

Исследования свойств FeAlN тонких пленок в зависимости от способов синтеза

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

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

* НИИ магнитных материалов, Ланджоуский университет,
Ланджоу, 730000 Китай

E-mail: Kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2005 г.)

Исследованы микроструктура, морфология и магнитные свойства пленок FeAlN, осажденных методом реактивного радиочастотного распыления с последующим синтезом с использованием трех способов: *in situ*, *ex situ* (процессы распыления и отжига разделены) и термосталлизации аморфных сплавов. Пленки FeAlN, синтезированные методом *ex situ*, имеют лучшие магнитомягкие характеристики. Методом термосталлизации аморфных сплавов получены пленки с наивысшей стабильностью свойств по температуре. Наилучшими магнитомягкими свойствами обладают пленки толщиной 800–1000 нм. Установлены зависимости свойств FeAlN пленок от содержания в них азота и от температуры отжига. Определен режим синтеза наноструктурных тонких пленок FeAlN, обладающих лучшими магнитомягкими характеристиками (индукция насыщения $B_s = 1.8$ Т, коэрцитивная сила $H_C = 1.2$ Ое и магнитная восприимчивость μ_1 (1 МГц) = 3400).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-02-39006 и 05-02-17791) и Фонда естественных наук Китайской Народной Республики (грант № 60371016).

PACS: 81.15.Cd, 68.37.Yz, 68.60.Wm, 75.70.Ak

1. Введение

Решение задачи повышения плотности записи информации на магнитных носителях требует, с одной стороны, создания магнитных материалов с высокой величиной коэрцитивной силы в качестве носителей информации. С другой стороны, для качественной записи/чтения данных на таких носителях необходимы магнитные головки с величиной магнитного поля в зазоре не менее 2.0 Т [1]. При этих условиях индукция насыщения B_s в сердечнике записывающей головки должна составлять ~ 20 кГ или больше [2]. Кроме того, повышение плотности записи информации невозможно без дальнейшей миниатюризации магнитных головок записи/чтения.

Большое внимание исследователей привлекают наноструктурные FeXN тонкие пленки как магнетики, перспективные для использования в качестве магнитных головок записи/чтения информации со сверхвысокой плотностью. В этом случае легирующим элементом X может быть Ta, Hf, Nb, Zr, Si или Al (см. [3–7] и ссылки там). Магнитомягкие свойства FeXN пленок формируются благодаря введению атомов N, внедряющихся в структуру зерен α -Fe и модифицирующих ее [8]. Однако размеры зерен в этих материалах обычно меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия L_{ex} (≈ 35 нм) [9], и локальная магнитная анизотропия существенно понижается из-за сильной обменной связи между зернами [10]. Как известно [2], если магнитная анизотропия соединения невелика или ничтожно мала (не более единиц $J \cdot m^3$), оно имеет хорошие магнитомягкие характеристики. Следовательно,

основной предпосылкой магнитомягкого поведения материала является его низкая эффективная магнитокристаллическая анизотропия. Кроме того, для улучшения магнитомягких свойств вещества необходимо понизить его магнитоупругость, что приведет к уменьшению магнитоупругой анизотропии. Для синтеза пленок FeXN, обладающих требуемыми магнитомягкими свойствами, используются технологии, основывающиеся на двух методах. Первый метод — широко применяемая технология осаждения аморфных FeXN сплавов с последующим высокотемпературным отжигом. При оптимальных условиях отжига формируется нанокристаллическая структура и синтезируется пленка, обладающая магнитомягкими характеристиками. Второй метод — прямое осаждение нанокристаллических магнитомягких FeXN пленок, когда нужные свойства пленок формируются непосредственно в процессе распыления. Однако основные усилия исследователей были направлены на изучение магнитных свойств пленок FeXN в зависимости от количества атомов N и X в соединении, от режимов высокотемпературного синтеза пленок и т.д. Несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению процессов, формирующих свойства пленок FeXN, ряд вопросов остается открытым. Например, не выяснено, каким образом магнитомягкие свойства пленок FeXN могут зависеть от метода их синтеза и толщины пленки.

