

文章编号: 1004-0609(2005)11-1827-06

斜离子束辅助沉积对 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 薄膜结构及磁性能的影响^①

李晓伟, 丁宇清, 曾 飞, 谷 宇, 耿魁伟, 潘 峰
(清华大学 材料科学与工程系 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用斜离子束辅助沉积 (IBAD) 方法制备了 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 合金薄膜, 研究了离子束入射角度对薄膜结构、组织及磁性能的影响。结果表明: 当离子束入射角度小于 30° 时形成 fcc 亚稳合金薄膜, 入射角增大到 30° 后转变为 hcp 固溶体; $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 薄膜均表现出平面易磁化特征, 在入射角小于 75° 时 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 薄膜矫顽力较小; 当离子束入射角度增大到 75° 后, 薄膜在平行膜面方向矫顽力明显增大, 而垂直膜面方向矫顽力减小。从理论上讨论了离子束入射角度对原子混合、热峰效应、薄膜内应力及亚稳结构形成的影响。

关键词: 钴; 铌; 离子束辅助沉积; 入射角

中图分类号: TN 65

文献标识码: A

Effects of skew ion beam assisted deposition on microstructure and magnetic properties of $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ thin films

LI Xiao-wei, DING Yu-qing, ZENG Fei, GU Yu, GENG Kui-wei, PAN Feng
(Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education,
Department of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ thin films were prepared by skew ion beam assisted deposition (IBAD). The influence of incidence angle on microstructure, morphology and magnetic properties was investigated. The results indicate that fcc metastable phase forms in the films deposited at incidence angle smaller than 30° . After the incidence angle increases to more than 30° , the samples are turned to be hcp phase. All $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ samples exhibit in-plane easily magnetized character. When the incidence angle is smaller than 75° , the H_c of $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ thin films is comparatively smaller. When the incidence angle reaches 75° , the H_c parallel to the film surface increases significantly while the H_c perpendicular to the film surface decreases simultaneously. The results were discussed according to the influence of skew incidence angle on atomic mixing, thermal spike, internal stress and the formation of metastable structures.

Key words: Co; Nb; ion beam assisted deposition; incidence angle

离子束辅助沉积 (ion-beam assisted deposition, IBAD) 方法可使沉积的薄膜与基体材料间具有强的结合力, 并产生原子级动态混合, 而被广泛应用于非晶薄膜及亚稳态薄膜材料的制备^[1-5]。在应用 IBAD 方法对工件进行表面改性时, 由于工件表面形状复杂, 可造成离子束对工件各表面的轰击

角度不同, 因此需要考虑角度变化对材料改性后结构的影响。最近的研究发现, 改变离子束入射角度对薄膜结构和性能影响很大, 例如在 Co/Cu 和 Fe/Nb 系统中, 在其他沉积条件均相同的情况下, 改变离子束入射角度, 可导致一些新亚稳相的形成^[6, 7]; 离子束角度改变还可获得有特定取向或组织

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50325105, 50371040 和 10405013)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 李晓伟 (1970-), 男, 博士研究生

通讯作者: 潘 峰, 教授; 电话: 010-62772907; E-mail: panf@tsinghua.edu.cn

构的薄膜^[6, 8~11]。对于单组元薄膜, 研究人员已发现规律并形成一些理论, 如离子束轰击的沟道效应^[12]和溅射效应^[13]等, 而对于双组元或多组元薄膜, 离子束引起的相变和微结构变化的机理则要更加复杂。

因此, 研究离子束入射角度与非晶和亚稳相形成能力及其各项性能间的关系, 对于 IBAD 制备非晶和亚稳态合金薄膜的应用是很有实际意义的。许多 Co-TM (过渡族元素) 系统具有良好的软磁性能^[14~18], 本文作者选取 Co₈₀Nb₂₀ 合金薄膜, 研究了 IBAD 过程中离子束入射角对材料微结构及磁性能的影响。

