



纵向磁场沉积态 $(\text{F}/\text{SiO}_2)_3/\text{Ag}/(\text{SiO}_2/\text{F})_3$ 多层复合结构膜的巨磁阻抗效应

陈卫平^{①②*}, 邵先亦^{①②}, 冯尚申^{①②}, 萧淑琴^③, 刘宜华^③

① 浙江台州学院物理与电子工程学院, 台州 318000;

② 浙江台州学院电子信息功能材料研究所, 台州 318000;

③ 山东大学物理学院, 济南 250100

* E-mail: cwp@tzc.edu.cn

收稿日期: 2009-03-03; 接受日期: 2009-08-02

浙江省科技计划重点项目(批准号: 2006C21085)和浙江省新苗人才计划项目(批准号: 2007R40G2170041)资助

摘要 采用射频溅射法分别在零磁场和 72 kA/m 的纵向静磁场下, 制备了结构为 $(\text{F}/\text{SiO}_2)_3/\text{Ag}/(\text{SiO}_2/\text{F})_3$ ($\text{F}=\text{Fe}_{71.5}\text{Cu}_1\text{Cr}_{2.5}\text{V}_4\text{Si}_{12}\text{B}_9$) 的多层复合膜. 研究了沉积态样品的软磁特性和巨磁阻抗(GMI)效应. 结果表明, 在无磁场沉积态样品中未探测到 GMI 效应. 在沉积过程中加纵向磁场明显优化了材料的软磁性能, 从而获得显著的 GMI 效应. 在 6.81 MHz 的频率下, 最大纵向和横向 GMI 比分别高达 45% 和 44%. 同时还分析了磁阻抗比、磁电阻比、磁电抗比和有效磁导率比随频率变化的行为, 发现磁场沉积态样品的纵向和横向 GMI 效应随频率变化的频谱曲线几乎重合. 阻抗在低频下主要是巨磁电感效应. 当频率 $f > 9$ MHz 时, 磁电抗比变为负值, 即电抗的性质从电感性变成了电容性.

关键词

铁基软磁合金
沉积态多层膜
巨磁阻抗效应
有效磁导率
各向异性

巨磁阻抗(GMI)效应是 1992 年 Mohri 等人^[1]最早报道发现的一种新的电磁效应, 指材料的交流阻抗随着外加直流磁场的改变而发生敏感变化的现象. 由于利用这种效应开发的各种高性能磁敏传感器和高密度磁记录头等磁性元件在智能检测、生物分子探测、自动控制等技术领域有着广阔的应用前景, 一直受到各国学者的关注^[2~4]. GMI 效应主要与趋肤效应和磁导率随磁场的变化有关^[2]. 近年来, 人们对 GMI 效应的研究, 从单一软磁合金材料, 如细丝、薄带、薄膜, 进一步扩展到由磁性和非磁性材料组成的复合结构体系, 如复合结构丝^[5,6]、三明治带^[7,8]和多层膜^[9~11]. 考虑到细丝和薄带在传感器安装中都需要焊接与拉直, 这就制约了它们在微型磁传感器领域的广泛应

用. 然而利用薄膜材料不仅可避免上述缺点, 而且还可以实现磁性器件的微型化、集成化、薄膜化和批量生产. 此外, 对制备态软磁合金薄膜, 通常需要进行适当的退火处理, 以消除内应力来获得良好的软磁性能和 GMI 效应, 但退火处理后的薄膜会变脆, 这极不利于实际应用, 尤其给微机电系统(MEMS)工艺集成带来很大的困难. 因此, 研制具有显著 GMI 效应的制备态薄膜显得非常有意义. 研究表明, 在单层膜中出现大的 GMI 效应需要较高的频率, 这限制了单层膜在较低频率下的应用, 而多层膜则克服了这一缺点, 在较低的频率范围就能获得远高于相同条件下单层膜的 GMI 效应^[9]. 因此, 高灵敏度的 GMI 制备态多层膜在传感器领域有着更大的潜在应用.

