

Ga⁺离子辐照对 CoFe 铁磁膜结构和磁性的影响

周广宏^{1,3}, 王寅岗¹, 祁先进¹, 黄一中²

(1. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

(2. Oxford University, Oxford OX1 3PH, UK)

(3. 淮阴工学院, 江苏 淮安 223003)

摘要: 利用磁控溅射法制备 Substrate/Seed Ta (5 nm)/Co₇₅Fe₂₅(5 nm)/Cap Ta(8 nm)铁磁膜, 通过透射电镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)和 X 射线衍射(XRD)等分析测试手段, 研究 Ga⁺离子辐照对 CoFe 磁性薄膜的矫顽力及薄膜的组织、结构的影响, 利用 SRIM2003 软件模拟分析离子辐照后 Ga、Ta 等元素在 CoFe 薄膜中的深度分布情况。研究结果表明: 采用低剂量(<1×10¹³ ion·cm⁻²)的 Ga⁺离子辐照对薄膜的矫顽力和磁性薄膜的组织、结构影响不大; 随着辐照剂量的逐渐增大, 磁性薄膜的矫顽力减小, 晶粒变大, <111>方向的织构明显减弱; 当辐照剂量>1×10¹⁵ ion·cm⁻²时, 注入到 CoFe 薄膜中的 Ta、Ga 原子及 Ga⁺离子在与原子碰撞过程中形成空位、间隙原子等多种晶体缺陷, 促进晶体向非晶体的转变。

关键词: CoFe 薄膜; 聚焦离子束; Ga⁺离子辐照; 磁性

中图分类号: TG111; O484.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1264-05

1975 年, 法国学者 Julliere 利用金属掩模法制备出 Fe/Ge/Co 结构的磁性隧道结, 此后的 20 多年, 人们一直致力于金属掩模法制备各种磁性电子器件^[1]。目前用于制备基于磁性纳米薄膜/多层膜的微米、亚微米和纳米磁电子传感器芯片的方法主要有光刻、电子束微影技术、离子束刻蚀及化学反应刻蚀等^[2-5]。聚焦离子束(focused ion beam, FIB)技术是近年来迅速发展起来的一种将微分析与微细加工相结合的新技术, 它具有束斑小、束流密度大、使用灵活等优点, 在材料改性、微细加工、半导体器件制作与失效分析等方面得到广泛应用^[6-8]。随着微细加工向亚微米和纳米方向的发展, 通过对材料进行微区离子注入, 不仅无需制作传统注入工艺采用的掩模板, 而且注入区域的大小、形状以及注入剂量都可以进行精确控制^[9]。本实验利用 FIB 直接对 CoFe 铁磁膜表面进行多种剂量的 Ga⁺离子辐照, 并利用专业软件 SRIM2003 模拟表征 Ga⁺在磁性薄膜中的浓度梯度分布, 研究辐照前后铁磁膜的组织、结构和磁性的变化情况。

1 实验

利用超高真空磁控溅射设备(日本真空 MPS-4000-HC2)在经过常规清洗 1 mm 厚的表面热氧化单晶硅衬底上和 50 nm 厚的 Si₃Ni₄TEM 窗口上依次沉积厚度为 5 nm 的下部缓冲层 Ta, 厚度为 5 nm 的 Co₇₅Fe₂₅ 铁磁层和厚度为 8 nm 的保护层 Ta。上述磁性薄膜的生长条件: 本底真空高于 5×10⁻⁷Pa, 溅射用高纯度氩气气压为 7×10⁻²Pa, 溅射功率为 120 W, 生长速率控制在 0.03~0.12 nm/s, 在沉积时, 在平行于膜面方向施加 7.96 kA/m 平面诱导磁场。

