

金属含量对 Co-TiO₂ 纳米颗粒复合薄膜 微观结构及其性能的影响

陈浩禹, 张亦文, 吴忠, 秦真波, 吴姗姗, 胡文彬

(天津大学, 天津 300072)

摘要: **目的** 使 Co-TiO₂ 纳米颗粒复合薄膜同时具备高的磁化强度及电阻率, 从而实现更好的高频软磁特性。**方法** 通过磁控共溅射的方法, 在不同金属靶功率下制备了 Co-TiO₂ 纳米颗粒复合薄膜, 并探究金属含量对薄膜的微观结构、表面形貌、电学和静态磁学性能的影响。**结果** 薄膜中的金属颗粒被非晶态的 TiO₂ 分散。金属含量的增加可以显著提高纳米颗粒薄膜中金属颗粒的结晶性, 降低薄膜电阻率, 并且通过改变金属含量, 可使薄膜逐渐从超顺磁态向铁磁态转变, 达到精确调控纳米颗粒复合薄膜的磁学和电学性能的目的。**结论** 在金属含量达到 54% 时, 实现了高电阻率和高饱和磁化强度共存, 有望得到具有高频软磁特性的纳米颗粒复合薄膜。

关键词: 纳米颗粒复合薄膜; Co; TiO₂; 磁学; 电学; 高频软磁特性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0054-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.006

Effects of Metal Content on the Microstructure and Properties of Co-TiO₂ Nanoparticles Composite Films

CHEN Hao-yu, ZHANG Yi-wen, WU Zhong, QIN Zhen-bo, WU Shan-shan, HU Wen-bin

(Tianjin University, Tianjin 300072, China)

ABSTRACT: The Co-TiO₂ nanoparticle composite film has high magnetic strength and resistivity at the same time, so as to achieve better high-frequency soft magnetic properties. Co-TiO₂ nanoparticle composite films were prepared by magnetron co-sputtering under different metal target power parameters, and effects of metal content on the microstructure, surface morphology and electrical and static magnetic properties of the films were systematically investigated. Metal particles in the film were found to be dispersed by amorphous TiO₂. The increase of metal content could significantly improve the crystallinity of metal particles in nanoparticle films, reduce the resistivity of films, and gradually transform the film from superparamagnetic state to ferromagnetic state by changing the metal content, thus realizing the accurate regulation of the magnetic and electrical properties of nanoparticle composite films. When the metal content reaches 54%, the high resistivity and high saturation magnetization can coexist, which is expected to obtain the nanoparticle composite films with high frequency soft magnetic

收稿日期: 2019-09-04; 修订日期: 2019-11-07

Received: 2019-09-04; Revised: 2019-11-07

基金项目: 天津市自然科学基金 (18JCYBJC18000)

Fund: Natural Science Foundation of Tianjin City (18JCYBJC18000)

作者简介: 陈浩禹 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米颗粒复合薄膜。

Biography: CHEN Hao-yu (1994—), Male, Master, Research focus: nano-particle composite film.

通讯作者: 张亦文 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为磁电复合材料及纳米颗粒复合薄膜。邮箱: ywzsci@tju.edu.cn

Corresponding author: ZHANG Yi-wen (1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: magneto-electric composite materials, nano-particle composite film. E-mail: ywzsci@tju.edu.cn

characteristics.

KEY WORDS: nano-particle composite film; Co; TiO₂; magnetic properties; electrical properties; high frequency soft magnetic properties

