

Исследования зависимостей структуры и магнитных свойств пленок FeTaN от концентрации азота

© А.С. Камзин, Фулинь Вей*, Зхенг Янг*, С.А. Камзин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Научно-исследовательский институт магнитных материалов, Ланджоуский университет,
730000 Ланджоу, Китай

E-mail: Kamzin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 27 мая 2004 г.)

Исследованы морфологии структуры и магнитные свойства тонких пленок FeTaN с высоким содержанием Ta (10 wt.%), синтезированных отжигом соединений, осажденных методом реактивного радиочастотного магнетронного распыления в газовой смеси Ag + N. Установлены зависимости свойств пленок FeTaN от содержания в них азота и температуры отжига. Определены режимы осаждения и термической обработки соединений FeTaN, при которых синтезируются наноструктурные тонкие пленки FeTaN с высокими магнитомягкими характеристиками $\{B_s = 1.6 \text{ T}, H_c = 0.2 \text{ Oe и } \mu_1(1 \text{ MHz}) = 3400\}$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-39006) и Национального фонда науки Китая.

1. Введение

Ферритовые тонкие пленки привлекают пристальное внимание исследователей, потому что являются материалами, имеющими важное прикладное значение, как например, в устройствах с высокой плотностью магнитной записи информации, магнитных сенсорах, в СВЧ приборах и др. [1–3]. Преимущества ферритов в виде тонких пленок заключаются в разнообразии их магнитных и электрических свойств, высокой химической устойчивости и механической прочности. Одним из важнейших применений магнитных пленок является их использование в устройствах записи–чтения информации со сверхвысокой плотностью. Так, пленки гексагональных ферритов типа Ва–М весьма перспективны в качестве носителей такой информации, потому что обладают большой величиной коэрцитивной силы. Использование таких носителей информации в свою очередь ужесточает требования к устройствам записи. Для качественной сверхплотной записи информации на подобных носителях поле насыщения в сердечнике записываемой головки должно быть $\sim 20 \text{ kG}$ или больше [4,5]. Наноструктурные пленки FeXN, где X = Hf, Nb, Zr, Si, В или Al, удовлетворяют перечисленным требованиям (см., например, [6] и ссылки там). Однако, каждый из этих вводимых третьим элементом ионов поразному влияет на магнитные свойства синтезированного материала. В [7] выдвинуто предположение, что Ta может быть одним из наиболее подходящих элементов, существенно улучшающих магнитомягкие характеристики пленок Fe–N. Это предположение основывалось на относительно высокой степени взаимодействия Ta с ионами азота [8], приводящей к большей растворимости атомов N в пленках FeTaN и улучшению их магнитомягких свойств. В [9] синтезированы пленки FeTaN толщиной $0.6 \mu\text{m}$ с большим содержанием (12.5 wt.%) тантала

и обнаружено, что после осаждения пленки FeTaN являются аморфными. После отжига аморфных соединений FeTaN, осажденных при парциальном давлении азота, равном 7.5%, были получены пленки с достаточно хорошими магнитомягкими характеристиками [9]. В [10] установлено, что пленки FeTaN обладают наивысшей температурной стабильностью магнитных параметров. В [11] показаны технологические возможности синтеза пленок FeTaN, обладающих достаточно высокими магнитомягкими характеристиками.

Из анализа публикаций видно, что технология получения магнитных пленок с требуемыми свойствами изучена далеко не полностью. Для получения магнитных тонких пленок используются разные методы осаждения, такие как золь-гельный, магнетронного распыления, лазерного распыления, молекулярной эпитаксии и др. (см., например [11–13]). Существенное влияние на свойства пленок FeXN оказывает соотношение компонент в соединении, а также технологический режим синтеза (режим распыления, давление газа при распылении, температура подложки). Очень важным процессом, при котором формируются свойства таких пленок, является отжиг осажденных соединений. Температура отжига может варьироваться в широких пределах и таким образом целенаправленно влиять на свойства получаемой пленки. Следовательно, процесс отжига пленок требует всестороннего изучения. В данной работе проведены исследования влияния режимов синтеза и концентрации ионов N на микроструктуру и магнитные свойства тонких ($\sim 1000 \text{ nm}$) пленок FeXN при X = Ta.

