

05;11

## Исследования влияния условий синтеза на свойства Fe—Al—N тонких пленок

© А.С. Камзин,<sup>1</sup> С.А. Камзин,<sup>1</sup> Фулинь Вей,<sup>2</sup> Зхенг Янг<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт магнитных материалов, Ланджоуский университет,  
730000 Ланджоу, Китай  
e-mail: kamzin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 28 апреля 2004 г.)

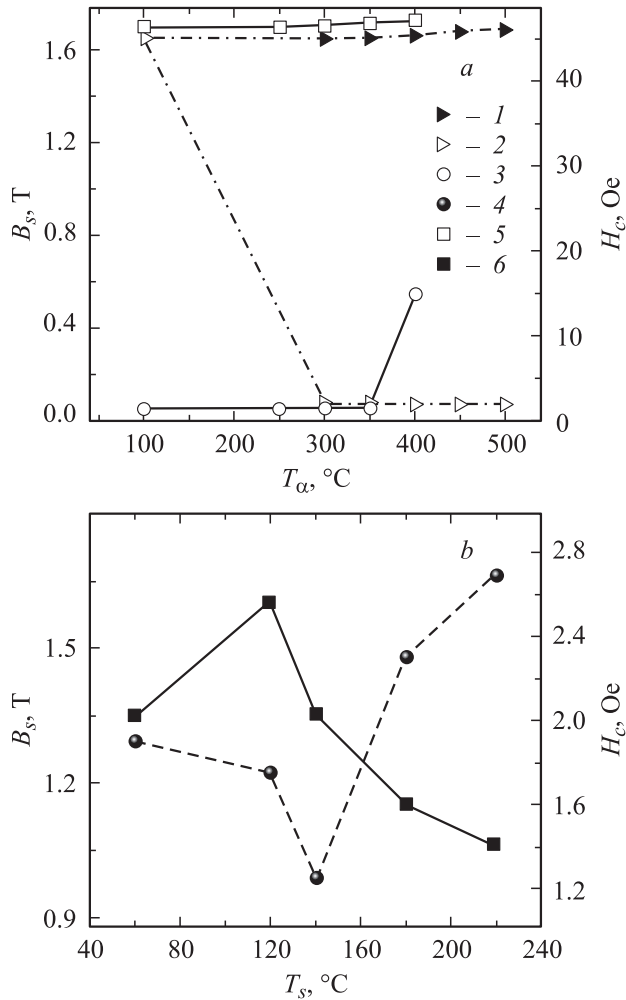
Исследованы магнитные свойства, микроструктура и морфология Fe—Al—N пленок, осажденных методом реактивного радиочастотного распыления и синтезированных тремя способами: *in-situ*, *ex-situ* (осаждение и последующий отжиг) и термоструктуризацией аморфных пленок. Синтезированные *ex-situ* пленки FeAlN имеют лучшие магнитомягкие характеристики. Метод термоструктуризации аморфных соединений дает пленки с наиболее стабильными по температуре свойствами.

Для повышения плотности записи информации на магнитных носителях необходимы материалы с высокой величиной коэрцитивной силы. Для качественной записи на таких носителях при 5000–7000 Ое величина поля в зазоре записывающей головки должна быть не менее 2.0 Т [1]. При этих условиях поле насыщения  $B_s$  в сердечнике записывающей головки должно быть равным  $\sim 20$  кГ или больше [2]. Наноструктурные FeXN пленки, X = Ta, Hf, Nb, Zr или Si, удовлетворяют перечисленным требованиям (см., например, [3] и ссылки там). В [4] было обнаружено, что пленки FeAlN обладают высокими магнитомягкими характеристиками. В данной работе изучено влияние условий синтеза на свойства пленок FeAlN, а именно: а) *ex-situ* — FeAlN сплавы осаждались на охлаждаемые подложки и затем отжигались, б) *in-situ* — FeAlN пленки синтезировались при осаждении, в) осаждались аморфные соединения FeAlN и затем отжигались.