В настоящей работе представлены данные исследований микроструктуры и магнитных свойств тонких пленок FeAlN в зависимости от методов их синтеза, а именно *in situ*, *ex situ* и управляемый отжиг аморфных

сплавов. Также представлены результаты изучения влияния толщины пленки на ее микроструктуру и магнитные свойства.

2. Методы синтеза и экспериментальные исследования пленок

Для получения тонких пленок FeAlN были использованы следующие методы синтеза.

1) Процесс *in situ*. В этом случае нанокристаллические FeAlN пленки, обладающие магнитомягкими свойствами, синтезировались непосредственно в процессе распыления и осаждения на нагреваемых подложках, причем температура подложки регулировалась.

2) Процесс *ex situ*. В этом методе пленки FeAlN осаждались на подложки, охлаждаемые водой. Затем пленки для формирования нанокристаллической структуры и магнитомягких свойств отжигались в течение 1 часа при температуре 400°C.

3) Термоуправляемая кристаллизация полученных после осаждения аморфных пленок.

Для осаждения пленок был использован метод магнетронного распыления на подложки, которыми служили стеклянные или кремниевые (ориентации (111)) пластинки.

Известно [3–7], что магнитомягкие свойства тонких пленок FeAlN формируются при введении атомов азота, которые приводят как к модификации кристаллической решетки α -Fe, так и к уменьшению размера кристаллитов в синтезированной пленке. Возможность химического взаимодействия атомов азота существенно зависит от свойств третьего элемента X, а именно от его химической близости к азоту [11].

Коэффициент взаимодействия атомов Al и N составляет ~ 0.0025 , т. е. достаточно высок [12]. Это означает, что атомы Al и N могут объединяться и формировать алюминий-азотные соединения, понижая величину индукции насыщения B_S получаемых сплавов. Поэтому при синтезе пленок FeAlN количество атомов Al и N в пленках должно строго контролироваться, чтобы избежать формирования немагнитных фракций соединения алюминия с азотом [13].

Как показали предыдущие исследования [14], строгая дозировка количества металлов в напыляемых пленках возможна при использовании для распыления составной мишени. Основой такой мишени служит пластинка

из чистого железа, часть которой покрывается фольгой, изготовленной из высокоочищенного алюминия. В [7,15] установлено, что при накрывании алюминиевой фольгой 5% площади железной пластинки составной мишени содержание Al в осажденных пленках FeAlN соответствует 2.5%. Именно при таком соотношении Al и N, как показали эксперименты [15], пленки обладают наилучшими магнитомягкими характеристиками.

Концентрацию атомов N в синтезируемых пленках можно регулировать изменением парциального давления азота $P(N_2)$ при распылении ($P(N_2)$ — отношение давления азота к полному давлению газовой смеси в камере). В табл. 1 приведены условия, при которых осаждались пленки FeAlN.

Содержание атомов Fe и Al в синтезированных пленках было определено из энергетических дифракционных рентгенограмм. Величины индукции насыщения B_S и коэрцитивной силы H_C измерены с использованием высокочувствительного вибрационного магнитометра и чувствительного измерителя магнитного потока соответственно. Для исследований структуры пленок, фазового анализа и оценки размеров зерен, образующих пленку, использовался рентгеновский дифрактометр (РД). Фазовый анализ пленок проводился также с помощью мессбауэровской спектроскопии. Морфология пленок изучалась с использованием атомного силового микроскопа (АСМ).

3. Результаты экспериментов

3.1. Пленки FeAlN, синтезированные с использованием процесса *in situ*. Процесс *in situ* предполагает, что осаждение и кристаллизация FeAlN пленок осуществляется непосредственно в камере распыления. В этом случае пленки осаждались на нагретые подложки. На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы пленок FeAlN в зависимости от температуры подложки T_S . Интенсивность линии (110) фазы α -Fe невелика при осаждении пленки на менее горячие подложки (рис. 1). Это указывает на худшие условия кристаллизации состояния α -Fe. При повышении температуры подложки интенсивность линии (110) α -Fe фазы сначала растет, затем (при превышении $T_S = 120^\circ\text{C}$) уменьшается и при $T_S = 220^\circ\text{C}$ эта линия исчезает. В области $T_S = 120^\circ\text{C}$ интенсивность линии (110) максимальна. Значение 2Θ при $T_S = 120^\circ\text{C}$ почти совпадает с этой величиной для чистого α -Fe. По данным электронной микроскопии, эти пленки состоят главным образом из зерен α -Fe, средние размеры которых менее 15 nm. Пленки, осажденные при других температурах подложки, состоят из α -Fe и γ -Fe₄N фаз, причем их объемные фракции соизмеримы. Данные, полученные с использованием АСМ, подтверждают сделанные выводы о структурных особенностях пленок, синтезированных в режиме *in situ*. На рис. 2 представлены снимки, полученные с использованием АСМ с пленок, осажденных при