引用格式: Chen W P, Shao X Y, Feng S S, et al. Giant magnetoimpedance effect of multilayered structure $(\text{F}/\text{SiO}_2)_3/\text{Ag}/(\text{SiO}_2/\text{F})_3$ films deposited in a longitudinal magnetic field. Sci China Tech Sci, 2010, 53: 287–292, doi: 10.1007/s11431-009-0370-3

早期开发的 FeCuNbSiB 合金具有优异的软磁性能, 但 Nb 的价格较高. 为了降低成本, 以廉价的 Cr 和 V 代替 Nb 开发的新型软磁合金 FeCuCrVSiB 材料^[12], 保持了优异的软磁性能和具有更好的性价比, 是研究 GMI 效应的优良材料. 本课题组已经报道了制备态 FeZrBCu 单层膜和 FeCuNbSiB/Cu/FeCuNbSiB 三层膜较大的 GMI 效应^[9,13]. 本文进一步研究了在外加纵向静磁场下, 采用射频溅射法制备的(F/SiO₂)₃/Ag/(SiO₂/F)₃(F=Fe_{71.5}Cu₁Cr_{2.5}V₄Si₁₂B₉)沉积态多层复合结构膜的 GMI 效应.

1 实验方法

样品利用射频溅射法制备. 溅射用的三个靶的成分分别为 Fe_{71.5}Cu₁Cr_{2.5}V₄Si₁₂B₉ (FeCuCrVSiB)合金, SiO₂ 和 Ag. 溅射样品室的本底真空度为 5×10^{-4} Pa, 溅射期间通入纯度为 99.999% 的高纯 Ar 气, 控制 Ar 气压稳定在 1.3 Pa. 衬底为 0.5 mm 厚的(100)Si 片, 衬底与靶相距 4 cm, 均采用水冷. 溅射功率为 240 W, 在溅射过程中, 分别沿样品长边方向(纵向)施加约 72 kA/m 静磁场和不加磁场. FeCuCrVSiB, SiO₂ 和 Ag 的溅射速率分别为 0.20 nm/s, 0.04 nm/s 和 0.37 nm/s. 多层膜的结构为(F/SiO₂)₃/Ag/(SiO₂/F)₃, 其中 F 代表 FeCuCrVSiB 铁磁层. F 层和 SiO₂ 绝缘层的厚度分别为 1 μ m 和 0.04 μ m, 它们长均为 10 mm, 宽为 3 mm. Ag 层的厚度为 2 μ m, 长 15 mm, 宽 0.3 mm, 在 Ag 的两端引出电极. 样品中每一层的形状由掩膜板决定. 样品的结构和软磁特性分别用 X 射线衍射仪(XRD)和振动样品磁强计(VSM)测量. 样品的阻抗和磁导率用 HP4192A 阻抗分析仪测量. 测量阻抗时, 交变电流沿着样品的长方向, 幅值稳定在 10 mA, 频率变化范围为 100 kHz~13 MHz. 外加直流磁场由一对直径为 30 cm 的 Helmholtz 线圈提供, 磁场的变化范围是 -6 kA/m~6 kA/m. 直流磁场均在膜面内分别与电流方向平行或垂直(简称纵向场 H_L 和横向场 H_T), 相应的磁阻抗效应称为纵向磁阻抗效应(LMI)和横向磁阻抗效应(TMI). 为减少地磁场的影响, Helmholtz 线圈放置的方向是使其产生的磁场与地磁场垂直. 所有的测量都在室温下完成.

2 结果与讨论

XRD 测量结果表明, 沉积态 FeCuCrVSiB 薄膜

为非晶相结构. 图 1 中给出的 a 和 b 曲线分别是加磁场和不加磁场沉积态样品的磁滞回线. 从图 1 中可以看出, 加磁场沉积态样品的矫顽力和剩磁都很小, 软磁性能明显优于无磁场沉积态样品, 其矫顽力为 64 A/m, 远小于无磁场沉积态样品的矫顽力 510 A/m, 这表明在制备过程中加纵向静磁场可以有效地改善材料的软磁性能. 无磁场沉积态样品的软磁性能较差, 这是由于沉积过程中应力积聚通过磁弹性能而形成垂直于膜面的柱状畴结构, 以致出现垂直各向异性^[11]. 在沉积薄膜过程中外加纵向磁场, 由于外加磁场可能会诱导原子磁矩在平行于膜面内有序分布, 并有利于形成纵向畴结构, 从而导致垂直于膜面的各向异性的消失, 提高了平行膜面方向的磁导率^[10]. 阻抗测量表明, 无磁场沉积态样品由于其软磁性能较差而基本上没有探测到 GMI 效应, 在磁场沉积态样品中可观测到显著的 GMI 效应. 下面着重讨论磁场沉积态多层膜样品的 GMI 变化行为.