进入 21 世纪以来,对电子元器件的小型化、集成化以及信息的传输处理速度提出了越来越高的要求,由此相应开发出了一系列磁性金属-陶瓷复合材料,其中包括多层膜^[1]、隧道结^[2]、纳米颗粒复合薄膜^[3-4]等具有特殊结构的复合材料。磁性金属纳米颗粒复合薄膜由于具有优异的性能,在高频信息传导^[5]、生物医学^[6]和磁敏感器件^[7]等方向具有良好的应用前景。通过进一步研究发现,在纳米颗粒复合薄膜中,磁性金属的分布状态^[8]、相对含量^[9-11]、颗粒尺寸^[12]都对薄膜的微观结构和磁学性能起到了重要的影响。与其他磁性金属相比,Co 具有较好的化学稳定性^[13],这就使得磁性金属在纳米颗粒复合薄膜的制备过程中不易与其他物质发生反应。此外,TiO₂作为一种具有良好稳定性^[14]、光催化性^[15]和生物亲和性^[16]的材料,受到了广泛关注。

纳米颗粒复合薄膜作为一种可以实现高频软磁性能的材料被广泛关注。要实现薄膜的高频软磁性能,首先要保证薄膜材料具有高饱和磁化强度、较小的矫顽力、较大的电阻率。在纳米颗粒复合薄膜中,金属含量可以显著影响薄膜中金属颗粒的结晶和分布状态,进而影响薄膜的电学与磁学性能。薄膜中增加金属含量,会导致纳米颗粒复合薄膜逐渐从绝缘态向金属态过渡,薄膜导电机制也会发生相应变化。为了进一步揭示金属含量对于纳米颗粒复合薄膜的影响,选用金属 Co 靶和 TiO₂ 靶进行磁控共溅射,通过调节金属靶材的功率,来改变薄膜中的金属相对含量。磁性纳米颗粒复合薄膜中,相对金属含量作为一项重要的参数,对薄膜的性能有着重要的影响,特别是在逾渗阈值附近,薄膜能表现出兼具陶瓷与金属的性能,这对实现高频软磁性能具有十分重要的意义。

本文通过对薄膜的微观结构、表面形貌、电学性能、磁学性能的测试和分析,探究了金属含量的改变对薄膜在磁学性能上从超顺磁向铁磁转变以及在电学性能上从绝缘态向金属态转变的影响,进而为薄膜电子传输和磁性转变机制的进一步探究提供理论基础。

1 实验

Co-TiO₂ 纳米颗粒复合薄膜选用磁控共溅射的方法制备,其中金属 Co 靶(纯度优于 99.95%)选用直流源溅射,TiO₂ 靶(纯度优于 99.95%)选用射频源溅射。在磁控共溅射过程中,Co 靶选用正对位溅射,靶基距 19 cm,TiO₂ 靶选用倾斜靶位溅射,靶基距 14 cm。实验基底选用高纯石英和晶体取向(100)的单

晶硅。溅射前保证背底真空度优于 5×10^{-4} Pa,实验过程中控制 Ar 气流量为 20 mL/min,实验真空度为 0.6 Pa。溅射开始前,在低功率下预溅射 5 min,以消除薄膜表面附着的污染物的影响。为了探究磁性金属含量对薄膜性能的影响,本实验采用控制变量法,固定氧化钛靶功率为 50 W,金属 Co 靶的功率分别设为 30、40、50、60 W。

实验样品的结构与微观形貌主要通过 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(FESEM)测试;样品生长厚度由台阶测试仪测得;成分组成的分析主要通过能谱仪(EDS)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)完成;静态磁学性能和电学性能分别由振动样品磁强计(VSM)和四探针电阻测试仪测试。

2 结果与讨论

2.1 物质组成和结构形貌

图 1a 为薄膜中 Co 含量随 Co 靶功率的变化规律。随着 Co 靶功率的增加,金属 Co 的相对含量从 53% 接近线性地增加到 62%。这是因为,随着功率的增加,使得单位时间内更多的 Co 颗粒溅射到单晶 Si 基底上,使得薄膜 Co 含量呈线性增加。图 1b 为薄膜生长速率随 Co 功率的变化规律,随着 Co 靶功率的增加,薄膜生长速率从 1.6 nm/min 线性增加到 3.0 nm/min,与图 1a 中相对金属含量的变化结果相对应。已知溅射过程中 TiO₂ 靶功率不变,单独改变金属靶的溅射功率不会对 TiO₂ 靶的溅射速率产生影响,这暗示着膜厚生长速率的变化主要是由 Co 靶功率的增加引起的。