Пленки осаждались методом магнетронного радиочастотного распыления на стеклянные подложки. Мишенью служила пластинка из чистого железа, частично накрытая алюминиевой фольгой. Количество Al в осаждаемых пленках регулировалось изменением площади, закрываемой фольгой из Al. Атомы N модифицируют кристаллическую решетку  $\alpha$ -Fe, формируя магнитомягкие свойства FeXN пленок. Однако этот процесс зависит от вероятности химического взаимодействия атомов азота с легирующим элементом X [4]. Выбранный нами третьим элементом Al хорошо взаимодействует с азотом [5]. Количество Al в пленках составляло 2.5% и строго контролировалось, чтобы избежать формирования немагнитных Al—N фракций [6]. Концентрация азота в пленках регулировалось изменением парциального давления азота в газовой смеси  $Ar^+N_2$  в камере распыления. Условия осаждения пленок следующие: давление в камере  $5 \cdot 10^{-7}$  Торр, давление газовой смеси  $Ar^+N_2$  при распылении  $2 \cdot 10^{-3}$  Торр, парциальное давление азота 0–8%, плотность мощности распыления  $2.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$ , скорость осаждения пленки  $20\text{--}30 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

**Синтез *ex-situ*.** Исследования магнитных свойств FeAlN соединений, осажденных на охлаждаемые подложки при различных парциальных давлениях  $P(N_2)$ , показали, что лучшими магнитомягкими характеристиками обладают пленки, синтезированные при  $P(N_2) = 3\%$ . При этом давлении осаждаются, как показали рентгеновские дифракционные исследования, нанокристаллические FeAlN пленки. Так, в области  $P(N_2) < 3\%$  на рентгеновских дифрактограммах наблюдается интенсивная, хорошо разрешенная линия (110) фазы  $\alpha$ -Fe. При повышении  $P(N_2)$  до 5% интенсивность этой линии уменьшается, а ширина увеличивается. На рентгеновских дифрактограммах пленок, осажденных при  $P(N_2) \geq 5\%$ , линия фазы  $\alpha$ -Fe расплывается и затем исчезает, что указывает на аморфное состояние этих соединений. Повидимому, все большее количество атомов N внедряется в  $\alpha$ -Fe и структура пленок аморфизуется.

Сильные остаточные напряжения, являющиеся источником магнитоупругой анизотропии, ухудшающей магнитомягкие свойства пленок, снимались при синтезе *ex-situ* отжигом в вакуумной печи при давлении  $5 \cdot 10^{-5}$  Торр. На рис. 1, а показаны зависимости индукции насыщения  $B_s$  и коэрцитивной силы  $H_c$  пленок FeAlN от температуры отжига  $T_a$ . Величина  $B_s$  практически не зависит от  $T_a$ , тогда как  $H_c$  незначительно повышается при отжиге в области  $T_a < 350^\circ\text{C}$ , а при  $T_a = 360^\circ\text{C}$  повышение  $H_c$  существенно. Изменения  $H_c$  от температуры отжига согласуются с данными РД исследований. Так, отжиг в области  $T_a < 350^\circ\text{C}$  практически не меняет вида рентгеновских дифрактограмм, тогда как при  $T_a > 350^\circ\text{C}$  на дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивности и уменьшение ширины линии (110) фазы  $\alpha$ -Fe. Это указывает на повышение степени кристаллизации зерен  $\alpha$ -Fe. Увеличение при этом среднего размера зерен  $\alpha$ -Fe подтверждается данными атомной силовой микроскопии (АСМ). Из результатов АМС следует, что в пленках как после осаждения, так и после отжига при  $200^\circ\text{C}$  размеры  $\alpha$ -Fe гранул почти одинаковы и составляют 10–20 nm. Это



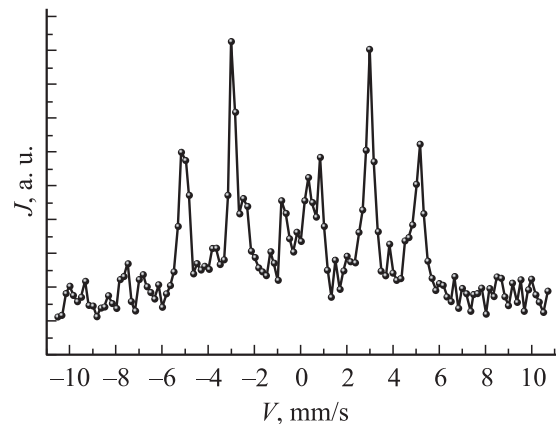
**Рис. 1.** *a* — зависимости величин  $B_s$  и  $H_c$  пленок FeAlN от температуры отжига  $T_a$  после осаждения на охлаждаемые подложки (3, 4) и температуры отжига  $T_a$  аморфных соединений (1, 2); *b* — от температуры подложки  $T_s$  (6, 4).

меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия этих зерен [2]. Границы зерен в пленке, отожженной при 200°C, на снимках АСМ более четкие, чем в не отожженной пленке. Это можно объяснить усилением процессов кристаллизации  $\alpha$ -Fe зерен при относительно низкой температуре отжига (200°C). Этот процесс вносит свой вклад в улучшение магнитомягких свойств FeAlN пленок, помимо вклада, возникающего от уменьшения остаточных напряжений. Отжиг при 400°C создает хорошие условия для кристаллизации гранул с размерами намного больше длины их обменных взаимодействий, что ухудшает магнитомягкие характеристики этих пленок.