Таблица 1. Условия осаждения FeAlN пленок

| | |
|---|--|
| Давление в камере | 5×10^{-7} Torr |
| Давление газовой смеси Ar+N ₂ при распылении | 2×10^{-3} Torr |
| Парциальное давление азота | 0–8% |
| Плотность мощности распыления | $2.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$ |
| Скорость осаждения пленки | $20\text{--}30 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ |

температурах подложек 140 и 220°C соответственно. При повышении температуры подложки, как видно из рис. 2, границы зерен α -Fe становятся намного более четкими. Это можно отнести к формированию α -Fe₄N фазы, осаждаемой на гранях зерен α -Fe.

На рис. 3, *a* представлены зависимости величин индукции насыщения B_S и коэрцитивной силы H_C от температуры подложки. Пленки, осажденные при $T_S = 120^\circ\text{C}$, имеют (рис.3, *a*) наибольшую индукцию насыщения, что можно объяснить минимальным количеством в них фазы γ -Fe₄N (величина B_S соединения γ -Fe₄N меньше, чем в α -Fe). Коэрцитивная сила H_C пленок зависит от температуры подложки более сложным образом. Так, величина коэрцитивной силы пленок, осажденных при низких температурах подложки, выше, чем в случае $T_S = 120^\circ\text{C}$. Это можно объяснить худшими условиями для кристаллизации зерен α -Fe в этих пленках, а также наличием больших остаточных напряжений. Повышение температуры подложки до $\sim T_S = 120^\circ\text{C}$ меняет ситуацию, а именно увеличивается степень кристаллизации зерен α -Fe и снимаются остаточные напряжения. Все это приводит к понижению коэрцитивной силы. Дальнейшее повышение температуры подложки (об-

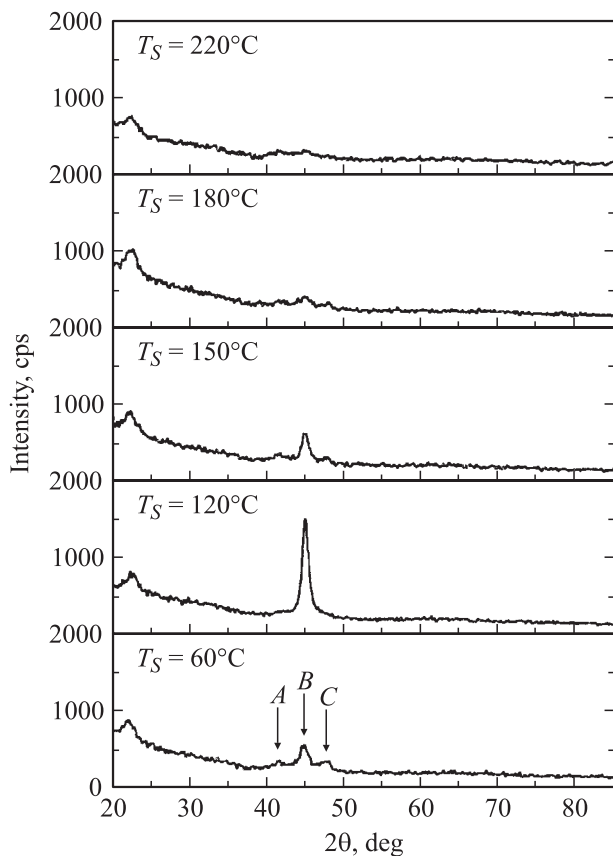


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок FeAlN, осажденных при различных температурах подложки T_S . Положения линий, относящихся к состояниям γ -Fe₄N (111), α -Fe (110) и γ -Fe₄N (200), обозначены стрелками A, B и C соответственно.