图 2 展示了不同钴靶功率下,Co-TiO₂ 纳米颗粒复合薄膜的 X 射线衍射图谱。在样品中,当金属 Co 含量相对较低时,衍射图谱中没有明显衍射峰,这说明由于金属含量较低时,薄膜中金属颗粒结晶度相对较弱。随着 Co 靶功率的增加,薄膜中逐渐出现六方结构的金属 Co 的(100)、(002)、(101)衍射峰,并且随着金属含量的增加,衍射峰宽度逐渐减小,强度逐渐增加,金属颗粒结晶性逐渐变强。这可能是随着薄膜中的 Co 金属含量的增加,颗粒结合更加充分,从而提高了薄膜中纳米颗粒的结晶性。经过谢乐公式计算^[17],Co 功率为 60 W 时,Co 晶粒尺寸为 8.5 nm,这说明此时纳米颗粒复合薄膜中的金属颗粒已经具有很好的结晶性。在 XRD 中未出现 TiO₂ 的衍射峰,这说明薄膜由非晶态 TiO₂ 包覆 Co 纳米颗粒组成,这之前类似的报道相一致^[3]。

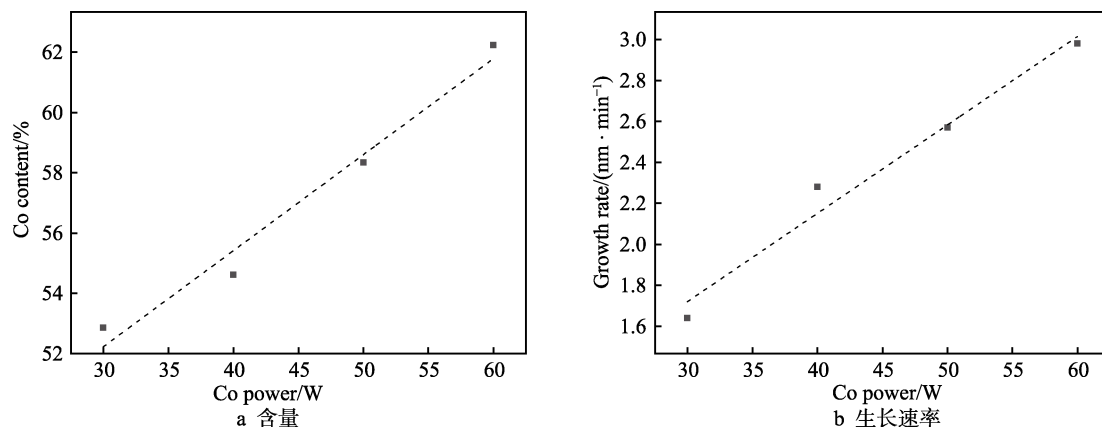


图 1 Co 靶溅射功率对薄膜金属含量和生长速率的影响

Fig.1 Variation of Co content (a) and growth rate (b) of thin films as a function of Co power