1 实验

实验采用电子束蒸镀方法制备金属多层膜, 并使用 8 cm 考夫曼 (Kaufman) 型气体离子源进行离子束辅助增强沉积。离子束工作气体为纯度 99.999% 氩气, 离子束能量为 4 keV, 束流密度为 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在氩离子束轰击同时, 在新鲜解理的 NaCl 单晶片和玻璃片上交替蒸镀纯 Co (99.99%) 和纯 Nb (99.99%), Co 和 Nb 的镀膜速率分别为 0.08 和 0.04 nm/s。镀膜系统本底真空度 1×10^{-4} Pa, Ar⁺ 离子束辅助轰击时, 真空室内的氩气分压为 4×10^{-3} Pa。膜厚监测系统采用石英晶体振荡器。通过旋转基片得到不同的离子入射角度, 如图 1 所示。 α 角表示离子入射角度, β 角表示离子源和蒸发源之间的角度并固定在 20°。实验选择了 6 个不同的入射角度, 分别是 $\alpha = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ 和 75° 。

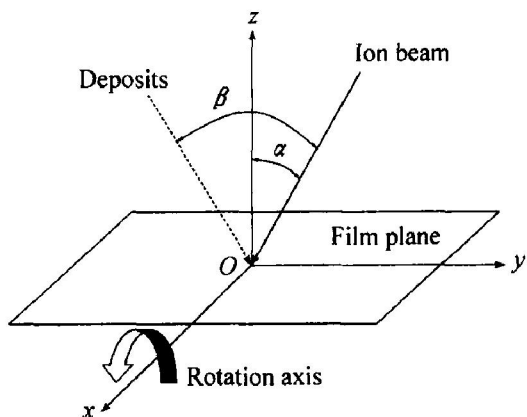


图 1 离子源、蒸发源与基片旋转装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of relation among vaporization, ion source and substrate holder

采用 X 射线荧光分光光谱仪 (XRF) 测定样品的成分, 所有样品中 Co 的摩尔分数均为 78% ~ 82%, 与设计成分基本一致。通过透射电镜 (TEM) 选区电子衍射谱 (SAD) 和明场像分析样品结构和形貌。为便于透射电子显微镜 (TEM) 观察, 薄膜的总厚度控制在 48 nm 左右, 样品周期厚度 (Co/Nb 双层膜) 为 6 nm。沉积薄膜后, 将 NaCl 基片样品置于去离子水中, 溶解 NaCl 后, 再用 Cu 网捞取以进行透射电镜观察。采用振动样品磁强计 (VSM) 分析获得 Co₈₀Nb₂₀ 薄膜的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 离子束轰击角度对 Co₈₀Nb₂₀ 薄膜结构和形貌的影响

图 2 所示为未经离子束作用的 Co₈₀Nb₂₀ 多层膜透射电镜选区衍射谱和明场形貌像。图 2(a) 中所示的衍射线明显宽化, 表明薄膜由纳米级 Co 和 Nb 晶粒组成; 图 2(b) 中所示的衬度比较均匀, 表明薄膜沉积均匀, 厚度起伏变化不明显。