2. Условия эксперимента

Тонкие пленки FeTaN синтезированы методом реактивного радиочастотного (РЧ) магнетронного распыления композитной мишени в смеси газов Ag и N₂ на

Условия осаждения FeTaN пленок

Давление в камере	5×10^{-7} Торр
Давление при распылении	2×10^{-3} Торр
Парциальное давление азота в смеси Ag + N	0–10%
Напряжение РЧ распыления	2.8 kV
Температура подложки	20°C
Толщина пленки	400 nm
Скорость осаждения	20–28 nm/min

подложки в виде стеклянных пластинок. Композитные мишени представляли собой пластинки чистого железа, часть которых накрывалась фольгой из высокоочищенного Та. Содержание ионов Та в осаждаемых пленках можно регулировать изменением площади, закрываемой фольгой из Та, на пластинке из Fe. Эксперименты показали, что, если накрывать 20% площади пластинки из железа фольгой Та, можно получить соединение FeTaN, в котором 10 wt.% ионов Fe замещены ионами Та. Количество ионов N в соединении FeTaN определялось величиной парциального давления азота в смеси газов Ag + N₂ в камере распыления при осаждении пленок. Условия, при которых осаждались пленки FeTaN, приведены в таблице. Пленки отжигались в вакуумной печи при давлении $\sim 1 \times 10^{-5}$ Торр.

Структурный анализ синтезированных пленок проводился с использованием рентгеновского дифракционного спектрометра (РДС). Фазовая идентификация осуществлялась с помощью РДС и мессбауэровской спектроскопии (МС) с регистрацией конверсионных и Оже-электронов (конверсионная электронная МС). Электронный микроскоп в геометрии пропускания и атомный силовой микроскоп (АСМ) были использованы для изучения морфологии пленок. Намагниченность насыщения M_s и коэрцитивная сила H_c пленок измерялись высокочувствительным (10^{-3} едм) магнитометром с вибрирующим образцом. Энергия анизотропии рассчитывалась из $B-H$ -петель гистерезиса, как это описано в [14].

3. Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1, *a* представлены рентгеновские дифрактограммы (РД), полученные после осаждения пленок FeTaN при различных величинах парциального давления азота $P(N_2)$ при распылении в газовой смеси Ag + N₂. Безазотные пленки FeTa, как это следует из анализа дифрактограмм, показанных на рис. 1, *a*, состоят из α -Fe кристаллитов, межплоскостное расстояние в которых $d(110) = 2.073 \text{ \AA}$ превышает эту величину для чистого α -Fe (2.026 \AA). Этот факт позволяет предположить, что ионы Та замещают в решетке α -Fe ионы Fe, и формируется замещенный твердый раствор α -Fe(Ta). При повышении парциального давления $P(N_2)$ линия (110) состояния α -Fe расширяется и смещается в сторо-

ну меньших угловых величин. Эти изменения можно объяснить тем, что атомы азота внедряются в решетку α -Fe, занимая межузловые положения, и расширяют ее. Пленки, осажденные в области давлений $P(N_2) \geq 3\%$, не обладают кристаллической структурой, т. е. практически аморфны. Это подтверждается в области температур