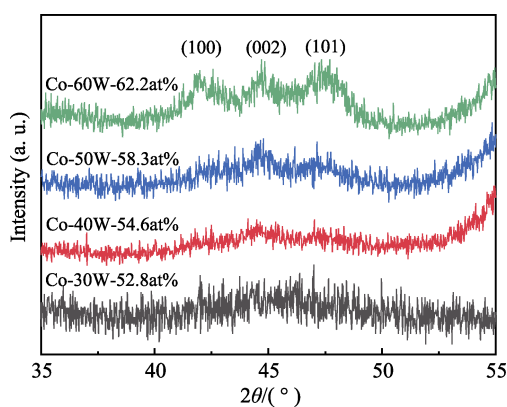


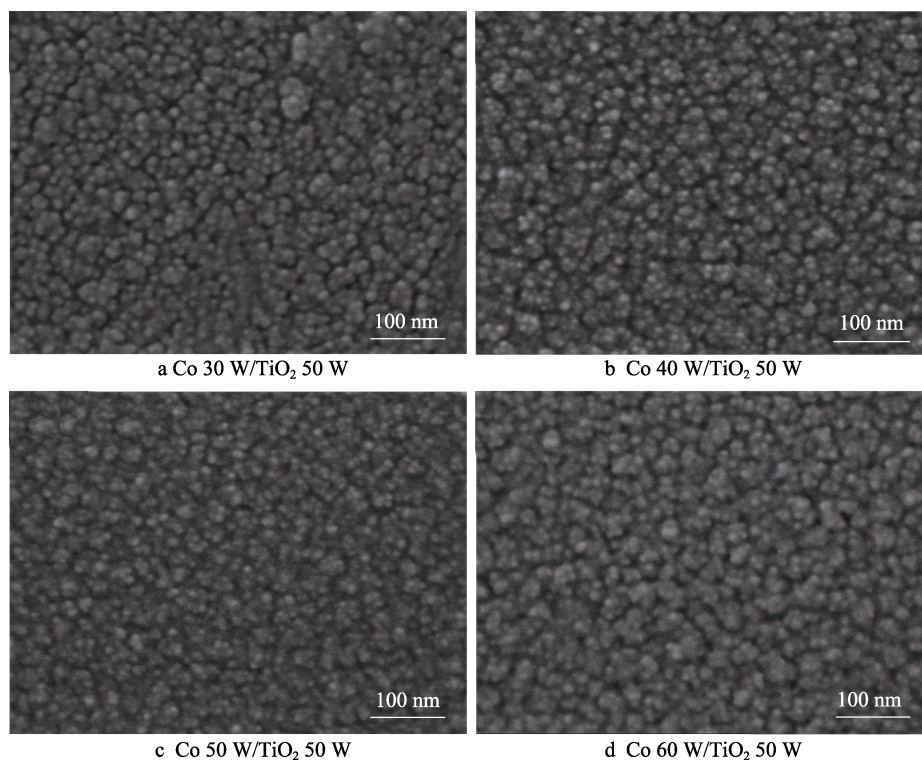
图 2 不同功率下制备样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of samples at different power

图 3 展示了不同 Co 功率下, Co-TiO₂ 纳米颗粒复合薄膜的表面形貌图。从图中可以明显看出, 薄膜表面形成了颗粒团簇, 并且随着 Co 靶功率的升高, 薄膜表面起伏明显增加。这有可能是由于随着 Co 含量的增加, 薄膜中金属颗粒逐渐发生团聚并生长, 使得薄膜表面起伏逐渐增大^[18]。

2.2 电学性能

图 4 为薄膜电阻率随 Co 含量的变化规律。Co 含量在 53%到 55%范围内, 随着 Co 含量的增加, 薄膜中电阻率从 45000 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 呈指数趋势下降至 6000 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。当金属含量较小时, 磁性金属颗粒被非晶态的绝缘 TiO₂ 分离, 从而形成相对孤立的金属团

图 3 不同 Co 靶功率下 Co-TiO₂ 扫描电子显微镜图Fig.3 SEM images of Co-TiO₂ thin films deposited at different Co Power

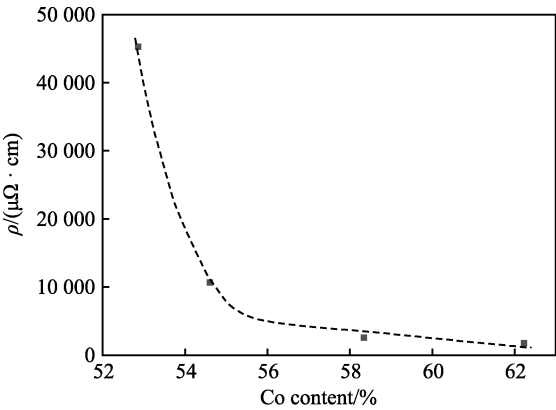


图 4 薄膜电阻率随 Co 含量的变化
Fig.4 Variation of resistivity of thin films as
a function of Co content