На рис. 2 показан мессбауэровский спектр пленки FeAlN, отожженной при 350°C и снятый с регистрацией конверсионных и оже-электронов в геометрии обратного рассеяния. Анализ показал, что спектр состоит из зеемановского секстиплета с ширинами линий  $0.430 \pm 0.03$  mm/s, величиной эффективного магнитного

поля на ядрах ионов железа  $326 \pm 1$  кОе и нулевым квадрупольным расщеплением. Площади линий зеемановского секстиплета относятся как 3:4:1:1:4:3, указывая, что магнитные моменты ионов железа в пленке ориентированы перпендикулярно волновому вектору гамма-излучения, направленному по нормали к плоскости поверхности пленок. Отсюда следует, что моменты ионов железа располагаются в плоскости пленок. В области „нулевой“ скорости доплеровского движения мессбауэровского источника на спектре наблюдаются линии небольшой интенсивности, указывающие на присутствие в пленках некоторого количества железа в парамагнитном состоянии. Параболическая форма фоновой линии спектра свидетельствует о наличии в пленках небольшой доли аморфной фазы.

Синтез *in-situ*. На рис. 1, *b* представлены зависимости  $B_s$  и  $H_c$  от температуры подложки  $T_s$  при синтезе пленок *in-situ*. Пленки, осажденные при  $T_s = 120^\circ\text{C}$ , имеют наибольшие значения  $B_s$ . Объясняется это тем, что доля фазы  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, понижающей  $B_s$ , в данных пленках минимальна, как это следует из рентгеновских дифрактограмм. Коэрцитивная сила  $H_c$  пленок, осажденных при низких  $T_s$ , выше, чем при  $T_s = 120^\circ\text{C}$ . Это можно объяснять худшими при  $T_s < 120^\circ\text{C}$  условиями для кристаллизации  $\alpha$ -Fe зерен и присутствием больших остаточных напряжений. При повышении  $T_s$  до  $120^\circ\text{C}$  степень кристаллизации  $\alpha$ -Fe зерен увеличивается и снимаются остаточные напряжения. Все это приводит к понижению  $H_c$ . По данным РД исследований в области высоких температур  $T_s$  лучше формируется фаза  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. При этом растет количество  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, осаждаемого на гранях  $\alpha$ -Fe зерен, и ослабляются обменные ферромагнитные связи между  $\alpha$ -Fe гранулами. Пленки, синтезированные при  $T_s = 150^\circ\text{C}$ , имеют наименьшее значение  $H_c$ . По результатам РД исследований, пленки, полученные при  $T_s = 120^\circ\text{C}$ , состоят в основном из  $\alpha$ -Fe зерен, средние размеры которых менее 15 nm, тогда как пленки, осажденные при других  $T_s$ , состоят из  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N фаз. В пленках, синтезированных при



**Рис. 2.** Мессбауэровский спектр пленки FeAlN, отожженной при 350°C, снятый с регистрацией конверсионных и оже-электронов в геометрии обратного рассеяния.

Структурные и магнитные характеристики FeAlN пленок, синтезированных способами, описанными в работе

|                       | Ex-situ      | In-situ                                   | Кристаллизация из аморфного состояния |
|-----------------------|--------------|---|---------------------------------------|
| Фазовая структура     | $\alpha$ -Fe | $\alpha$ -Fe+ $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N | $\alpha$ -Fe + аморфная матрица       |
| Размер зерна $D$ , nm | 10–15        | 9–12                                      |                                       |
| Расширение решетки, % | 0.19–0.37    | от 0.23 до 0.14                           |                                       |
| $B_s$ , Т             | 1.8          | 1.58                                      | 1.65                                  |
| $H_c$ , Ое            | 1.2          | 1.8                                       | 2.5                                   |

$T_s = 150^\circ\text{C}$ , формируются главным образом нанокристаллы  $\alpha$ -Fe и небольшое количество  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. В области  $T_s > 150^\circ\text{C}$  количество фазы  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N увеличивается. Эти данные подтверждают предположение [7], что присутствие небольшого количества  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N фазы в FeAlN пленке улучшает их магнитомягкие свойства.