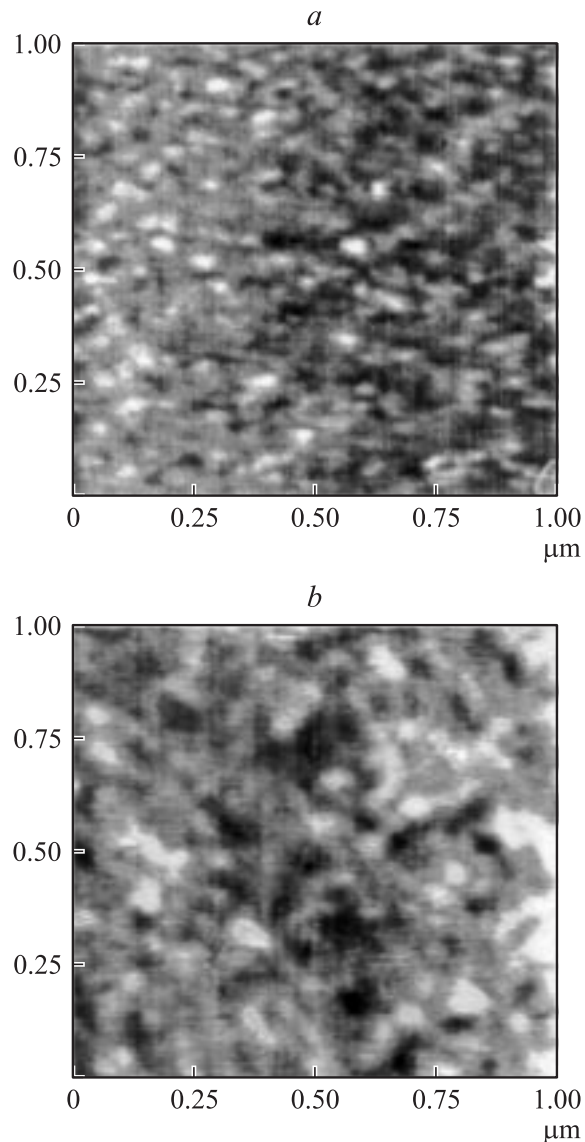


Рис. 2. АСМ-снимки пленок FeAlN, осажденных при 140 (*a*) и 220°C (*b*) соответственно.

ласть $T_S > 120^\circ\text{C}$) приводит к увеличению H_C . Отсюда можно сделать вывод, что при температурах подложки $T_S > 120^\circ\text{C}$ условия формирования фазы γ -Fe₄N лучше. Большее количество γ -Fe₄N осаждается на гранях зерен α -Fe, ослабляя ферромагнитные обменные взаимодействия между ними, являющиеся причиной большой коэрцитивной силы. Пленки, осажденные при $T_S = 150^\circ\text{C}$, имеют наименьшее значение H_C и хорошие магнитомягкие свойства. По-видимому, в области $T_S = 150^\circ\text{C}$ в пленках формируются главным образом наноразмерные кристаллиты α -Fe и небольшое количество γ -Fe₄N. В [16] высказано предположение, что наличие соответствующей доли γ -Fe₄N фазы в пленке FeAlN улучшает ее магнитомягкие свойства.

