

## Фазовый состав нанокристаллических пленок железа, осажденных в атмосфере азота

© Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, О.А. Баюков

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: frolov@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 24 февраля 1999 г.)

С помощью мессбауэровской спектроскопии проведено исследование фазового состава пленок железа, полученных методом импульсно-плазменного напыления в регулируемой среде азота. Наблюдаемые изменения фазового состава определяются нанокристаллической структурой образцов и динамикой температуры подложки во время осаждения пленок.

В последние годы проводится интенсивный поиск новых магнитопленочных магнитомягких материалов с высокой магнитной индукцией насыщения для устройств современной радиоэлектроники. В этом плане вызывают интерес соединения типа Fe-N, так как небольшие добавки азота к пленкам на основе железа увеличивают магнитный момент, улучшают коррозионные характеристики пленок, уменьшают коэрцитивную силу [1,2].

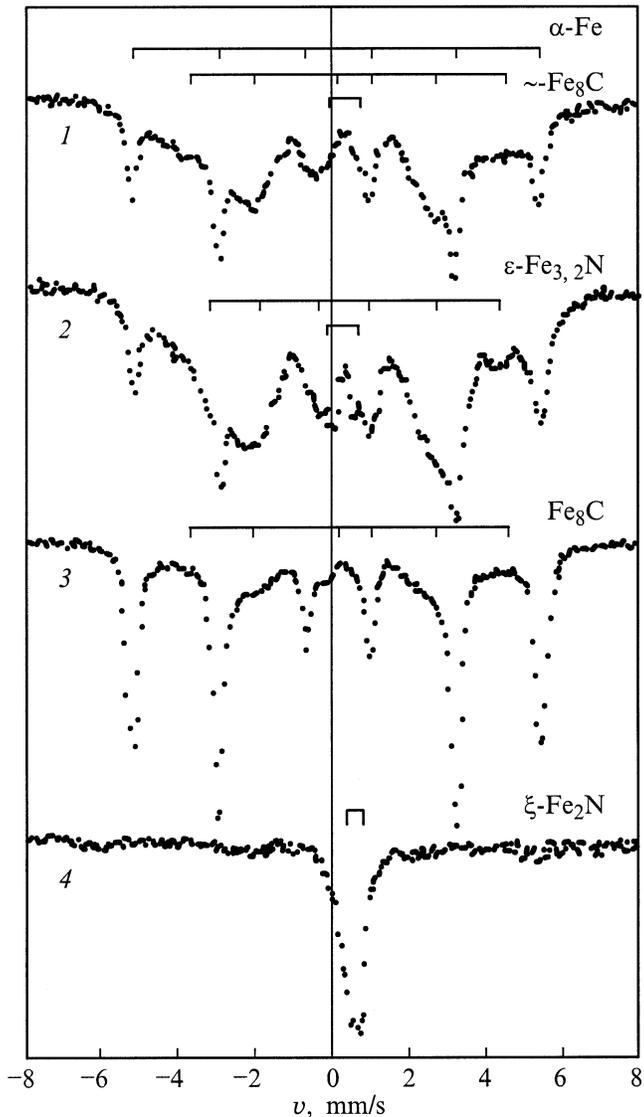
В связи с разработкой методов получения нанокристаллических материалов [3] расширились потенциальные возможности создания различных сплавов. Прежде всего это связано с тем, что химическая активность материалов проявляет сильную зависимость от размеров нанокристаллитов [4]. В настоящее время проводятся исследования в основном на порошках, которые после их осаждения на подложку помещают в атмосферу того или иного газа [5]. В результате получаются сложные композитные образования с интересными физическими свойствами. Однако в практическом плане более интересны непрерывные конденсированные среды. При этом свойства таких материалов могут отличаться от свойств образующих их наночастиц из-за эффектов взаимодействия между ними.

В данной работе методами мессбауэровской спектроскопии исследовался фазовый состав пленок железа в зависимости от давления азота в вакуумной камере. Для получения пленок использовался метод импульсно-плазменного испарения (ИПИ). Атмосфера для напыления формировалась предварительной откачкой вакуумной системы до давления  $10^{-6}$  Торр с вымораживанием паров масла и последующим напуском спектрально чистого азота, давление которого варьировалось от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  Торр. Температура подложки в начале напыления была равна комнатной. Толщина образцов составляла  $\sim 10^3$  Å и измерялась методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Скорость конденсации пленок железа в импульсе длительностью  $100 \mu\text{s}$  составляла  $10^4 - 10^5$  Å/s.