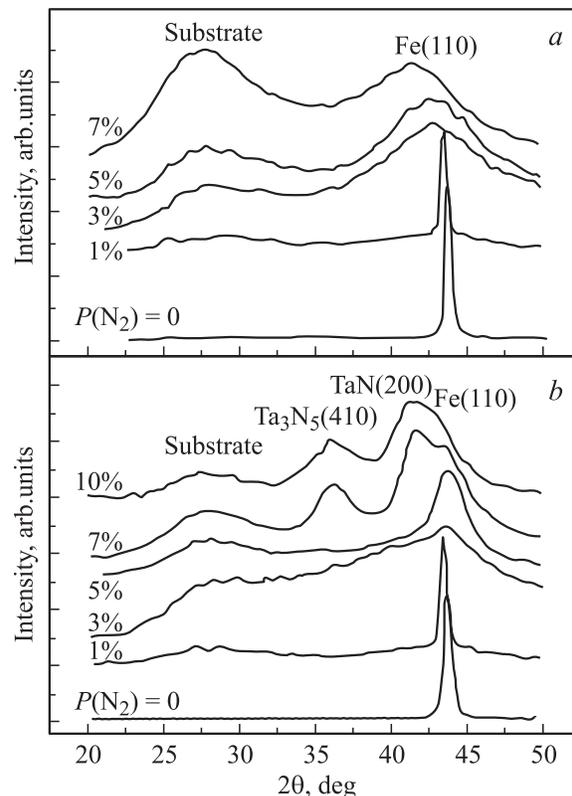


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы, снятые после осаждения пленок (*a*) и после их отжига при температуре 450°C (*b*) в зависимости от величины парциального давления азота в камере распыления $P(N_2)$.

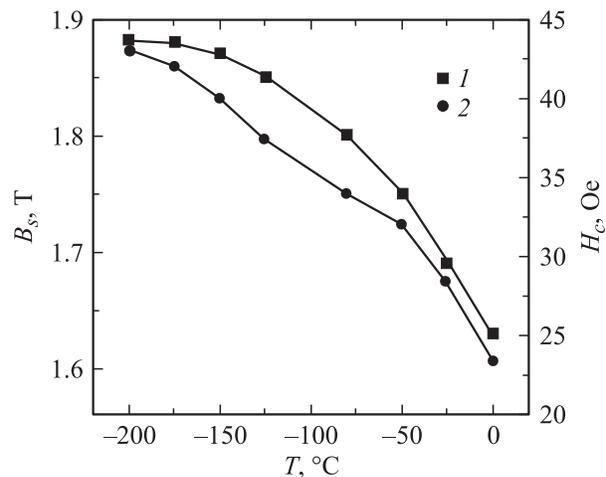


Рис. 2. Индукция насыщения B_s (1) и коэрцитивная сила H_c (2) пленок, осажденных при $P(N_2) = 5\%$, измеренные в области температур ниже комнатной.

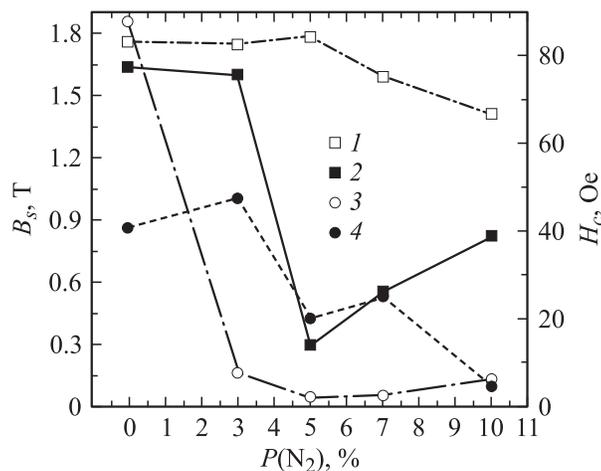


Рис. 3. Индукция насыщения B_s (1,2) и коэрцитивная сила H_c (3,4) пленок в зависимости от парциального давления азота $P(N_2)$, измеренные после осаждения пленок (2,4) и после их отжига при температуре 450°C (1,3) соответственно.