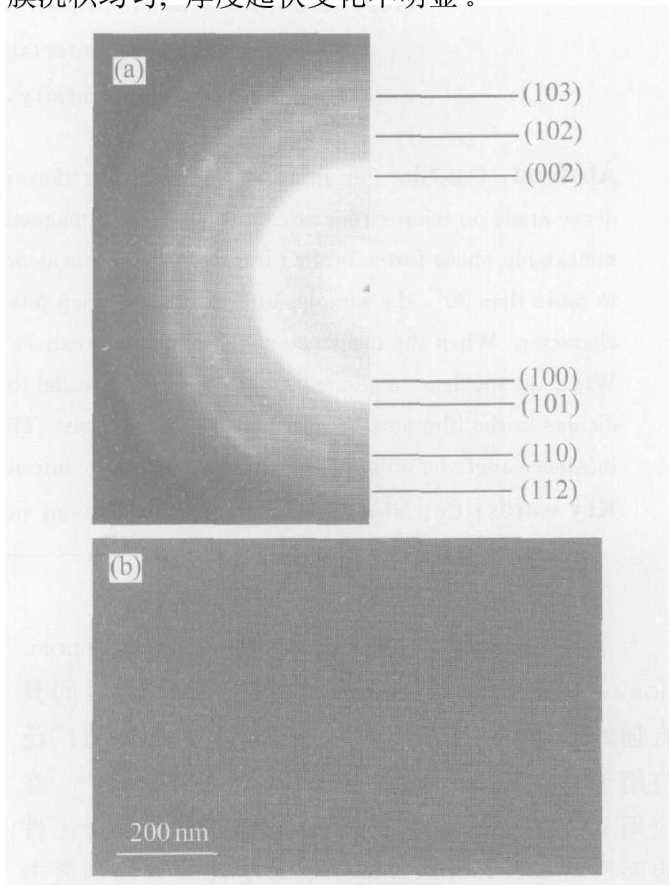


图 2 Co₈₀Nb₂₀ 多层膜透射电镜选区衍射谱 (a) 和明场像 (b)

Fig. 2 TEM SAD pattern (a) and bright image (b) of Co₈₀Nb₂₀ multilayers

当薄膜沉积过程中引入离子束轰击, 并改变入射角度, 发现当离子束入射角度 $\alpha = 0^\circ$ 和 15° 时, 薄膜中形成 fcc 相, 如图 3 所示, 其晶格常数约为 $a = 0.443 \text{ nm}$ 。选区电子衍射谱中衍射线宽化, 说明样品结晶仍不充分。

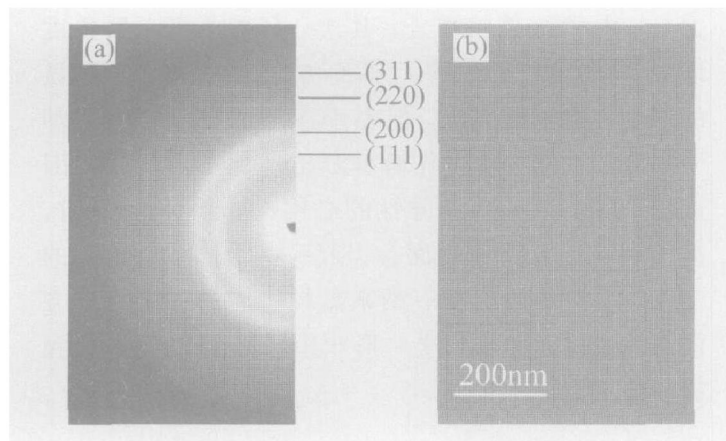


图 3 离子束垂直轰击时 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 薄膜透射电镜衍射谱(a)和明场像(b)

Fig. 3 TEM SAD pattern(a) and bright image(b) of $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ alloy films with perpendicular ion bombardment

图 4 所示分别为离子束入射角为 30° , 45° 和 75° 时沉积样品的透射电镜选区衍射花样。从图中可以看到, 随离子束入射角度继续增大后, 薄膜结

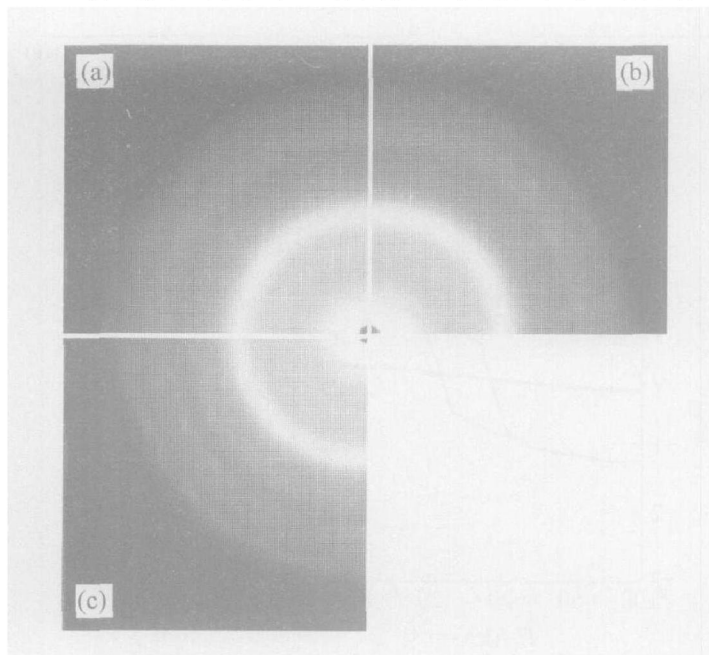


图 4 离子束入射角为 30° (a), 45° (b) 和 75° (c) 时沉积的 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 薄膜透射电镜衍射谱