图 2(a)和(b)分别给出磁场沉积态样品, 在不同频率下巨磁阻抗比 $\Delta Z/Z=(Z_H-Z_m)/Z_m$ 随外加纵向和横向直流磁场(分别用 H_L 和 H_T 表示)的变化关系, 其中 Z_H 和 Z_m 分别表示样品在任意磁场 H 和最大磁场 $H_m=6$ kA/m 时的阻抗. 从图 2 可以看出, 在低于 13 MHz 的频率下, 纵向和横向巨磁阻抗比均随磁场的增大而单调下降, 当频率升高到 13 MHz 时, 纵向和横向磁阻抗比曲线都在 ± 0.4 kA/m 的磁场处呈现出双峰现象, 这是样品受磁各向异性的横向分量和纵向分量影响的

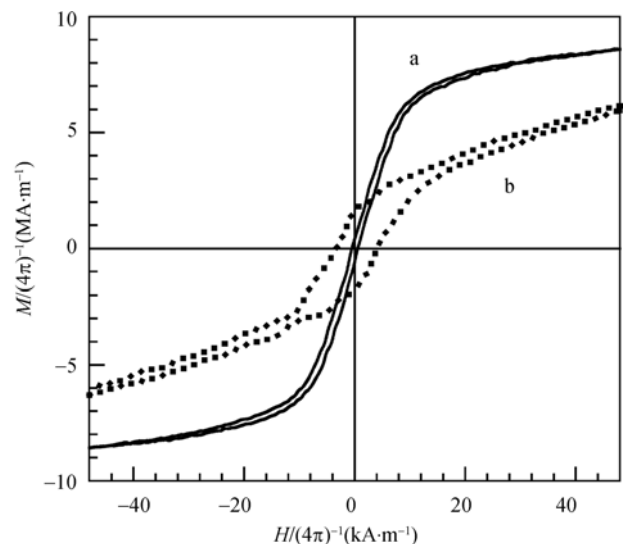


图 1 磁场沉积态和无磁场沉积态样品的磁滞回线

结果, 表明样品中存在的磁各向异性场 H_k 与样品的长方向有一夹角, 磁各向异性场的横向分量和纵向分量的大小均为 0.4 kA/m, 该各向异性主要是由样品制备过程中磁场感应各向异性, 应力各向异性和形状各向异性所致. 图 2 表明, 磁阻抗比双峰的出现与驱动电流的频率有关. 低频下样品的磁化过程主要由畴壁位移决定, 此时有效磁导率随外加直流磁场的增大而单调下降, 所以低频下 GMI 比随外加磁场单调下降而不会出现双峰. 随着频率升高, 畴壁位移受涡流阻尼, 磁化过程主要由磁矩转动起决定作用, 此时当外加磁场等于各向异性场分量时, 样品的有效磁导率达到最大值, 因而形成 GMI 比的双峰现象.

图 2 的结果显示出, 磁场沉积态多层膜样品具有很强 GMI 效应, 在 6.81 MHz 的频率下, 最大纵向和横向 GMI 比分别高达 45% 和 44%. 这些结果远高于磁性层总厚度、长度和宽度均相同的三层膜, 如 Xiao 等人^[9]在 FeCuNbSiB/Cu/FeCuNbSiB 沉积态三层膜中获得最大纵向和横向 GMI 比分别为 11% 和 32%, 袁慧敏等人^[14]在 FeZrBNi/Ag/FeZrBNi 沉积态三层膜中获得的纵向和横向 GMI 比分别为 18% 和 31%, 且多层膜的 GMI 比达到饱和的磁场也明显低于 Xiao 和袁慧敏等人^[9,14]报道的结果. 对于三层膜的巨磁阻抗效应, 根据 Hika 等人^[15]的理论分析, 当 $d_c\sigma_c \gg d_m\sigma_m$ 时, 求解 Maxwell 方程组可得阻抗表达式为

$$\begin{cases} Z = R_c - j\omega(d_m/2b)\ell\mu_{ef}, \\ R_c = (\ell/2)bd_c\sigma_c, \end{cases} \quad (1)$$