Синтез отжигом аморфных соединений. Аморфные пленки FeAlN осаждались при условиях, описанных выше, однако в течение распыления подложка вращалась с постоянной и определенной скоростью. Ось вращения подложки была смещена от центра круглой мишени, поэтому процесс осаждения был прерывистым. На рентгеновских дифрактограммах осажденных таким способом пленок отсутствуют линии, указывающие на наличие в этих пленках кристаллической структуры, следовательно, они аморфные. Затем пленки отжигались в вакуумной печи.

Зависимости индукции насыщения  $B_s$  и коэрцитивной силы  $H_c$  пленок от температуры отжига  $T_a$  показаны на рис. 1, а. При повышении температуры отжига, как видно из рис. 1, а, значение коэрцитивной силы  $H_c$  резко уменьшается и в области  $300 < T_a < 350^\circ\text{C}$  достигает минимума, в то время как величина  $G_s$  практически не меняется. Уменьшение  $H_c$  можно объяснить формированием нанокристаллических частиц  $\alpha$ -Fe, ферромагнитные обменные взаимодействия между которыми существенно подавляет локальную магнитокристаллическую анизотропию. Дальнейшее повышение температуры  $T_a$  не приводит к изменению величин  $B_s$  и  $H_c$  в пленках. На рентгеновских дифрактограммах, снятых после отжига, наблюдаются (110) линия  $\alpha$ -Fe фазы, интенсивность которой практически не меняется при повышении  $T_a$ , что указывает на неизменность как размеров  $\alpha$ -Fe частиц, так и доли  $\alpha$ -Fe фазы в этих пленках. Однако отжиг не приводит к полной кристаллизации пленок, поэтому они состоят из нанокристаллической  $\alpha$ -Fe и аморфной фаз, что подтверждается мессбауэровскими исследованиями. Кристаллизация  $\alpha$ -Fe гранул начинается при низких температурах  $T_a$  и заканчивается при  $300$ – $350^\circ\text{C}$ . Можно предположить, что в аморфных пленках атомы распределяются произвольным образом и с наибольшей вероятностью объединяются атомы, близкие по своим свойствам, поэтому при низких температурах отжига из аморфной матрицы кристаллизуются в первую очередь наноразмерные  $\alpha$ -Fe частицы. Затем вокруг гранул  $\alpha$ -Fe формируются Al–N соединения и подавляют их дальнейший рост.

В таблице просуммированы магнитные и структурные характеристики пленок, синтезированных вышеописанными методами. Из таблицы видно, что пленки, полученные методом ex-situ, обладают самыми высокими значениями индукции насыщения и самой низкой коэрцитивной силой. Эти пленки состоят главным образом из нанокристаллов  $\alpha$ -Fe, средний размер которых меньше длины обменного ферромагнитного взаимодействия между ними, что приводит к понижению локальной эффективной магнитокристаллической анизотропии пленок и улучшению магнитомягких свойств. Расширение решетки этих пленок приближается к критическому значению 0.28% и это также указывает на их хорошие магнитомягкие характеристики [8].

В FeAlN пленках, синтезированных in-situ, индукция насыщения ниже, чем в пленках, полученных ex-situ, что можно объяснить формированием  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N фазы, имеющей меньшую, чем в  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>, индукцию насыщения. Осаждение  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N на гранулах  $\alpha$ -Fe понижает ферромагнитное обменное взаимодействие между ними, и, несмотря на меньшие размеры зерен, коэрцитивная сила этих пленок выше, чем в синтезированных ex-situ. Кроме того, расширение решетки  $\alpha$ -Fe далеко от критической величины.

В результате проведенных исследований установлено, что пленки FeAlN, полученные методом синтеза ex-situ, имеют наилучшие магнитомягкие характеристики.

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

## Список литературы

- [1] Romankiw L.T. // J. Magn. Soc. Jap. 2001. Vol. 24. N 1. P. 1.
- [2] Buschow K.H. Handbook of Magnetic Materials. Vol. 10D. Elsevier, 1997. P. 433.
- [3] Zheng D., Ma Y., Wu D., Xie T., Wei F., Yang Z. // Phys. Stat. Sol. (a) 2002. Vol. 193. N 1. P. 61–68.
- [4] Viala B., Minor M.K., Barnard J.A. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 80. N 7. P. 3941.
- [5] Pehle R.D., Elliot F. // AIME Trans. 1960. Vol. 218. P. 1088.
- [6] Rogers D.J., Wang S., Laoghlín D.R., Kryder M.H. // IEEE Trans. Magn. 1992. Vol. MAG-28. N 5. P. 2419.
- [7] Wang S., Kryder M.H. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67. N 9. P. 5134.
- [8] Takahashi M., Shimatsu T., Shoji H. // Prog. ICF. 1992. N 6. P. 1483.