Fig. 4 TEM SAD pattern of $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ with ion bombardment incidence angle of 30° (a), 45° (b) and 75° (c)

构发生了明显变化, 薄膜转变为 hcp 结构的 Co 基固溶体, 其晶格常数与没有离子束轰击时制备的 $\text{Co}_{80}\text{-Nb}_{20}$ 多层膜中 Co 的晶格常数相近。随着入射角度的增大, 衍射线由宽化弥散逐渐锐化, 表明材料中样品 hcp 固溶体结晶逐步完善。

2.2 斜离子束辅助沉积 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 薄膜的生长机制

由于实验中第一层沉积的为相对较厚的 Co 层, Co 层的生长过程和结构将对 Nb 原子的排列和薄膜最终结构产生影响。Co 具有两个同素异晶体, 在 420°C 以下为 hcp 结构的 αCo , 在 420°C 以上则为 fcc 结构的 βCo , 因此, 室温状态下 αCo 相对稳定。最近, Blaschko 等^[19] 发现了室温下存在的 βCo 。郝建民等^[20] 对此进行了研究, 发现冷却 βCo 时, 诱发向 αCo 转变的一个重要因素是材料内应力的变化。在本实验中, 当离子束入射角度为 0° 和 15° 时, 离子束轰击混合效应明显, 在热峰效应中产生的高温使得沉积的 Co 原子生成 βCo ; 同时, 在 IBAD 过程中, 由于离子束的轰击可能使得薄膜内应力降低^[21], 无法诱发 Co 的相变, 因此在弛豫过程中保持了 βCo 结构, 并且在随后的薄膜生长过程中与 Nb 原子混合最终形成 fcc 亚稳相。当离子束入射角度增大(或没有离子束轰击时)时, 离子束轰击混合效应减弱, 热峰效应所带来的局部升温降低, 导致在沉积时不利于形成 βCo 相; 并且由于薄膜内应力可能随离子轰击效应的减弱而增大, 在弛豫过程中会诱发 βCo 向 αCo 的转变, 随后沉积的 Nb 原子跟随热力学上更加稳定的 αCo 结构生长, 薄膜最终形成 hcp 固溶体。

2.3 离子束入射角度对 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 薄膜磁性的影响

图 5 所示为未经离子束辅助沉积的 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 多层膜样品的磁滞回线, 图中“ $m_{\parallel}$ ”表示平行于膜面方向的磁滞回线, “ $m_{\perp}$ ”表示垂直于膜面方向的磁滞回线, 下同。从图中可以看出样品具有典型的平面易磁化特征。

图 6 所示为经离子束轰击后, 采用不同入射角度沉积的 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 薄膜在垂直和平行膜面方向的磁滞回线。从图中可以看出, 所有薄膜亦均呈现平面易磁化特征, 但其矫顽力随离子束入射角度的变化而产生明显变化。当离子束入射角度为 75° 时, 矫顽力明显增大。图 7 所示为矫顽力随离子束入射角度的变化曲线。

由实验结果(图 6 和 7)可知, 当离子束入射角度小于 45° 时, $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 薄膜在垂直和平行膜面方

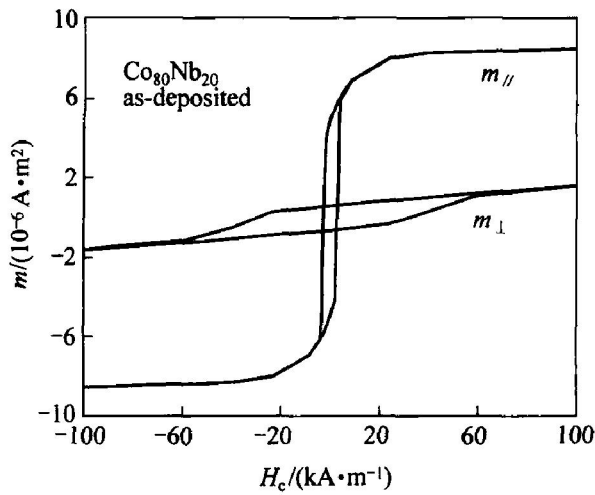


图 5 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 多层膜磁滞回线

Fig. 5 Magnetic hysteresis loops of $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ multilayers