辐照实验使用的是 FEI 公司的 FIB200XP 聚焦离子束工作站, 能量为 30 keV, 离子束流大小为 1000 pA, 注入倾角为 0°, 注入剂量从 1×10¹³ 至 1×10¹⁵ ion·cm⁻²。单位面积辐照剂量可由公式 $n=I \times t/S$ 计算给出, 式中: I 是 FIB 的离子束流大小(pA), t 是离子辐照时间(s), S 代表辐照区域的面积(μm²), 通过改变辐照时间以控制辐照剂量。

磁性薄膜的微观组织采用 FEI 公司的 Tecnai 20 型透射电镜(TEM)进行观察。薄膜的织构分析采用 D8-Advance 型的 X 射线衍射(XRD)仪。磁滞回线采用 HH10 型振动样品磁强计(VSM)进行测量。

收到初稿日期: 2008-06-13; 收到修改稿日期: 2009-02-11

基金项目: 国家自然科学基金(50671048)

作者简介: 周广宏, 男, 1970 年生, 博士研究生, 副教授, 淮阴工学院, 江苏 淮安 223003, 电话: 0517-86164801,

E-mail: hyzgh@yahoo.com.cn

2 结果与讨论

2.1 Ga⁺辐照对 CoFe 铁磁膜显微组织的影响

图 1 分别给出了 CoFe 铁磁膜及经 1×10^{13} 和 $1 \times 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ 不同剂量 Ga⁺辐照后的显微组织。当辐照剂量小于 $1 \times 10^{13} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 磁性薄膜材料在结构上没有发生明显的变化。但随着剂量的增大, 磁性薄膜材料的晶粒尺寸明显增大且晶界变得不明显。晶粒大小可通过 TEM 进行观察和统计分析, 具体方法见

文献[10], 结果见表 1 所示。

研究表明^[11], 尽管薄膜材料在辐照条件下的晶粒长大是极其复杂的, 但仍然可以将其归结为等轴晶长大。其动力学方程可以描述为: $D^3 - D_0^3 = k \cdot t \cdot \exp(-Q/RT)$; 式中, D_0 为初始晶粒尺寸(μm); D 为在温度 $T(\text{K})$ 时经过 $t(\text{s})$ 后的晶粒尺寸(μm); k 为温度常数(取 $3.06 \times 10^7 \mu\text{m}^3/\text{s}$); Q 为晶粒长大的结合能(取 $3.64 \times 10^5 \text{ J/mol}$); R 为气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

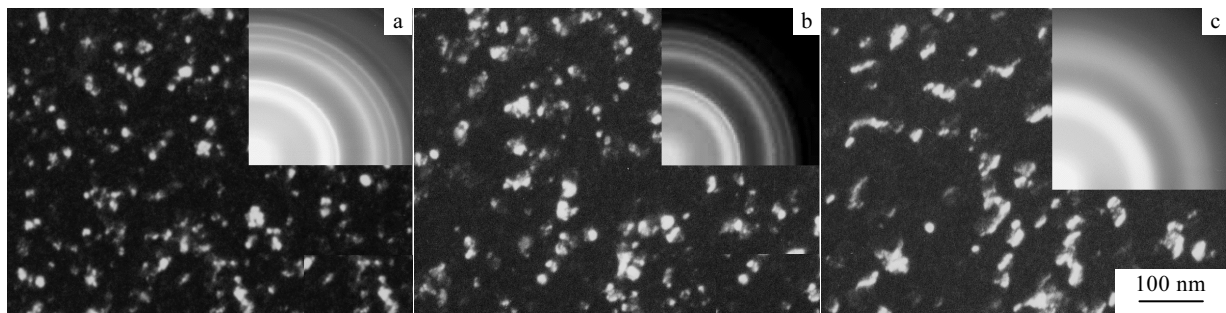


图 1 CoFe 铁磁膜经不同剂量 Ga⁺辐照后的 TEM 照片(暗场)及其电子衍射花样

Fig.1 Dark field images and SAED patterns of CoFe ferromagnetic film irradiated with different Ga⁺ ion dose: (a) $0 \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$; (b) $1 \times 10^{13} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$; and (c) $1 \times 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$

