表明材料中存在两个各向异性场,分别对应内、外磁性层.这是因为内、外磁层的生长基底不同,导致两层磁结构的差异,进而在被外加磁场磁化时表现不同.

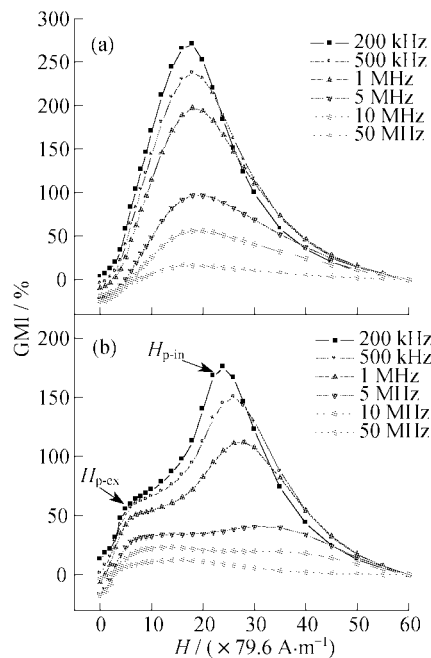


图3 两种模式溅射的 NiFe/Cu 复合结构丝的巨磁阻抗效应:(a)连续溅射;(b)间歇溅射

Fig.3 GMI effect for (a) the continuously deposited wire, and (b) the intermittently deposited wire

阻抗谱的双峰现象可以由趋肤效应进一步解释.对于复合结构丝,由于导电层和铁磁层间的电磁相互作用,使得铁磁层出现趋肤效应的频率大大降低,趋肤深度公式可以表示为

$$\delta = f\left(\frac{2}{\omega\mu\sigma}\right), \quad (2)$$

其中 μ 是磁导率, σ 是电导率, ω 是角频率. 在频率较低时, 电流主要流经电导率较高的 Cu 芯, 感应场分别磁化内、外铁磁层, 磁阻抗曲线出现双峰. 随着频率的升高, 趋肤效应开始变得显著, 流过内磁层的电流逐渐减少, 内磁层对阻抗变化的贡献减弱; 流经外磁层的电流增大, 外磁层对阻抗的贡献增强, 使得阻抗曲线从双峰向单峰转变^[8]. 根据上述分析可以推测, 高频下 ($>10^7$ Hz), 阻抗谱的单峰 (H_{p-ex}) 反映了外磁层各向异性场的大小. 在较低的频率 ($<10^6$ Hz), 阻抗曲线出现双峰, 其中, 高场下的峰位 (H_{p-in}) 对应内磁层的各向异性场大小, 而低场的峰位 (H_{p-ex}) 对应外磁层的各向异性场. 可见, 巨磁阻抗效应是显示材料磁性能的一种有效方法.

为了进一步分析间歇溅射的 NiFe/Cu 复合结构丝内外镀层磁结构的差异, 图 4 显示了样品在 250 °C 氮气气氛中退火 1 h 后的阻抗变化. 通过退火, 间歇溅射的复合结构丝释放了部分应力, 阻抗效应增强, 材料的软磁性能提高. 从曲线中可以看出, 退火前后阻抗谱的峰位发生了明显的变化, 这说明退火对各向异性影响很大. 内磁层对应的峰位 H_{p-in} 变化比较明显, 外磁层对应的峰位 H_{p-ex} 有所退化. 由于界面很薄, 仅仅靠两次溅射之间的间歇形成, 退火让界面处的缺陷得到改善, 逐步弱化了界面, 并使两层的内应力重新分布, 内、外磁层的磁性能趋于一致.

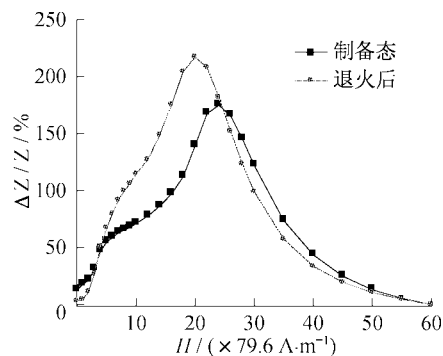


图 4 间歇溅射的 NiFe/Cu 复合结构丝在退火前后的阻抗变化

Fig. 4 GMI effects for the intermittently deposited sample, as-deposited and after annealing

图 5 显示了连续溅射和间歇溅射复合结构丝的磁滞回线. 测量时, 外磁场沿丝的轴向. 从图中可以看出, 连续溅射的复合丝矫顽力较小, 饱和磁化强度高, 具有更大的磁导率. 其磁矩取向更偏向环向, 软磁性能更好, 因此在图 3 的阻抗曲线中表现出了更大的阻抗比.