向矫顽力的增减变化趋势一致。与生成 hcp 固溶体的薄膜相比,沿垂直和平行膜面方向的矫顽力在入射角度为 0° 和 15° 时有减小的趋势,这可能与薄膜此时生成的 fcc 亚稳相有关。杨国华等^[22]曾在 Co/Ag 系统中发现,当 Co 形成 fcc 亚稳相时,其 Co/Ag 多层膜矫顽力低于 Co 形成 hcp 结构时的矫顽力,与本文结果相吻合。其次,当离子束入射角度增大到 75° 时,薄膜平行膜面方向的矫顽力有明显的增加,达到最大值,但在垂直膜面方向矫顽力却下降到最小值。本文作者推测出现此现象的主要因素可能是薄膜磁各向异性的变化,即当 $\alpha = 75^\circ$ 时,离子束掠射在薄膜表面会引起一些沿离子束方向的沟槽,表明形成的 hcp 纳米晶粒将沿离子束入射方向(y 轴方向)拉长,这一形状上的变化将改变薄膜磁各向异性。

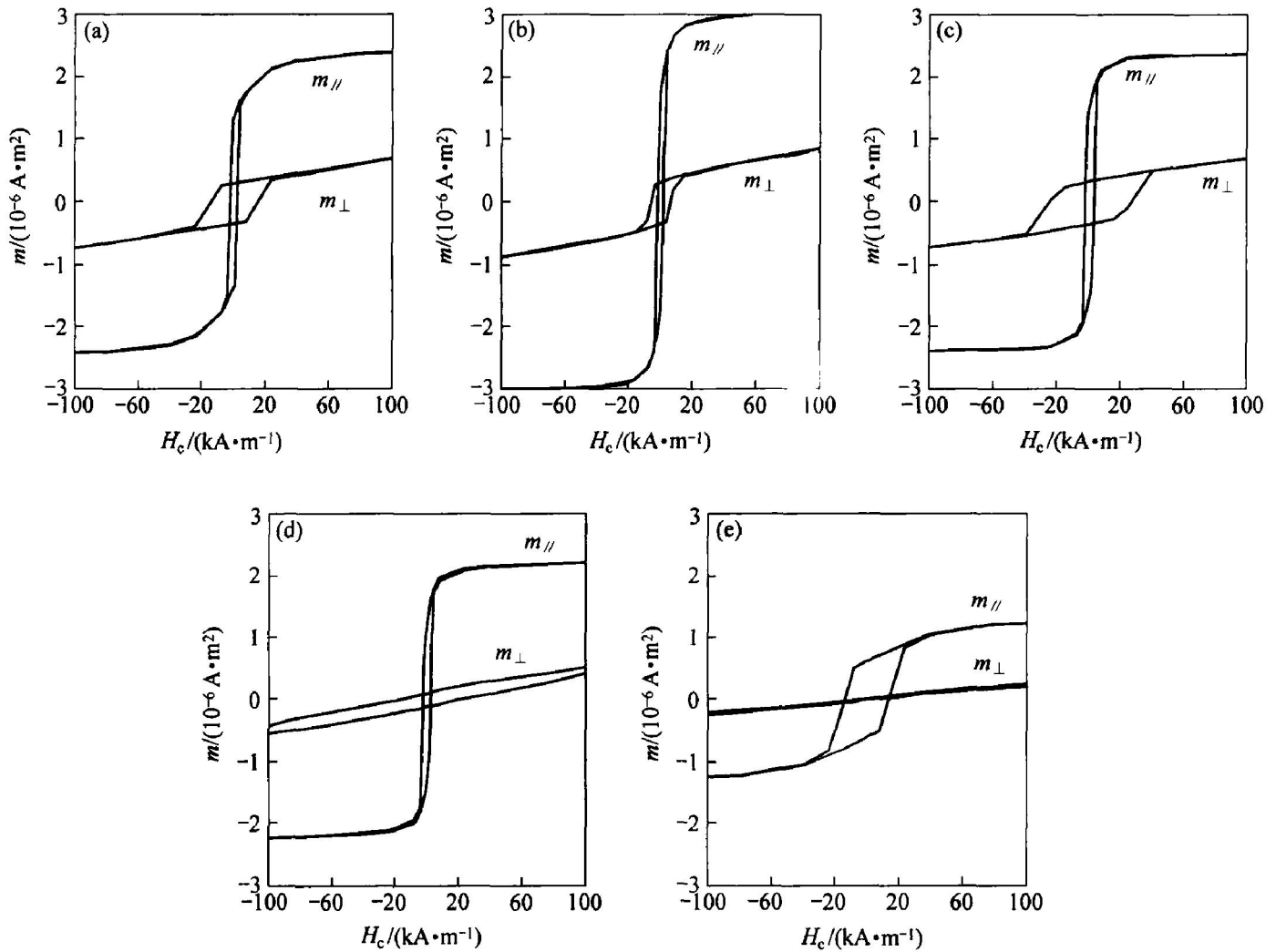


图 6 不同入射角时沉积的 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 薄膜磁滞回线

Fig. 6 Magnetic hysteresis loops of $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ at different incidence angles