从宏观上来看, 虽然这种 Ga⁺离子的温度不高, 但其内部电子却处于高能状态, 具有较高的化学活性, Ga⁺离子的注入促进了原子间的聚集长大; 另外从能量的角度看, 当 Ga⁺离子从薄膜的表面注入到 CoFe 铁磁膜时, Ga⁺离子通过不断地碰撞将其动能传给 Co 原子和 Fe 原子, 为晶粒的长大提供能量。

2.2 Ga⁺辐照对 CoFe 铁磁膜晶体结构的影响

图 1 还分别给出了 CoFe 铁磁膜及经 1×10^{13} , $1 \times 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ 不同剂量 Ga⁺辐照后的电子衍射花样。从图 1a 中明显可以看出, 薄膜的衍射花样呈多晶特征, 即衍射花样由位于中心的散射斑和外圈的衍射环组成。其中心区域的散射斑来自于非晶态的 Si₃N₄ 窗口, 而周围的衍射环则为 Ta(来自于种子层和保护层)和 CoFe 的衍射花样; 当薄膜接受 $1 \times 10^{13} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ 剂量的 Ga⁺辐照后, 其衍射环仍保持完整(图 1b), 只是强度有所减弱; 而图 1c 中的花样呈非晶态特征, 即中心为散射斑, 周围的衍射花样明显变弱, CoFe 的典型衍射特征环消失。

大剂量的 Ga⁺离子辐照过程中, 一方面, Ga⁺离子进入薄膜后改变薄膜材料的性质, 另一方面, Ga⁺离子与薄膜内的 Co 原子和 Fe 原子发生碰撞。在碰撞的过程中, Ga⁺离子将部分能量传递给薄膜试样内

的原子, 并把能量淀积在磁性薄膜内, 这些能量可使薄膜材料内的原子发生位移。假如这些位移的原子从 Ga⁺离子上获得的能量超过 Co 原子或 Fe 原子的位移能 E_d , 则可以进一步与其他的原子发生反冲碰撞, 引起更多的原子位移, 在离子轨迹周围产生无序区, 造成晶格损伤。另外, Ga⁺离子在与原子碰撞过程中, 离子除了可以成为间隙原子外, 也可以使原子发生位移而在其原来的位置留下一个空位。因此, 离子辐照可在薄膜材料内形成多种点缺陷, 增加固体内的晶格无序。有关研究结果表明^[12], 当缺陷的密度超过一定的值($>10^{22} \text{ cm}^{-3}$)时, 薄膜材料也可以从晶体变成非晶。

2.3 Ga⁺辐照对 CoFe 铁磁膜织构度的影响

图 2 给出未辐照种试样和经 1×10^{13} , $1 \times 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ 剂量 Ga⁺辐照后的 XRD 图谱($2\theta=40^\circ \sim 50^\circ$)。由图 2 中谱线 a 可见, 未辐照的 CoFe 薄膜 XRD 谱中出现了一个明显的(110)峰。对于 CoFe 薄膜而言, (111)面是表面能最小的晶面, 薄膜在其生长过程中, 材料的表面能影响着晶粒的取向, 为了减小表面能, 晶粒将尽可能选择与(111)面平行的表面, 从而出现 $\langle 111 \rangle$ 方向织构。通过对图 1 和图 2 的进一步分析可知, 经过低剂量($1 \times 10^{13} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$)的 Ga⁺辐照后, 谱线 b 的峰值

明显减弱,亦即薄膜的<111>方向织构受到了破坏;经过大剂量($1 \times 10^{15} \text{ ion}\cdot\text{cm}^{-2}$)的 Ga^+ 辐照后,谱线 c 中则没有出现对应的衍射峰。因此可以认为,经大剂量的 Ga^+ 辐照后,CoFe 薄膜的<111>方向织构已丧失,这一结论和上节讨论的电子衍射结果一致。