ниже комнатной данными измерений магнитных характеристик пленок, осажденных при $P(N_2) = 5\%$ и показанных на рис. 2. Если бы пленка состояла только из наноразмерных кристаллитов $\alpha\text{-Fe}$, то коэрцитивная сила H_c была бы меньше значений, наблюдаемых при комнатной температуре, или же оставалась постоянной, потому, что величина H_c зависит от обменного взаимодействия между частицами и должна быть обратно пропорциональна намагниченности M_s [15]. Однако, из рис. 2 видно, что как M_s , так и H_c при понижении температуры до -173°C монотонно увеличиваются.

На рис. 3 показаны зависимости индукции насыщения B_s и коэрцитивной силы H_c пленок от величины парциального давления азота, измеренные после их осаждения. Как видно из рис. 3, неотожженные пленки не обладают нужными для создания магнитных головок свойствами. В [15] показано, что основным условием для формирования требуемых магнитомягких характеристик в таких материалах является небольшая или очень малая магнитная анизотропия (несколько J/m^3). В $\alpha\text{-Fe}$ с размером зерен порядка 10 nm магнитная анизотропия составляет несколько J/m^3 вследствие обменного взаимодействия между наноразмерными $\alpha\text{-Fe}$ кристаллитами. В поликристаллических безазотных пленках размер $\alpha\text{-Fe}$ -частиц превышает длину обменного взаимодействия между ними. В этом случае процесс намагничивания зависит от магнитокристаллической анизотропии этих гранул, как это происходит в объемном образце железа ($H_c \approx 50\text{ Oe}$).

Как отмечено выше, наиболее эффективным способом синтеза наноструктурных сплавов является термоуправляемая кристаллизация аморфных соединений. Поэтому были проведены исследования зависимостей магнитных характеристик от температуры отжига T_{ann} для пленок, осажденных при $P(N_2) = 5\%$. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 4. При

отжиге в области низких температур значения индукции насыщения B_s пленок, как видно из рис. 4, невелики, тогда как коэрцитивная сила H_c большая, она совпадает с величинами H_c для аморфных пленок. Повышение температуры отжига приводит к монотонному увеличению индукции насыщения B_s и плавному уменьшению коэрцитивной силы H_c . Резкое изменение величин B_s и H_c наблюдается в области температур $T_{\text{ann}} = 350\text{--}400^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры отжига величины B_s и H_c не меняются, что указывает на завершение в пленке процесса кристаллизации наночастиц $\alpha\text{-Fe}$. Таким образом, оптимальной температурой для кристаллизации пленок является область $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Поэтому осажденные аморфные соединения были отожжены в вакуумной печи при 450°C .

На рис. 1, b представлены рентгеновские дифрактограммы пленок, снятые после их отжига, в зависимости от величины парциального давления азота $P(N_2)$. На дифрактограммах, показанных на рис. 1, b, не наблюдается каких-либо явных различий между РД пленок, осажденных в области давлений $P(N_2) < 3\%$, снятых до и после их отжига. Однако, при синтезе в области давлений $P(N_2) \geq 3\%$ формируются наноразмерные кристаллиты, которые внедряются в оставшуюся аморфную матрицу. Продукты кристаллизации в пленках, осажденных при различных $P(N_2)$, отличаются.

На рис. 3 приведены зависимости индукции насыщения B_s и коэрцитивной силы H_c пленок в зависимости от величины парциального давления азота $P(N_2)$, измеренные после отжига осажденных соединений. Как видно из рис. 3, отжиг приводит к увеличению значений индукции насыщения B_s пленок, но наибольший рост B_s наблюдается в пленках, осажденных при высоких давлениях $P(N_2)$. Значение B_s в пленках, осажденных в области давлений $P(N_2) < 5\%$, практически не меняется. В пленках, полученных при давлениях $P(N_2) \geq 5\%$, наблюдается монотонное уменьшение B_s . Зависимость