(a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$; (d) $\alpha = 45^\circ$; (e) $\alpha = 75^\circ$

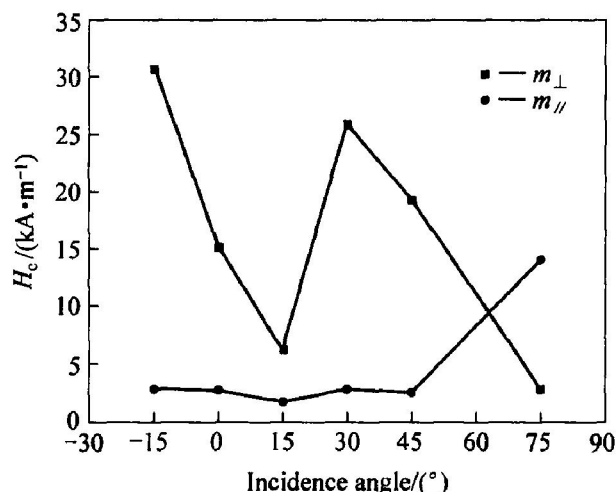


图 7 矫顽力与离子束入射角度之间的关系

Fig. 7 Relationship between coercive and incidence angle

("- 15°" indicating without ion bombardment)

3 结论

1) 采用不同入射角度的离子束辅助沉积技术, 分别成功地制备出具有面心立方和六方结构的 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ 合金薄膜。结果表明, 当离子束入射角度小于 30° 时, 薄膜呈现 fcc 结构, 当入射角度大于等于 30° 时, 热峰效应减弱、内应力增大, 使得 Co 原子倾向于形成 αCo 结构, 并与之后沉积的 Nb 原子混合形成 hcp 固溶体。

2) 所制样品均表面平面易磁化, 离子束入射角度为 0° 和 15° 时沉积的薄膜, 由于 fcc 亚稳相的形成, 其矫顽力相对较小; 当离子束入射角度增大到 75° 后, 薄膜在平行膜面方向矫顽力明显增大, 同时垂直膜面方向矫顽力减小, 其原因可能是薄膜生成的 hcp 纳米晶粒由于倾斜离子束轰击导致了其晶粒形状的变化, 使得形状各向异性出现。