3.2. FeAlN пленки, синтезированные с использованием процесса *ex situ*. Рентгеновские

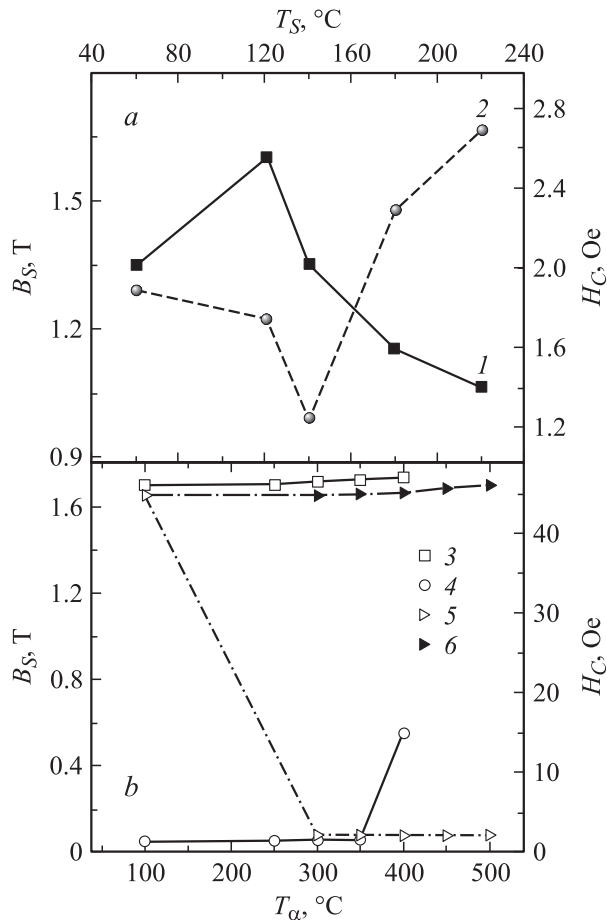


Рис. 3. Зависимости величин B_S и H_C пленок FeAlN от: *a* — температуры подложки T_S (1, 2); *b* — температуры отжига T_a после осаждения на охлаждаемые подложки (3, 4) и температуры отжига T_a аморфных соединений (5, 6).

дифрактограммы тонких пленок FeAlN, полученные после их осаждения, показаны на рис. 4, в зависимости от величины парциального давления азота $P(N_2)$ в камере распыления. Интенсивная и хорошо разрешенная линия на дифрактограммах рис. 4 принадлежит (110) рефлексу α -Fe фазы. Это означает, что плоскость (110) в пленках преимущественно ориентирована параллельно плоскости их роста. При повышении парциального давления $P(N_2)$ интенсивность линии (110) уменьшается, а ширина увеличивается. Осаждение при давлениях $P(N_2) \geq 5\%$ приводит к аморфизации структуры синтезированных пленок. Это хорошо видно из дифрактограммы на рис. 4, а именно при повышении давления азота $P(N_2)$ до 5% линия, относящаяся к фазе α -Fe, расплывается и затем при $P(N_2) \geq 5\%$ практически исчезает. Это объясняется тем, что все большее количество атомов N внедряется в α -Fe зерна, и структура осажденных пленок становится аморфной.

Данные, полученные из анализа рентгеновских дифрактограмм, подтверждаются результатами мессбауэровских измерений. На рис. 5 показаны мессбауэров-

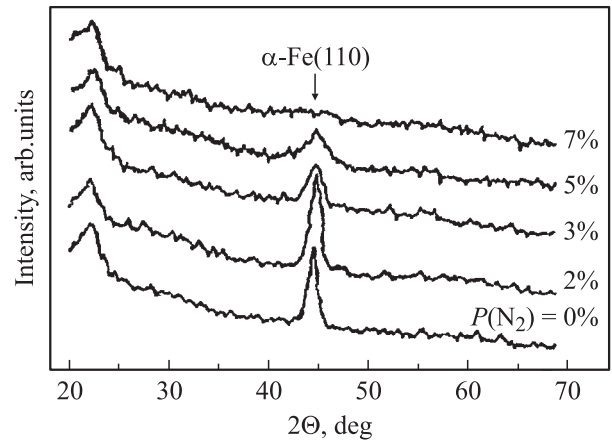


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы пленок FeAlN, осажденных при различных парциальных давлениях азота $P(N_2)$.