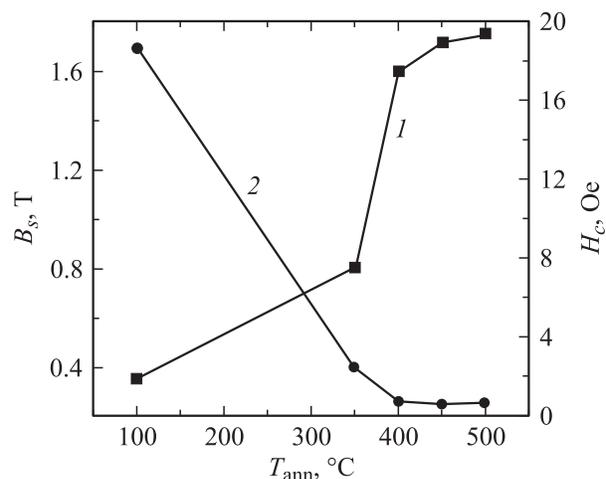


Рис. 4. Индукция насыщения B_s (1) и коэрцитивная сила H_c (2) пленок, осажденных при $P(N_2) = 5\%$, приведенные в зависимости от температуры отжига T_{ann} .

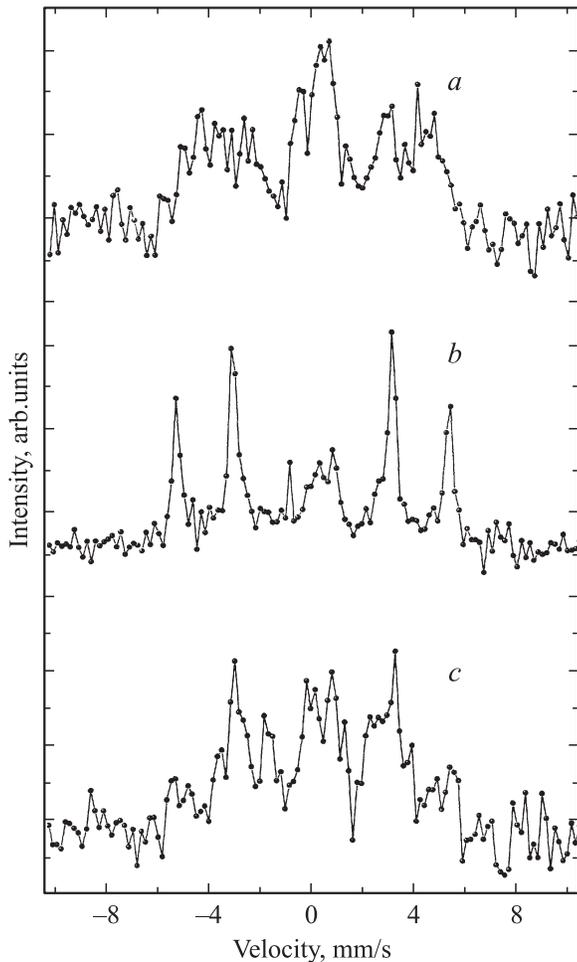


Рис. 5. Конверсионные электронные мессбауэровские спектры пленок, *a* — осажденные при $P(N_2) = 5\%$; *b* — осажденные при $P(N_2) = 5\%$ и затем отожженные при 450°C ; *c* — осажденные при $P(N_2) = 7\%$ и отожженные при 450°C .

коэрцитивной силы H_c пленок от величины $P(N_2)$, как видно из рис. 3, несколько другая. При повышении давления $P(N_2)$ величина H_c резко уменьшается, достигает минимального значения при $P(N_2) = 5\%$ и затем плавно увеличивается. Такие изменения магнитных свойств можно объяснить кристаллизацией в пленках соединений, по-разному влияющих на величину коэрцитивной силы. Так, в пленках, осажденных при давлениях $P(N_2) \leq 5\%$, причиной увеличения B_s является то, что при отжиге в таких пленках кристаллизуются в основном наноразмерные частицы $\alpha\text{-Fe}$. При отжиге пленок, осажденных в области давлений $P(N_2) > 5\%$, в них одновременно кристаллизуются наночастицы $\alpha\text{-Fe}$ и соединения TaN . На рис. 5 показаны мессбауэровские спектры пленок, осажденных при парциальном давлении азота $P(N_2) = 5\%$ (рис. 5, *a*) и затем отожженных при 450°C (рис. 5, *b*), а также пленки, осажденной при $P(N_2) = 7\%$ и отожженной при 450°C (рис. 5, *c*). Спектр пленки, осажденной при $P(N_2) = 5\%$ (рис. 5, *a*), не имеет зеемановской структуры линий и состоит из широких

линий, указывающих на то, что исследуемое соединение является аморфным.