REFERENCES

- [1] Setsuhara Y, Suzuki T, Makino Y, et al. Synthesis of (Ti, Al) N films by ion beam assisted deposition[J]. Nucl Instr and Meth, Phys Res B, 1995, 106(1-4): 120-125.
- [2] Britton D T, Härting M, Hempel M, et al. Defect characterization in amorphous diamond-like carbon coatings[J]. Applied Surface Science, 1999, 149(1-4): 130-134.
- [3] Chen K W, Yu Y H, Mu H C, et al. Preferentially oriented and amorphous Ti, TiN and TiYTn diffusion barrier for Cu prepared by ion beam assisted deposition (IBAD)[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 151(1): 434-439.
- [4] Zeng F, Zhao B, Miao W, et al. Microstructures of Nb-Ti alloy films prepared by ion beam assisted deposition[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 357(1-2): 365-368.
- [5] Wolf G K, Ensinger W. Ion bombardment during thin film deposition and its influence on mechanical and chemical surface properties[J]. Nucl Instr and Meth, Phys Res B, 1991, 59/60(1): 173-181.
- [6] Zeng F, Gao Y, Fan Y W, et al. Skew ion-bombardment-induced microstructure and magnetic anisotropy evolutions in the immiscible Co-Cu system during deposition process[J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42(11): 6869-6874.
- [7] Gu Y, Zeng F, Geng K W, et al. Incident angle effects on microstructure and magnetic properties of Fe-Nb thin films using IBAD[J]. Nucl Instrum Meth B, 2005, 227(3): 275-281.
- [8] Sonnenberg, Longo A S, Cima M J, et al. Preparation of biaxially aligned cubic zirconia films on pyrex glass substrates using ion-beam assisted deposition[J]. J Appl Phys, 1993, 74(2): 1027-1034.
- [9] Jiang B, Ren C, Zeng Z, et al. Preferred crystal orientation of hafnium films prepared by ion beam assisted deposition[J]. Nucl Instrum Meth B, 2004, 215(3-4): 413-418.
- [10] Ogata K, Andoh Y, Sakai S, et al. Crystalline orientation control for aluminum nitride films prepared by ion-beam-assisted technology[J]. Nucl Instr and Meth, Phys Res B, 1991, 59/60(1): 229-332.
- [11] Ma C H, Huang J H, Chen H. Texture evolution of transition-metal nitride thin films by ion beam assisted deposition[J]. Thin Solid Films, 2004, 446(2): 184-193.
- [12] Dobrev D. Ion-beam-induced texture formation in vacuum-condensed thin metal films[J]. Thin Solid Films, 1982, 92(1-2): 41-53.
- [13] Bradley R M, Harper J M E, Smith D A. Theory of thin film orientation by ion bombardment during deposition[J]. J Appl Phys, 1986, 60(12): 4160-4164.
- [14] Fujimori H, Kazama N S, Hirose K, et al. Magnetostriction of Co-base amorphous alloys and high frequency permeability in their sputtered thin films (invited)[J]. J Appl Phys, 1984, 55(6): 1769-1774.
- [15] Hayashi K, Hayakawa M, Ochiai Y, et al. Magnetic and other properties and sputtering behavior of Co

- base amorphous alloy films[J]. J Appl Phys, 1987, 61(8): 2983 - 2992.
- [16] de Boer FR, Boom R, Matterns WCM, et al. Coher-
sion in Metals: Transition Metal Alloy[M]. Amster-
dam: North-Holland Publishing Co, 1989.
- [17] Zhang Z J, Liu B X. Solid state phase transition in-
duced by ion irradiation in the Co-Nb system: experi-
ments and thermodynamics [J]. J Phys: Condens
Matter, 1994, 6(13): 2647 - 2658.
- [18] Zeng F, Pan F. Ion beam induced growth of amor-
phous alloy films in the Co-Nb system during ion
beam assisted deposition[J]. Journal of Alloys and
Compounds, 2002, 335(1-2): 181 - 187.
- [19] Blaschko O, Krexner G, Pleschitschnig J, et al.
Coherent modulated structure during the martensitic
hcp-fcc phase transition in Co and in a CoNi alloy[J].
Phys Rev Lett, 1988, 60(26): 2800 - 2803.
- [20] 郝建民, 王利杰, 刘寿荣, 等. Co 相变的 X 射线衍
射研究[J]. 金属学报, 1994, 30(1): B45 - B48.
HAO Jian-ming, WANG Li-jie, LIU Shou-rong, et
al. XRD studies on phase transformation of Co[J].
Acta Metallurgica Sinica Letter, 1994, 30(1): B45 -
B48.
- [21] Monteiro O R. Thin film synthesis by energetic con-
densation[J]. Annu Rev Mater Res, 2001, 31(1):
111 - 137.
- [22] 杨国华. 若干二元钴基金属多层膜的微结构与磁学
性能的研究[D]. 北京: 清华大学, 2004.
YANG Guo-hua. Microstructures and Magnetic
Properties of Some Co-based Binary Multilayered
Films[D]. Beijing: Tsinghua University, 2004.

(编辑 龙怀中)