2.4 Ga^+ 离子辐照对 CoFe 铁磁膜磁性能的影响

图 3 给出了经不同剂量 Ga^+ 离子辐照后磁性薄膜的矫顽力变化情况。图中的纵坐标为归一化处理后的矫顽力(H_c/H_c^0),其中 H_c^0 为未经辐照处理 CoFe 铁磁膜的矫顽力。从图 3 中可以看出,当 Ga^+ 离子辐照剂量小于 $1 \times 10^{13} \text{ ion}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,薄膜的矫顽力变化不明显,而当 Ga^+ 离子辐照剂量达到 $3 \times 10^{14} \text{ ion}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,铁磁性几乎完全丧失。呈顺磁性,各种剂量辐照后的矫顽力见表 1。

分析认为,当 Ga^+ 离子辐照剂量小于 $1 \times 10^{13} \text{ ion}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,磁性薄膜受到的影响较小,仍可保持原有的磁性。这是因为磁性薄膜经低剂量 Ga^+ 离子辐照后, Ga^+ 离子只是对薄膜表面的保护层发生作用,不足以影响磁性层,这时薄膜的磁性能没有发生明显的改变;但随着 Ga^+ 离子剂量的增大, Ga^+ 离子辐照逐步影响到内部的磁性层,导致磁性层的非晶化和 Ga^+ 离子的注入,此时薄膜的磁性能逐步减小直至最终丧失。Blon 等^[13]利用不同剂量的 N^+ 辐照 Co/Pt 多层膜及 Ratnesh^[14]等利用 Ne^+ 和 Xe^+ 辐照 CoFe 薄膜的研究结果也得到相似的结论。

另外,相关的研究结果均表明,CoFe 薄膜的磁性能与<111>方向的织构有着显著的相关作用,因此辐照对薄膜的织构度的影响,也必然影响到 CoFe 薄膜的磁性能。

2.5 Ga^+ 辐照后各元素在 CoFe 铁磁膜中的成分分布

SRIM2003^[15](The Stopping and Ranges of ions in Matter)为一款专业的离子注入模拟计算工具软件。它利用蒙特卡罗法(M-C 方法)模拟、跟踪、存储辐照过程中粒子的位置、能量损失以及次级粒子的各种参数,最后得到各种所需物理量的期望值和相应的统计误差,其计算结果有着较高的可信度^[16]。图 4 给出利用 SRIM 软件模拟 $1 \times 10^{14} \text{ ion}\cdot\text{cm}^{-2}$ 剂量辐照后薄膜中各元素的成分分布。

从图 4a 中可以发现,能量为 30 keV 的 Ga^+ 其投影射程约为 11.5 nm,也就是说,辐照后 Ga 元素主要分布在 CoFe 层中,最大含量(原子比,下同)约为 1.4%。同理,在图 4b 中,在 CoFe 近表层的一侧,Ta 元素的含量约为 0.3%。Ozkaya 等人^[17]的研究指出,当辐照剂量达到 $5 \times 10^{15} \text{ ion}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, Ga^+ 在 NiFe 薄膜中的含量约占 2%。这些非磁性的杂质原子(Ga 和 Ta)

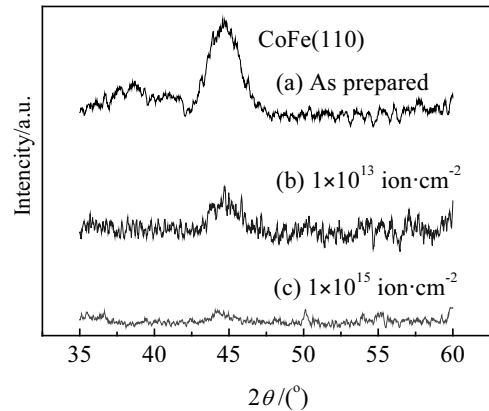


图 2 辐照前后磁性薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of CoFe ferromagnetic film