簇，从导电机制上来看，主要为电子隧穿机制，在宏观上则体现为具有高电阻的绝缘态。随着金属含量的增加，薄膜中的金属颗粒尺寸逐渐长大，并且部分金属颗粒出现团簇，这使得薄膜中可能出现局部通路，进而使得薄膜的导电机制快速从电子隧穿跃迁向传统金属导电机制转变。当金属相对含量高于 55% 时，随着金属含量进一步增加，薄膜电阻率接近线性地从 6000 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 降低到 1000 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。随着金属含量的进一步升高，曾经相互分离的金属颗粒进一步相连，同时形成相互连通的金属网络，从导电机制上来看，薄膜此时更加接近于传统金属导电机制^[19]，在宏观上则逐渐转变为具有低电阻的金属态。

2.3 磁学性能

图 5a 为不同溅射功率下的磁滞回线，图 5b 为磁滞回线的局部放大图，表 1 为磁滞回线中磁学数据的统计情况。随着 Co 靶溅射功率的提高，薄膜的饱和磁化强度 (M_s) 逐渐从 0.43 T 逐渐增加到 0.65 T，在之前的文献中有过类似的报道^[20-21]，这通常被解释为金属含量的增加以及金属颗粒团簇的形成。随着 Co 靶溅射功率的提高，薄膜矫顽力 (H_c) 逐渐从 0.08 kA/m 增高至 14.2 kA/m。这可以通过 G. herzer 的理论模型^[22]来解释：在纳米颗粒薄膜中，矫顽力与晶粒尺寸成正相关，随着 Co 含量的增加，金属颗粒逐渐发生团簇，颗粒尺寸逐渐增大，进而使薄膜中的矫顽力逐渐增高。与此同时，随着 Co 靶溅射功率的提高，剩磁比 (M_r/M_s) 也逐渐从 0.01 增加至 0.28，饱和磁化强度、矫顽力和剩余磁化强度都随着 Co 靶溅射功率的提高而显著增加，这暗示着薄膜 Co 相对含量在 53%~62% 范围内的变化，使得薄膜逐渐从超顺磁状态向铁磁态转变。并且当金属含量增加到 62% 时，薄膜尚未完全呈现铁磁态，当外磁场强度处于 -20~20 kA/m 范围内，薄膜中仍有部分表现为超顺磁状态，这也意味着此时薄膜为铁磁与超顺磁共存。与此同时，薄膜磁性数据的变化同图 1 中 Co 金属含量