式中 d_c 和 d_m 分别为导体层的半厚度和每一磁性层的厚度, σ_c 和 σ_m 分别为导体层和磁性层的电导率, μ_{ef} 为磁性层的有效磁导率, ω 为电流角频率, b 和 ℓ 分别为

磁性层的宽度和长度. (1) 式表明 Z 与磁性层的横向磁导率 μ_{ef} 成线性关系, 对于单层膜, 当趋肤效应起作用时 $Z \propto (\mu_{ef})^{1/2}$, 即阻抗与 μ_{ef} 的平方根成正比. 由此可见三层膜的 GMI 效应较单层膜显著. 多层膜与三层膜在结构上具有相似性, 中间导体层为电流的主要通路, 导体层的高电导率, 大大降低了交流电流的阻力; 外部包覆的磁性层为交流电流产生的磁场提供了理想的闭合磁路, 从而提高了磁性层的磁导率. 在三层膜的基础上插入 SiO₂ 绝缘层构成的多层膜结构中, SiO₂ 绝缘层既可以防止导体层和磁性层间的原子扩散, 起到提高导体层电导率的作用, 又不会影响交流磁场通过绝缘层^[10], 但可以减小磁性层的涡流损耗, 起到提高有效磁导率的作用. 因此多层膜比三层膜具有更高的 GMI 效应. 多层膜 GMI 比的饱和场降低的原因主要归于制备过程中外加磁场优化了样品的软磁性能和 SiO₂ 层的加入减小了涡流损耗这两个因素. 比较图 2(a) 和 (b) 还可以发现, 样品的横向 GMI 比的饱和磁场明显低于纵向. 这可能是由于在多层膜中外部磁性层形成闭合磁路, 减小了磁通量泄漏和膜边缘的杂散场, 使这种情况下横向退磁场的影响变得很弱, 相比之下, 纵向退磁场的影响比横向的大, 所以多层膜横向 GMI 比的饱和场要比纵向的小.

图 3 给出了样品的纵向和横向 GMI 比随频率的变化关系. 这里的 GMI 比定义为 $\Delta Z/Z_m = (Z_0 - Z_m)/Z_m$, 其中 Z_0 和 Z_m 分别表示外加直流磁场为零和最大磁场 $H_m = 6$ kA/m 时样品的阻抗. 图 3 显示出, 样品的纵向和横向 GMI 比的两条频谱曲线几乎是重叠的. GMI 效应的这一频谱特征与通常制备态或退火态三层膜的横向 GMI 比远大于纵向 GMI 比不同^[9,14]. 这可能