表 1 磁性薄膜经 Ga^+ 离子辐照后的平均晶粒及矫顽力

Table 1 Mean grain size and coercivity with Ga^+ ion irradiation

Ga^+ ion dose / $\text{ion}\cdot\text{cm}^{-2}$	Mean grain size /nm	Coercivity, H_c / $\times 79.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$
0	6.8(± 0.3)	142.5
1×10^{13}	7.2(± 0.3)	128.7
1×10^{14}	9.6(± 0.5)	87.9
1×10^{15}	9.9(± 0.5)	5.4

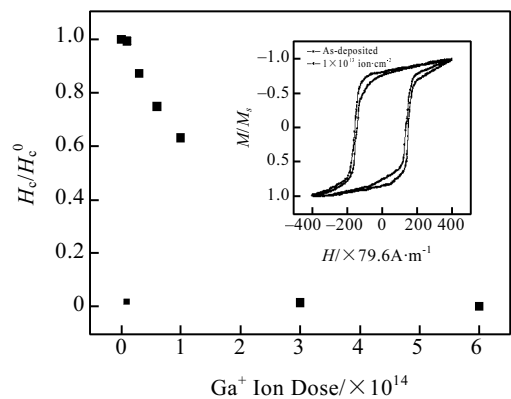


图 3 辐照剂量对磁性薄膜矫顽力的影响

Fig.3 Dependence of the coercivity with Ga^+ ion dose

在 CoFe 层中的注入,对薄膜的磁性能有着两个方面的作用:一方面,由于杂质原子的存在使畴壁的运动以及磁畴内磁矩改变方向受阻,使薄膜材料的矫顽力增大;另一方面,由于离子辐照形成的晶体缺陷又促进反磁化核的形成,减小矫顽力。这两种作用的竞争结果决定最终的效应。因此,低剂量的 Ga^+ 辐照使得

磁性薄膜的矫顽力下降, 但下降幅度较慢, 而一旦剂量增大到 $1 \times 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 磁性薄膜的磁性受到严重损伤。

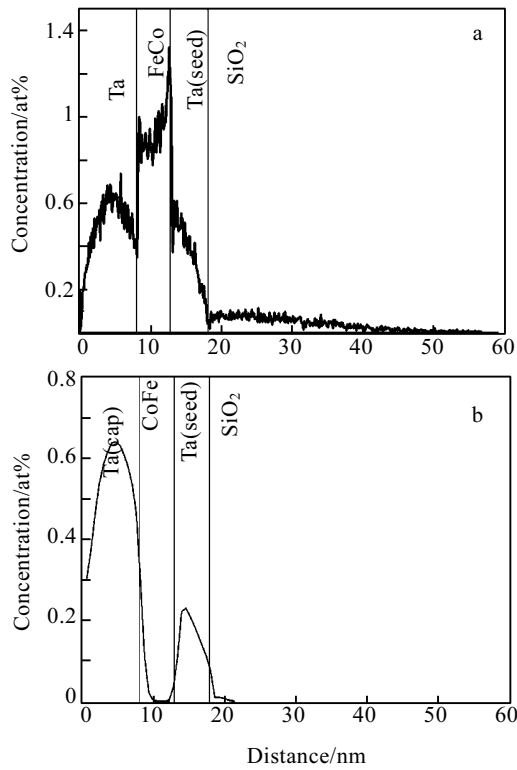


图4 Ga⁺辐照后各元素在薄膜中的浓度分布曲线
Fig.4 Concentration distribution after Ga⁺ irradiated:
(a) Ga and (b) Ta

3 结论

1) 当辐照剂量小于 $1 \times 10^{13} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 磁性薄膜材料在结构上没有发生明显的变化。随着剂量的增大, 磁性薄膜材料的晶粒尺寸明显增大且晶界变得不明显。

2) 大剂量的 Ga⁺离子辐照改变了薄膜材料的性质, 而且 Ga⁺离子在与原子碰撞过程中, 可以形成空位、间隙原子等多种点缺陷, 促进了晶体向非晶体的转变。

3) 原始磁性薄膜的生长具有明显择优取向, 呈 <111>方向织构, 而经低剂量辐照后的薄膜材料<111>方向织构明显减弱, 当辐照剂量大于 $1 \times 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 磁性薄膜的<111>方向织构消失。