Импульсный характер плазмы задавался импульсами лазерного излучения, генерируемого твердотельным лазером марки ЛТИ-207, и разрядом конденсаторной батареи в парах распыляемой мишени. Особенностью процесса напыления пленок, кроме высокой скорости испарения, является высокая энергетическая насыщенность плазмы, основными составляющими которой служат ионы железа и азота.

Параметры мессбауэровских спектров пленок Fe-N

№	P, Торр	H, kOe	$\delta$ , mm · s <sup>-1</sup>	$\epsilon$ , mm · s <sup>-1</sup>	S, %	Предполагаемый состав	Литературные данные			Ссылки
							H, kOe	$\delta$ , mm · s <sup>-1</sup>	$\epsilon$ , mm · s <sup>-1</sup>	
1	$10^{-6}$	330 ~ 250 0	0 ~ 0.15 0.19	0 0 0.6	26 72 2	$\alpha$ -Fe, ~ Fe <sub>8</sub> C	245	~ 0.17		[6,7]
2	$10^{-5}$	331 ~ 234 0	0.01 0.27 0.16	0 0.06 0.8	20 75 5	$\alpha$ -Fe, $\epsilon$ -карбонитрид или $\epsilon$ -Fe <sub>3.2</sub> N	230 238	0.24 0.33	0.10	[8] [9]
3	$10^{-4}$	332 251	-0.01 0.16	0 0	76 24	$\alpha$ -Fe, ~ Fe <sub>8</sub> C	245	~ 0.17		[6,7]
4	$10^{-2}$	0	0.58	0.29	100	$\epsilon$ - или $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> N	0	0.42	0.27	[10]



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры пленок Fe-N в зависимости от давления азотной атмосферы (Торр): 1 —  $P = 10^{-6}$ ; 2 —  $10^{-5}$ ; 3 —  $10^{-4}$ ; 4 —  $10^{-2}$ .

В предложенной технологии эффекты взаимодействия лазерного излучения с адсорбированным на поверхности мишени газом и бомбардировка мишени высокоэнергетическими частицами плазмы под действием приложенного электрического поля приводит к увеличению атомной составляющей азота в газовой системе Fe-N, что способствует росту его реактивной способности. Как показывают результаты масс-спектроскопического анализа, количество ионизированного атомарного азота возрастает до 15–20%.

Мессбауэровские спектры исследованных пленок показаны на рис. 1, параметры этих спектров представлены в таблице. Спектры снимались с источником  $Co^{57}(Cr)$  при комнатной температуре. Линии спектров для пленок, полученных при  $P = 10^{-6}$  и  $10^{-5}$  Торр, очень широкие и развиваются на корытообразном основании,

что характерно для ультрадисперсного или аморфного состояния. Электронно-микроскопические исследования пленок железа, полученные методом ИПИ, показали, что образцы состоят из нанокристаллитов размерами  $\leq 50 \text{ \AA}$  [11,12].

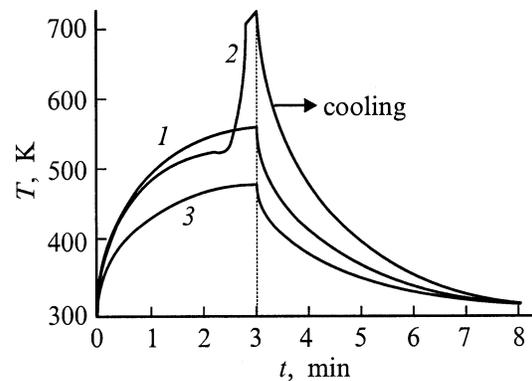
Спектр пленки № 1 содержит два секстета, которые можно связать с фазами  $\alpha$ -Fe и карбида железа  $Fe_8C$  [6]. Формирование второй фазы вызвано большим содержанием углерода в пленках ( $\sim 20 \text{ at.}\%$ ). Как показали данные оже-спектроскопии, это вообще характерно для пленок 3d-металлов, полученных методом ИПИ [13]. При этом доля связанного углерода  $< 10 \text{ at.}\%$ .

В пленке № 2 также наблюдается два секстета. Кроме  $\alpha$ -Fe появилась фаза с намагниченностью, аналогичной намагниченности  $Fe_8C$ , но с большим изомерным сдвигом. Согласно литературным данным, эта парамеры характерны для соединения  $\epsilon$ -карбонитрида или  $\epsilon$ - $Fe_{3,2}N$  [9].

Необычные результаты показывают спектры пленки № 3: нитридные соединения в ней отсутствуют. Фазовый состав этого образца повторяет состав пленки № 1, но только теперь доля  $\alpha$ -Fe преобладает.