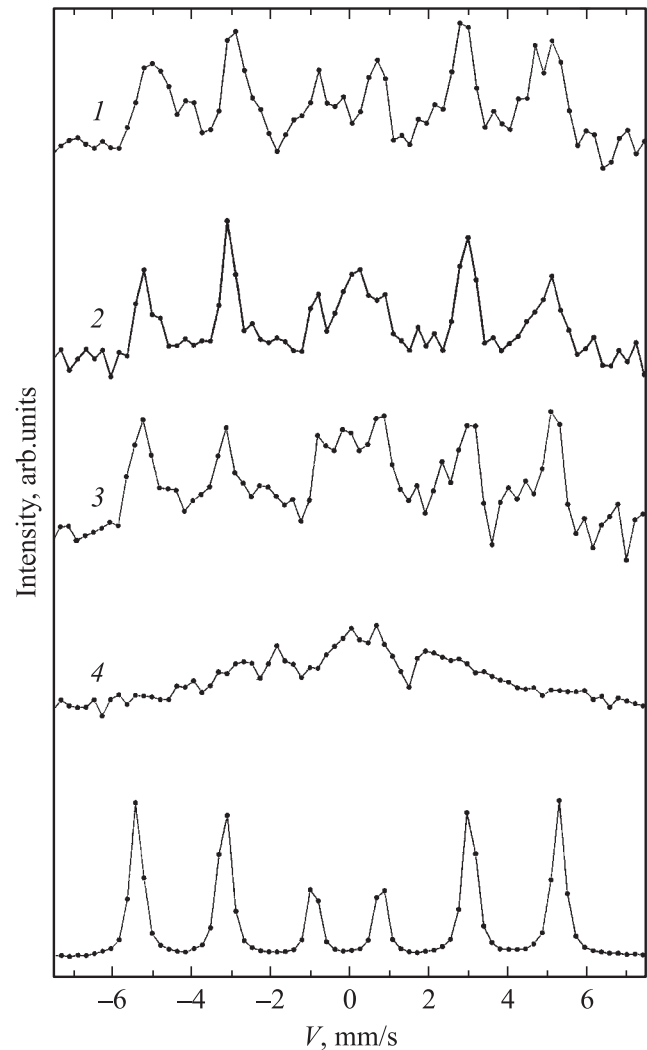


Рис. 5. Конверсионные электронные мессбауэровские спектры пленок FeAlN, осажденных при парциальных давлениях азота $P(N_2)$, равных 0, 3, 5 и 7% (1, 2, 3 и 4 соответственно). Внизу для сравнения приведен мессбауэровский спектр фольги α -Fe.

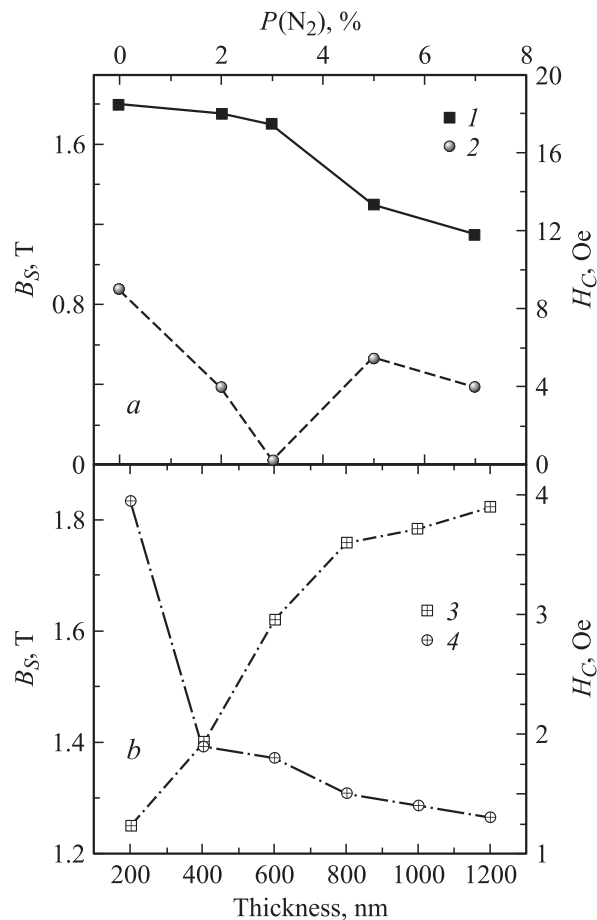


Рис. 6. Зависимости индукции насыщения B_S и коэрцитивной силы H_C пленок FeAlN: *a* — от величины парциального давления азота $P(N_2)$ при осаждении (1, 2) и *b* — от толщины пленок FeAlN, осажденных при $P(N_2) = 5\%$ (3, 4).