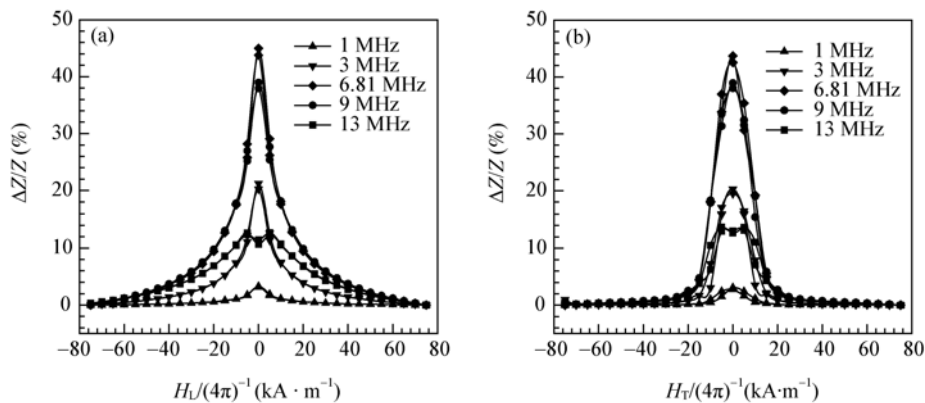


图 2 在不同频率下样品纵向和横向 GMI 比随外加磁场的变化关系

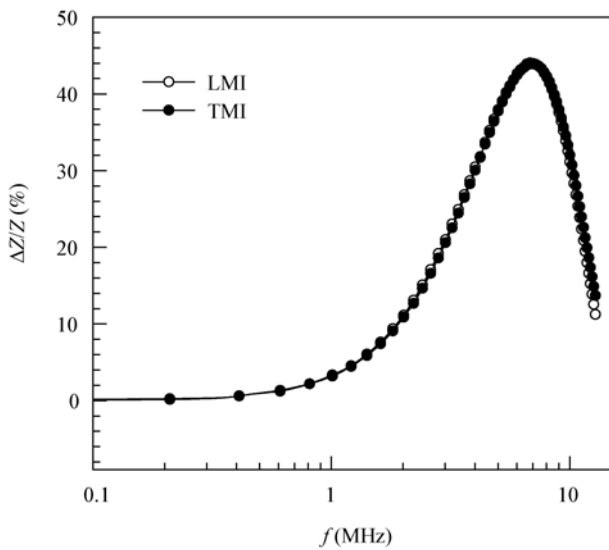


图3 样品的纵向和横向磁阻抗比 $\Delta Z/Z_m$ 随频率的变化关系

是由于制备过程中加纵向磁场有利于在平行于样品平面内形成有序化磁畴结构,使磁畴的磁矩沿样品纵向占优势,此时磁场感生各向异性便有助于提高纵向 GMI 效应,因而在整个测量频率范围内纵向 GMI 比与横向 GMI 比几乎相等.从图 3 可以看到阻抗频谱曲线存在着一个开始出现 GMI 效应的临界频率 $f_0=600$ kHz 和 GMI 比达到最大值的特征频率 $f_m=6.8$ MHz.当 $f>f_0$ 时,样品的 GMI 比随着频率的增大而快速增大,这是由于趋肤效应增强的结果.之后随着频率的继续增大, GMI 比达到最大值,然后快速下降, GMI 比的快速下降是由于此时有效磁导率的下降对阻抗的影响超过了趋肤效应对阻抗的影响.之所以会出现特征频率,是由于随频率的升高趋肤效应增强,有利于 GMI 效应.但是,因频率的升高,涡流引起有效磁导率下降,使有效磁导率在外磁场影响下的变化率变小,从而不利于 GMI 效应,这两种矛盾的因素相对抗的结果就导致出现特征频率.多层膜有如此低的临界频率和特征频率,这在厚度只有几个 μm 的单层膜中是很难实现的,这充分显示了多层复合结构膜的应用优势,它可使应用 GMI 效应的外围电路简化,高频噪声降低,并有利于扩大 GMI 效应的应用范围.

样品的交流阻抗 $Z=R+jX$ 的变化与电阻 R 和电抗 X 的变化密切相关.为了进一步分析多层复合结构膜 GMI 效应的变化特性,图 4 给出了样品在纵向和横向磁场下,磁电阻比(GMR) $\Delta R/R_m=(R_0-R_m)/R_m$ (图 4 中

分别用 LMR 和 TMR 表示)和磁电抗比(GMX) $\Delta X/X_m=(X_0-X_m)/X_m$ (图中分别用 LMX 和 TMX 表示)随频率的变化关系,其中 R_0 , X_0 和 R_m , X_m 分别为零磁场和最大磁场 $H_m=6$ kA/m 下样品的电阻和电抗.图 4 显示出的结果,表明样品的 LMR 和 TMR 两条频谱曲线也几乎是重合的; LMX 和 TMX 随频率的变化有相同规律,在 100 kHz~3 MHz 范围内 LMX 稍大于 TMX,频率高于 3 MHz 时 LMX 和 TMX 趋于重合.结合图 3 和 4 可以看到,在较低频率下,由于趋肤效应未起作用,因此主要源于趋肤效应的磁电阻比很小,几乎接近于零.由于低频下样品的电阻 R 远大于电抗 X ,此时样品的 GMI 效应受控于电阻变化 $\Delta R/R_m$,所以 $\Delta Z/Z_m$ 也很小.然而,主要源于有效磁导率变化的磁电抗比 $\Delta X/X_m$ 在低频下则非常大,高达 105%,这常被称为低频下的巨磁电感应^[1].随着频率的增大,磁电阻比先增大,达到峰值后开始下降, GMR 的变化曲线与 GMI 比有相似的变化趋势,而磁电抗比随频率的升高则呈单调下降趋势.在一定频率 f^* 下 GMR 与 GMX 曲线相交于一点.在 $f>f_0$ 的较高频率下, R 与 X 可以比拟或相接近, R 和 X 的变化对 Z 的变化都有贡献,以致 GMI 比随频率的上升而快速增大,在 f^* 附近达到峰值.之后随着频率的继续上升,虽然 $\Delta R/R_m$ 继续增大达到最大值后减小,但 $\Delta X/X_m$ 下降快速,由于 GMI 效应是 GMR 和 GMX 的综合效应,因而导致高频($f>f^*$)下 GMI 比的下降.从图 4 还可以发现,当驱