4) 当辐照剂量小于 $1 \times 10^{13} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 磁性薄膜

受到的影响较小, 但随着 Ga⁺离子剂量的增大, Ga⁺离子辐照逐步影响到内部的磁性层, 导致磁性层的非晶化和 Ga⁺离子的注入, 此时薄膜的磁性能逐步减小以至最终丧失。

致谢: 感谢中国科学院物理所磁学国家重点实验室韩秀峰研究员在试样制备过程中给予的帮助。

参考文献 References

- [1] Julliere M. *Physics Letters A*[J], 1975, 54(3): 225
- [2] Khizroev S, Bain J A, Litvinov D. *Nanotechnology*[J], 2002, 13(5): 619
- [3] Durlam M A, Baker J H, Butcher B R *et al.* *US Patent*, WO2004051742[P], 2004
- [4] Waser R. *Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003
- [5] Li Feifei(李飞飞), Zhang Xiequn(张谢群), Du Guanxiang(杜关祥) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报) [J], 2005, 54 (8): 3831
- [6] Kenji G. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 1997, 121: 464
- [7] Gang X, Allwood D A, Cooke M D *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2001, 79(21): 3461
- [8] Latyshevt Y I, Kim S J, Yamashita T. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 1999, 9: 4312
- [9] Koh M, Sawara S, Shinada T *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2000, 162/163: 599
- [10] Park D W, Sinclair R, Lal B B *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2000, 87(9): 5687
- [11] Hastings I J, Scoberg J A, Mackenzie K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1979, 82: 435
- [12] Frey L, Lehrer C, Ryssel H. *Applied Physics a Materials Science & Processing*[J], 2003, 76(7): 1017
- [13] Blon T, Baules P, Ben A G *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 315: 5
- [14] Ratnesh G, Lieb K P, Muller G A *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2006, 246: 393
- [15] Ziegler J F. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*[J], 2004, B219~220: 1027
- [16] Ziegler J, Biersack J *et al.* *The Stopping of Ions in Matter* [M]. New York: Pergamon, 1985
- [17] Ozkaya D, Langford R M, Chan W L *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2002, 91(12): 9937

Influence of Ga⁺ Irradiation on Microstructure and Magnetic Properties of CoFe Film

Zhou Guanghong^{1,3}, Wang Yingang¹, Qi Xianjin¹, Huang Yizhong²
(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)
(2. Oxford University, Oxford OX1 3PH, UK)
(3. Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, China)

Abstract: The CoFe ferromagnetic film with substrate/seed Ta (5 nm)/Co₇₅Fe₂₅ (5 nm)/Cap Ta (8 nm) was prepared by using UHV magnetron sputtering. The Influence of Ga⁺ irradiation on the microstructure and the magnetic properties of CoFe film were investigated by means of transmission electron microscope (TEM), selected electronic diffraction (SAED) and X-ray diffraction (XRD). The concentration profiles for Ga, Ta in the film after irradiation were also simulated by SRIM2003. The results show that the coercivity and microstructure of the film vary slightly after irradiation at low dose (less than 1×10^{13} ion·cm⁻²). With increasing of Ga⁺ ion dose, the coercivity decreases, the grain grows and the degree of <111> texture weakens. At high dose with 1×10^{15} ion·cm⁻², noncrystalline appears in the CoFe film due to the presence of large atoms such as Ta and Ga and the existence of large amount of vacancies resulting in the film non-magnetization.

Key words: CoFe film; focused ion beam; Ga⁺ ion irradiation; magnetic properties

Biography: Zhou Guanghong, Candidate for Ph. D. Associate Professor, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, P. R. China, Tel: 0086-517-86164801, E-mail: hyzgh@yahoo.com.cn