间歇溅射的样品矫顽力较大, 根据 Herzer 的无规各向异性模型^[9], 矫顽力与纳米晶粒大小的六次方成正比. 由于间歇溅射样品晶粒较大, 所以矫顽力较大, 软磁性能有所下降. 在磁滞回线上可以看到, 间歇溅射样品的磁滞回线并不是典型的平滑曲线. 在磁滞回线的一阶微分曲线中(右下插图), 显示出明显的拐点. 这反映了内、外两层 NiFe 的磁结构存在差异, 与 GMI 的研究结果一致.

3 结 论

(1) 利用射频磁控溅射法, 分别制备了连续溅射和间歇溅射 $Ni_{80}Fe_{20}$ 的两种复合结构

丝.电镜观测显示间歇溅射使镀层之间形成明显的界面.X射线衍射表明,间歇溅射复合丝镀层结晶度增加,晶粒有所长大.

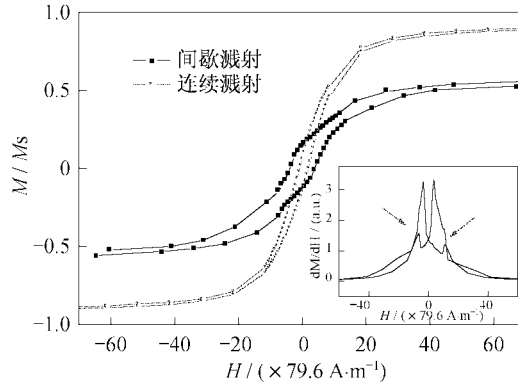


图5 连续溅射和间歇溅射复合结构丝的磁滞回线

右下插图是间歇溅射复合结构丝的磁滞回线的一阶微分

Fig. 5 The magnetic hysteresis loops for the continuously deposited wire and the intermittently deposited wire

(2) 以巨磁阻抗效应为工具,研究了复合结构丝的磁结构和磁化特性.与连续溅射相比,间歇溅射的复合结构丝宏观阻抗效应减小,内外镀层磁化表现不同,出现两个各向异性场.对该样品退火后,释放了一部分内部应力,阻抗效应增强,且内、外磁层磁性能趋于一致.磁滞回线的研究结果与阻抗曲线得出的分析一致.

[参 考 文 献]

- [1] LI X P, SEET H L, YI J B, et al. Electrodeposition and characteristics of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$ composite wires [J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 304: 111-116.
- [2] 刘龙平, 赵振杰, 杨燮龙, 等. 复合结构丝中的电流密度分布和巨磁阻抗效应[J]. *物理学报*, 2006, 55: 2014-2020.
- [3] 毛启明, 阮建中, 赵振杰, 等. 磁控溅射制备 Cu/FeNi 复合丝的巨磁阻抗效应[J]. *功能材料*, 2007(1): 40-42.
- [4] KNOBEL M, PIROTA K R. Giant magnetoimpedance: concepts and recent progress[J]. *J Magn Magn Mater*, 2002, 242-245: 33-40.
- [5] MARTIN J I, NOGUES J, LIU K, et al. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties[J]. *J Magn Magn Mater*, 2003, 256: 449-501.
- [6] YI J B, LI X P, SEET H L, et al. Study of the grain size, particle size and roughness of substrate in relation to the magnetic properties of electroplated permalloy[J]. *J Alloys and compounds*, 2007, 428: 230-236.
- [7] LI X P, ZHAO Z J, SEET H L, et al. Effect of magnetic field on the magnetic properties of electroplated NiFe/Cu composite wires[J]. *J Appl Phys*, 2003, 94: 6655-6658.
- [8] SIRISATHITKUL C, JANTARATANA P. Giant magnetoimpedance of electrodeposited Co/Cu/Co on Ag wires [J]. *J Phys D*, 2007, 40: 4431-4435.
- [9] HERZER G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets[J]. *IEEE Trans Magn*, 1990, 26: 1397-1402.