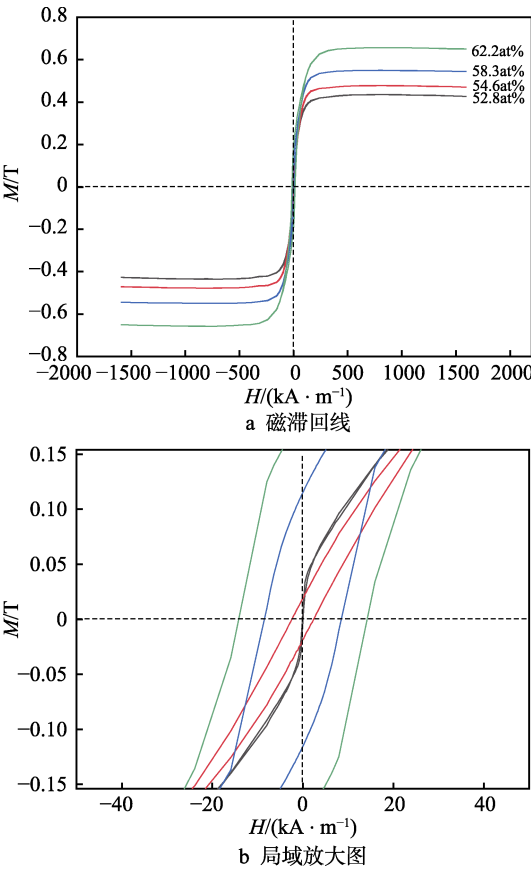


图 5 不同金属含量的薄膜的磁学性能
Fig.5 magnetic properties of thin films with
different metal contents: a) magnetic hysteresis loop;
b) enlarged view of the area

表 1 薄膜磁学与成分数据汇总
Tab.1 Summary of magnetics and composition
data of thin film

Puttering power/W	Co content/at%	M_s /T	H_c / ($\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)	M_r/M_s
30/50	52.8	0.43	0.08	0.01
40/50	54.6	0.47	2.42	0.04
50/50	58.3	0.55	8.48	0.22
60/50	62.2	0.65	14.2	0.28

的变化规律相同，这说明通过金属含量的调节可以明显改变薄膜的磁学性能。

金属含量低时，薄膜中金属颗粒大部分被非晶态 TiO₂ 分离，在电学上呈现高阻态，在磁学上主要表现为超顺磁状态。随着薄膜中金属含量逐渐增高，薄膜中金属颗粒逐渐发生团簇，并且在局部形成了导电通道，在电学性能上更加接近低电阻的金属态，在磁学上也主要表现为铁磁状态。特别值得注意的是，当金属含量接近 54% 时，纳米颗粒复合薄膜在电学性能上处于陶瓷态与金属态的临界区域，在磁学性能上兼具铁磁性与超顺磁性，薄膜在具有高电阻率的同时，也具有较高的饱和磁化强度和较小的矫顽力，这对制备具有高频软磁性能的纳米颗粒复合薄膜具有重要指导意义。

3 结论

通过磁控共溅射的方法制备了 Co-TiO₂ 纳米颗粒复合薄膜。结果证明, 薄膜中的六方晶体结构的 Co 纳米颗粒弥散于非晶态的氧化钛基体之中。通过对 Co 靶功率参数的调整, 薄膜金属含量逐渐增加, 薄膜电阻率迅速降低, 纳米颗粒薄膜中 Co 的结晶性逐渐增强, 饱和磁化强度从 0.43 T 增加到 0.65 T, 矫顽力从 0.08 kA/m 增加到 14.2 kA/m, 剩磁比从 0.01 增加到 0.28, 成功地控制了薄膜从超顺磁状态向铁磁状态转变, 实现了薄膜微观结构、磁学性能和电学性能的调控。并且在金属含量达到 54% 的情况下, 薄膜兼具高电阻率和优异的磁学性能, 这对于后续探索纳米颗粒复合薄膜的高频软磁性能和磁电阻性能有着重要的意义。

参考文献:

- [1] CAO Y, ZHANG Y W, OHNUMA S, et al. Magnetic properties and thermal stability of Co/HfN multilayer films for high-frequency application[J]. AIP advances, 2017, 7 (6): 065202.
- [2] SHINOZAKI M, HIRAYAMA E, KANAI S, et al. Damping constant in a free layer in nanoscale CoFeB/MgO magnetic tunnel junctions investigated by homodyne-detected ferromagnetic resonance[J]. Applied physics express, 2017, 10(1): 013001.
- [3] WANG Y, ZHANG H, WEN D, et al. Magnetic and high frequency properties of nanogranular CoFe-TiO₂ films[J]. Journal of applied physics, 2013, 113(17): 17A316.
- [4] 刘海梅. 纳米 TiO₂ 包覆微米 Cr₂O₃ 粒子的制备及表征研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(9): 6-9.
LIU Hai-mei. Preparation and characterization of micron Cr₂O₃ particles coated by TiO₂ nanoparticles[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(9): 6-9.
- [5] CAO Y, ZHANG Y, OHNUMA S, et al. Structure and isotropic high-frequency response of Co-HfN nanogranular films[J]. IEEE transactions on magnetism, 2015, 51 (11): 1-4.
- [6] LI J, WANG J, WANG D, et al. Band gap engineering of titania film through cobalt regulation for oxidative damage of bacterial respiration and viability[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(33): 27475-27490.
- [7] TAO Z, YIN-JUN W, ZHU T. Tunneling giant magnetoresistance in Fe-Al₂O₃ granular films[J]. Acta physica sinica, 1998, 48: 764-768.
- [8] YAN S, REN C, WANG X, et al. Ferromagnetism and magnetoresistance of Co-ZnO inhomogeneous magnetic semiconductors[J]. Applied physics letters, 2004, 84(13): 2376-2378.
- [9] WEI L, LI Z, ZHANG W F. Influence of Co doping content on its valence state in Zn_{1-x}Co_xO (0≤x≤0.15) thin films[J]. Applied surface science, 2009, 255(9): 4992-4995.
- [10] CHANDA A, ROUT K, VASUNDHARA M, et al. Structural and magnetic study of undoped and cobalt doped TiO₂ nanoparticles[J]. RSC advances, 2018, 8(20): 10939-10947.
- [11] JEONG B S, HEO Y W, NORTON D P, et al. Structure and composition of secondary phase particles in cobalt-doped TiO₂ films[J]. Physica B: Condensed matter, 2005, 370(1/4): 46-51.
- [12] CLAVERO C, SEPÚLVEDA B, ARMELLES G, et al. Size mediated control of the optical and magneto-optical properties of Co nanoparticles in ZrO₂[J]. Journal of applied physics, 2006, 100(7): 074320.
- [13] KIJIMA H, OHNUMA S, MASUMOTO H. High-frequency soft magnetic properties of isotropic Co-Al-N Films[J]. IEEE transactions on magnetism, 2011, 47(10): 3928-3931.
- [14] ZHANG Y, MA X, CHEN P, et al. Effect of the substrate temperature on the crystallization of TiO₂ films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. Journal of crystal growth, 2007, 300(2): 551-554.
- [15] ZHANG C, HOU R, ZHANG H. Synthesis, characterization and photocatalytic property of magnetic titania hollow sphere composite[J]. Advanced materials research, 2011, 298: 188-192.
- [16] WANG X, LI B, ZHOU L, et al. Influence of surface structures on biocompatibility of TiO₂/HA coatings prepared by MAO[J]. Materials chemistry and physics, 2018, 215: 339-345.
- [17] PATTERSON A L. The scherrer formula for X-ray particle size determination[J]. Physical review, 1939, 56(10): 978.
- [18] WANG Y, ZHANG H, WANG L, et al. Compositional dependence of magnetic and high frequency properties of nanogranular FeCo-TiO₂ films[J]. Journal of applied physics, 2014, 115(17): 17A306.
- [19] KULKARNI A, CHAKRAVADHANULA V S K, DUPPEL V, et al. Morphological and magnetic properties of TiO₂/Fe₅₀Co₅₀ composite films[J]. Journal of materials science, 2011, 46(13): 4638-4645.
- [20] ZHANG Y, OHNUMA S, MASUMOTO H. Soft magnetic Co-(TiN) composite films realized within a wide-range of cobalt content[J]. IEEE transactions on magnetism, 2011, 47(10): 3795-3798.
- [21] POIANĂ M, DOBROMIR M, SANDU A V, et al. Investigation of structural, magnetic and magnetotransport properties of electrodeposited Co-TiO₂ nanocomposite films [J]. Journal of superconductivity and novel magnetism, 2012, 25(7): 2377-2387.
- [22] HERZER G. Nanocrystalline soft magnetic materials[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 1996, 157: 133-136.