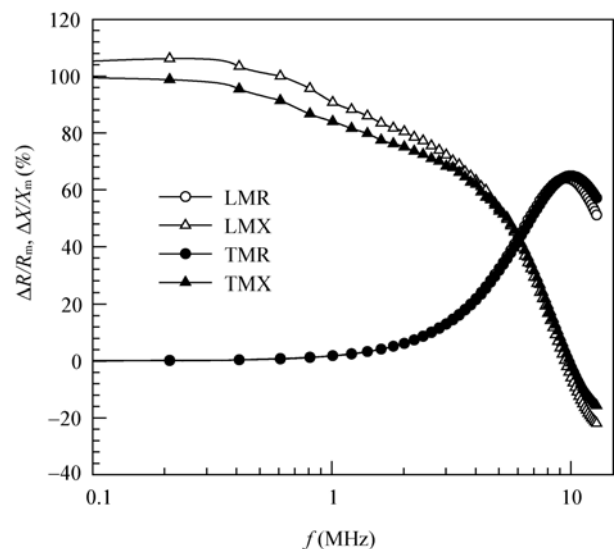


图4 样品的纵向和横向磁电阻比 $\Delta R/R_m$ 和磁电抗比 $\Delta X/X_m$ 随频率的变化关系

动电流频率 $f > 9$ MHz 时, $\Delta X/X_m$ 从正变为负值, 这表明样品的电抗性质由电感性变成了电容性. 这一特殊现象产生的原因可能是由于样品的多层结构和 SiO₂ 绝缘层的存在, 因而具有较大的电容值所导致的结果.

图 5 示出在纵向和横向磁场下样品的有效磁导率比(PR)随频率的变化关系. 这里 PR 定义为 $\Delta\mu/\mu_m = (\mu_0 - \mu_m)/\mu_m$, 其中 μ_0 和 μ_m 分别为零磁场和最大磁场 $H_m=6$ kA/m 下的有效磁导率(图中用 LPR 和 TPR 分别表示纵向和横向磁场下的有效磁导率比). 由图 5 可见,

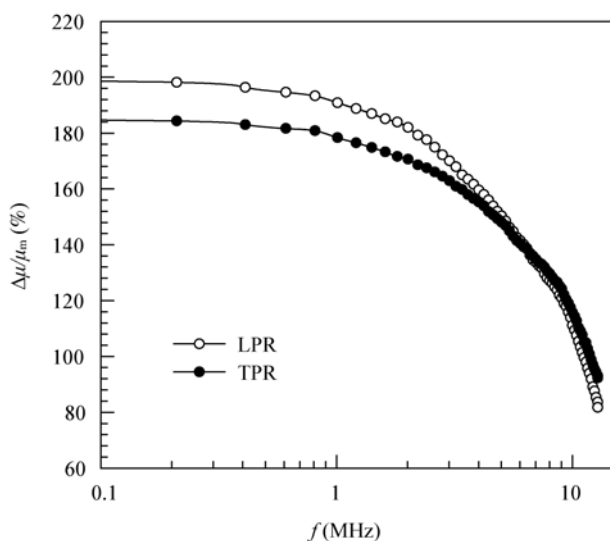


图 5 纵向和横向磁场下样品的有效磁导率比 $\Delta\mu/\mu_m$ 随频率的变化关系

LPR 和 TPR 随频率变化的规律相类似. 在 100 kHz~1 MHz 的频率范围, 样品的 PR 下降缓慢, 在此低频段, 材料的涡流损耗较小, 当频率大于 1 MHz 时, 材料的涡流损耗随频率的上升而增大, 以致样品的 PR 随频率的升高而显著下降. 比较图 4 和图 5 可以发现, LPR 和 TPR 都随频率上升而单调下降的变化规律与图 4 中 LMX 和 TMX 的变化规律相一致, 大的有效磁导率比可以获得大的磁电抗比. 这说明磁电抗比 $\Delta X/X_m$ 与有效磁导率的变化率 $\Delta\mu/\mu_m$ 紧密相关.