Для объяснения этих данных были проведены исследования температуры подложки во время напыления пленки. Поводом для постановки этих экспериментов послужила наша предыдущая работа, в которой исследовались пленки Ni-N. Было обнаружено, что при напылении никеля в среде азота при давлении  $10^{-4}$  Торр подложки испытывают сильное температурное воздействие вплоть до деформации [14]. Для анализа динамики температуры подложки в процессе осаждения пленки на подложку предварительно наносилась пленочная термопара Pd-Cu.

Полученные результаты представлены на рис. 2. В течение первых минут, когда происходит осаждение пленки, температура подложки поднимается до 500–600 К. Это связано с тем, что высокая плотность потока испаряемого материала несет с собой большое количество тепла, которое выделяется на подложке. После выключения плазмы температура подложки в течение некоторого времени не изменяется, а затем начинает падать по



**Рис. 2.** Временные зависимости температуры подложки при разных давлениях азотной атмосферы (Торр): 1 —  $10^{-5}$ ; 2 —  $10^{-4}$ ; 3 —  $10^{-2}$ .

экспоненциальному закону. При этом в низком вакууме температура подложки меньше (кривые 1 и 3). Для пленки № 3 (кривая 2) наблюдается иная картина: когда температура поднимается до  $T \sim 520$  К, имеет место ее резкое увеличение до  $T \sim 750$  К. Этот подъем может быть связан с выделением тепла при разложении нитрида железа.

Как показано в работе [8], при  $T = 520$  К происходит разложение фазы  $\varepsilon$ -карбонитрида, а при  $T = 720$  К разлагается фаза  $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$ . Можно предположить, что в процессе напыления при  $P = 10^{-4}$  Torr формируется либо  $\varepsilon$ -карбонитрид, либо смесь  $\varepsilon$ -карбонитрида и  $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$ . Когда температура подложки поднимается до  $T = 520$  К происходит фазовый переход  $\varepsilon$ -карбонитрид– $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$ . Выделяющаяся при этом теплота приводит к резкому росту температуры и при  $T = 720$ – $750$  К происходит разложение нитрида железа с выделением фазы  $\alpha$ -Fe.

При  $P = 10^{-2}$  в мессбауэровском спектре наблюдается только один квадрупольный дуплет, который интерпретируется как фазы  $\varepsilon$ - или  $\xi$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  [10]. Очевидно, при этой концентрации азота в камере достаточно для формирования обогащенной азотом фазы  $\text{Fe}_2\text{N}$  во всем объеме пленки, и в то же время возникающая температура подложки ниже температуры разложения этого соединения.

## Список литературы

- [1] T.K. Kum, M. Takahashi. Appl. Phys. Lett. **12**, 492 (1972).
- [2] K.K. Shih, M.E. Re, D.B. Pove. Appl. Phys. Lett. **57**, 412 (1990).
- [3] W. Siegel. Nonstruct. Mat. **3**, 1 (1993).
- [4] M.L. Cohen, W.D. Knight. Phys. Today **43**, 12, 42 (1990).
- [5] C.-M. Hsu, H.-M. Lin, K.-R. Tsai. J. Appl. Phys. **76**, 8, 4793 (1994).
- [6] J.M. Dubois, G. Le Gaër. Acta Metallurgica **25**, 609 (1974).
- [7] E. Bauer-Grosse, G. Le Gaër. Phil. Mag. **B56**, 4, 485 (1987).
- [8] C.A. Santos, B.A.S. Barros, J.P. Souza, J.R. Baumvoll. Appl. Phys. Lett. **41**, 3, 237 (1982).
- [9] G.M. Chen, N.K. Jaggi, J.B. Butt, Yeh, L.H. Schwartz. J. Phys. Chem. **87**, 26, 5326 (1983).
- [10] M. Chabanel, C. Janot, J.P. Motte. C.R. Acad. Sci. Paris **222**, 13 419 (1968).
- [11] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, С.М. Жарков, И.Р. Яруллин. ФТТ **36**, 4, 970 (1994).
- [12] Г.И. Фролов, О.А. Баюков, В.С. Жигалов, Л.И. Квеглис, В.Г. Мягков. Письма в ЖЭТФ **61**, 1, 61 (1995).
- [13] В.С. Жигалов, Г.И. Фролов, Л.И. Квеглис. ФТТ **40**, 11, 2074 (1998).
- [14] В.С. Жигалов, Г.И. Фролов, В.Г. Мягков, С.М. Жарков, Г.В. Бондаренко. ЖТФ **68**, 9, 136 (1998).