Мессбауэровские спектры пленок, осажденных при $P(N_2) = 5\%$ и затем отожженных при 450°C (рис. 5, *b*), состоят из зеемановского секстиплета с ширинами линий $0.30 \pm 0.03 \text{ mm/s}$ и величиной эффективного магнитного поля на ядрах ионов железа $333.8 \pm 0.4 \text{ kOe}$. Площади линий зеемановского секстиплета относятся как $3:4:1:1:4:3$. Это означает, что магнитные моменты ионов железа в пленке ориентированы перпендикулярно волновому вектору гамма-излучения, направленного по нормали к плоскости поверхности пленок. Отсюда следует, что магнитные моменты ионов железа располагаются в плоскости пленок. На спектре в области „нулевой“ скорости доплеровского движения мессбауэровского источника наблюдаются линии, указывающие на то, что в пленках имеется небольшое количество соединений, в котором железо находится в парамагнитном состоянии. Параболическая форма фоновой линии спектра указывает на присутствие в пленках небольшого количества соединений железа в аморфном состоянии. По данным атомной силовой микроскопии пленки, полученные при $P(N_2) = 5\%$ и $T_{\text{анн}} = 450^\circ\text{C}$, состоят из $\alpha\text{-Fe}$ зерен размером $\sim 5\text{--}10 \text{ nm}$, что меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия. Доля нанокристаллитов в объеме этих пленок самая высокая. Таким образом, из данных АСМ, РД (рис. 1, *b*) и мессбауэровской спектроскопии (рис. 5, *b*) следует, что при отжиге пленок, осажденных при $P(N_2) = 5\%$, в них главным образом формируются наночастицы $\alpha\text{-Fe}$, кристаллизующиеся в аморфной матрице, причем плоскость (110) этих $\alpha\text{-Fe}$ -гранул преимущественно ориентирована параллельно поверхности пленок.

Как видно из рис. 5, *c* мессбауэровский спектр пленки, осажденной при $P(N_2) = 7\%$ и затем отожженной при 450°C , состоит из широких линий ($\sim 2 \text{ mm/s}$) зеемановского секстиплета. Анализ спектра показал, что он является суперпозицией линий, принадлежащих состоянию $\alpha\text{-Fe}$ и соединениям типа Ta_xN_y . Суммарные площади линий секстиплета относятся приблизительно как $3:4:1:1:4:3$, указывая на то, что магнитные моменты ионов железа расположены в плоскости пленки. В области „нулевой“ скорости в спектре наблюдаются линии, свидетельствующие, что в пленках имеется небольшое количество соединений железа в парамагнитном состоянии. Следовательно, данные мессбауэровской спектроскопии являются прямым подтверждением результатов исследований с использованием АСМ и РД, что при отжиге пленок, осажденных в области давлений $P(N_2) > 5\%$, в них одновременно кристаллизуются наночастицы $\alpha\text{-Fe}$ и соединения типа TaN .

В [16] выдвинуто предположение, что в случае плотного сосредоточения (сегрегации) вещества TaN происходит блокирование обменного взаимодействия между частицами $\alpha\text{-Fe}$ и магнитомягкие свойства пленок разрушаются. Это подтверждается данными измерений магнитных характеристик этих пленок, приведенных на рис. 3.