3 结论

利用射频溅射过程中外加 72 kA/m 的纵向静磁场可明显优化 (F/SiO₂)₃/Ag/(SiO₂/F)₃ ($F=Fe_{71.5}Cu_1Cr_{2.5}V_4Si_{12}B_9$) 多层复合结构膜的软磁性能, 材料的矫顽力从 510 A/m 下降到 64 A/m, 并观测到显著的 GMI 效应. 在 6.81 MHz 的频率下, 获得的最大纵向和横向 GMI 比分别为 45% 和 44%. 这些结果远高于磁性层总厚度、长度和宽度均相同的三层膜. 发现加纵向磁场制备多层膜更有利于提高其纵向 GMI 效应, 以致纵向和横向 GMI 比随频率变化的频谱曲线几乎相重合; 在 100 kHz~13 MHz 的测量频率范围, 磁电抗比随频率升高而单调下降的规律与有效磁导率比随频率变化的规律相类似, 低频下主要是巨磁电感效应, 驱动电流频率大于 9 MHz 时, 磁电抗比由正值变为负值, 这表明多层复合结构膜的电抗性质由电感性变成了电容性.

参考文献

- Mohri K, Kohzawa T, Kawashima K, et al. Magneto-inductive effect in amorphous wires. *IEEE Trans Magn*, 1992, 28: 3150—3152
- Panina L V, Makhnovskiy D P, Mohri K. Magnetoimpedance in amorphous wires and multifunctional applications: From sensors to tunable artificial microwave materials. *J Magn Magn Mater*, 2004, 272-276: 1452—1459
- Chiriac H, Tibu M, Moga A E, et al. Magnetic GMI sensor for detection of biomolecules. *J Magn Magn Mater*, 2005, 293: 671—676
- Kuźmiński M, Nesteruk K, Lachowicz H K. Magnetic field meter based on giant magnetoimpedance effect. *Sens Actuators A*, 2008, 141: 68—75
- Zhukova V, Ipatov M, Gonzalez J, et al. Studies of magnetic properties and giant magnetoimpedance effect in ultrathin magnetically soft amorphous microwires. *J Appl Phys*, 2008, 103: 07E714-1—07E714-3
- Cheng J K, Pan H L, Yuan W Z, et al. High-frequency giant magneto-reactance effect in a composite wire LC-resonator. *Chinese Sci Bull*, 2008, 53: 1128—1132
- Amalou F, Gijs M A M. Giant magnetoimpedance of amorphous ribbon/Cu/amorphous ribbon trilayer microstructures. *J Appl Phys*, 2004, 95: 1364—1371
- Kaviraj B, Alves F. Giant magneto-impedance in stress-annealed finemet/copper/finemet-based trilayer structures. *Physica B*, 2008, 403: 1937—1941
- Xiao S Q, Liu Y H, Dai Y Y, et al. Giant magnetoimpedance and domain structure in FeCuNbSiB films and sandwiched films. *Phys Rev B*, 2000, 61: 5734—5739
- Li X D, Yuan W Z, Zhao Z J, et al. The GMI effect in nanocrystalline FeCuNbSiB multilayered films with a SiO₂ outer layer. *J Phys D: Appl Phys*, 2005, 38: 1351—1354
- Corrêa M A, Viegas A D C, da Silva RB, et al. Magnetoimpedance of single and multilayered FeCuNbSiB films in frequencies up to 1.8 GHz. *J Appl Phys*, 2007, 101: 043905-1—043905-6
- 张延忠. 新型纳米晶 Fe_{70.5}(CuCrV)_{9.5}Si₁₂B₈ 软磁合金. *科学通报*, 1993, 38(23): 2202—2204
- 陈卫平, 萧淑琴, 王文静, 等. FeZrBCu 射频溅射薄膜磁导率和巨磁阻抗效应的研究. *真空科学与技术学报*, 2007, 27(4): 273—277
- 袁慧敏, 姜山, 王文静, 等. 制备态 FeZrBNi/Ag/FeZrBNi 三层膜的巨磁阻抗效应. *金属学报*, 2006, 42(9): 971—973
- Hika K, Parina L V, Mohri K. Magneto-impedance in sandwich film for magnetic sensor heads. *IEEE Trans Magn*, 1996, 32(5): 4594—4596