Пленки, в которых кристаллизуются только наноразмерные частицы α -Fe, имеют высокие магнитомягкие характеристики, потому что эффективная анизотропия в этом случае должна существенно подавляться за счет обменного взаимодействия наночастиц α -Fe [14]. Необходимо отметить, что, как показали эксперименты, отжиг осажденных при $P(N_2) = 5\%$ пленок приводит к формированию в них главным образом наночастиц α -Fe, кристаллизовавшихся в аморфной матрице, причем плоскость (110) этих α -Fe гранул преимущественно ориентирована параллельно поверхности пленок.

4. Заключение

В результате исследований установлены условия синтеза магнитомягких тонких пленок FeTaN с содержанием тантала 10 wt.% с использованием управляемой кристаллизации осажденных аморфных соединений. Определены зависимости микроструктуры и магнитных свойств от величины парциального давления азота в камере распыления. Показано, что в безазотных пленках ионы Ta замещают ионы Fe в α -Fe-решетке и образуется хорошо кристаллизующийся твердый раствор α -Fe(Ta). При повышении парциального давления азота структура осажденных пленок становится практически аморфной. В процессе отжига в пленках формируются нанокристаллическая α -Fe и другие фазы типа TaN, встраивающиеся в оставшуюся аморфную матрицу. Установлено, что высокие магнитомягкие свойства имеют пленки, осажденные при парциальном давлении азота $P(N_2) = 5\%$. Этот факт объясняется тем, что полученные пленки состоят главным образом из наноразмерных кристаллитов α -Fe, распределенных в аморфной матрице, причем размеры гранул α -Fe меньше 10 nm. Структура пленок кластерная. Они обладают наведенной одноосной анизотропией, формируемой ионами N, занимающими октаэдрические положения в решетке α -Fe.

Список литературы

- [1] X. Sui, M.H. Kryder. Appl. Phys. Lett. **63**, 1582 (1993).
- [2] T. Kiyomura, Y. Maruo, M. Gomi. J. Appl. Phys. **88**, 4768 (2000).
- [3] B.Y. Wong, X. Sui, D.E. Laughlin, M.H. Kryder. J. Appl. Phys. **75**, 5966 (1994).
- [4] O. Kohomoto. IEEE Trans. Magn., MAG-27, 3640 (1991).
- [5] S. Wang, M.H. Kryder. J. Appl. Phys. **69**, 5625 (1991).
- [6] D. Zheng, Y. Ma, D.Wu, T. Xie, F. Wei, Z. Yang. Phys. Stat. Sol. (a) **193**, 61 (2002). B. Ma, F.L. Wei, X.X. Liu, C.T. Xiao, Z. Yang. Mater. Sci. Eng. B **57**, 96 (1999).
- [7] R.D. Pehkle, F. Elliott. IEEE Trans **218**, 1088 (1960).
- [8] K. Nakauishi, O. Shimiz, S. Yoshida. IEEE Trans. Magn., MAG-28, 7128 (1992).
- [9] W.C. Chang, D.C. Wu, J.C. Lin, C.J. Chen. J. Appl. Phys. **79**, 5159 (1996).
- [10] M.K. Minor, B. Viala, J.A. Barnard. J. Appl. Phys. **79**, 5005 (1996).

- [11] Y. Ma, X. Li, T. Xie, F. Wei, Z. Yang. Mater. Sci. Eng. B **103**, 233 (2003).
- [12] F. Chen, Z. Zhigan, Z. Xu, C. Liao, C. Yan. Thin Solid Films **339**, 109 (1999).
- [13] S.A. Chambers, R.F.C. Farrow, S. Maat, M.F. Toney, L. Folks, J.G. Catalano, T.P. Trainor, G.E. Brown. Jr. J. Magn. Magn. Mater. **246**, 124 (2002).
- [14] K.H.J. Buschow. Handbook of Magnetic Materials. Vol. 10. D. Elsevier Science (1997). P. 433.
- [15] G. Herzer. IEEE Trans. Magn. **26**, 1937 (1990).
- [16] N. Hasegawa, M. Saito. IEEE Trans. Magn. Japan, MAG-6, 91 (1991).