ские спектры пленок FeAlN, напыленных при разных величинах $P(N_2)$. Традиционные мессбауэровские измерения в геометрии пропускания гамма-излучения через образец неприменимы из-за толстой подложки, которая не пропускает резонансные гамма-кванты. Поэтому спектры получены с регистрацией конверсионных и Оже-электронов в геометрии обратного рассеяния. Анализ показал, что спектры пленок, осажденных при $P(N_2) \leq 5\%$, состоят из хорошо разрешенных компонентов зеемановских секстиплетов. Расчеты показали, что ширины линий составляют 0.43 ± 0.03 mm/s, величина эффективного магнитного поля на ядрах ионов железа 326 ± 1 kOe, квадрупольное расщепление равно нулю. На спектрах пленок, синтезированных в области давлений $P(N_2) \leq 3\%$, 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. На спектрах,

полученных при $P(N_2) = 5\%$, соотношение интенсивностей зеемановских линий отличается от 3:4:1:1:4:3. Это указывает на отсутствие преимущественной ориентации магнитных моментов. В области „нулевой“ скорости доплеровского движения мессбауэровского источника на спектре пленок, напыленных в области давления азота до 5%, наблюдаются линии небольшой интенсивности, указывающие на присутствие в пленках некоторого количества железа в парамагнитном состоянии. Мессбауэровские спектры пленок, полученных в области давлений $P(N_2) \geq 5\%$, не имеют зеемановской структуры и представляют собой набор широких линий, что свидетельствует о полной аморфности этих пленок.

Результаты измерений величин индукции насыщения B_S и коэрцитивной силы H_C в зависимости от $P(N_2)$ приведены на рис. 6. Как видно из рис. 6, пленки, осажденные при $P(N_2) = 3\%$ имеют наилучшие магнитомягкие характеристики. Полученные данные указывают, что осаждение нанокристаллических пленок FeAlN должно осуществляться при парциальном давлении азота в камере распыления, равном 3%.

Дополнительным фактором, улучшающим магнитомягкие характеристики, является слабая магнитоупругая анизотропия. Однако существующие (обычно сильные) остаточные напряжения создают в пленках магнитоупругую анизотропию [17,18]. Для того чтобы снять эти остаточные напряжения, применяется процедура отжига пленок. Для отжига использовалась вакуумная печь, давление в которой было $5 \cdot 10^5$ Torr.

На рис. 3, *b* показаны зависимости величин B_S и H_C пленок FeAlN от температуры отжига T_a . Параметр B_S практически не зависит от величины T_a . Коэрцитивная сила H_C остается практически неизменной при отжиге в области температур $T_a < 350^\circ\text{C}$. Отжиг при температуре $T_a = 350^\circ\text{C}$ приводит к значительному повышению величины H_C . Изменения структуры пленок в зависимости от температуры отжига можно оценить по

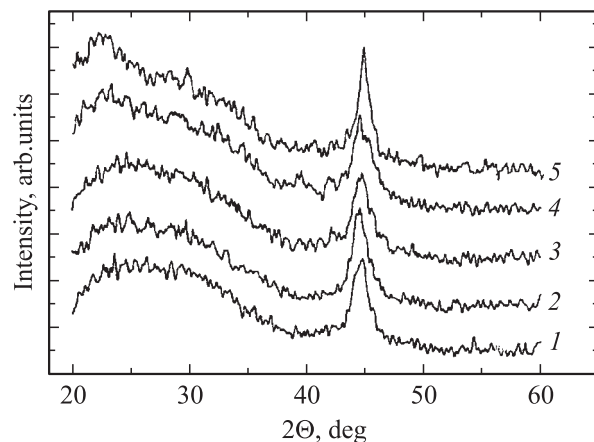


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы пленок FeAlN, полученные после осаждения при парциальном давлении азота $P(N_2) = 5\%$ (1) и после отжига при температуре 250 (2), 300 (3), 350 (4), 450 $^\circ\text{C}$ (5).

рентгеновским дифрактограммам, показанным на рис. 7. Как видно из рис. 7, отжиг при температурах ниже 350°C не приводит к заметному изменению вида РД. Небольшое понижение H_C происходит главным образом

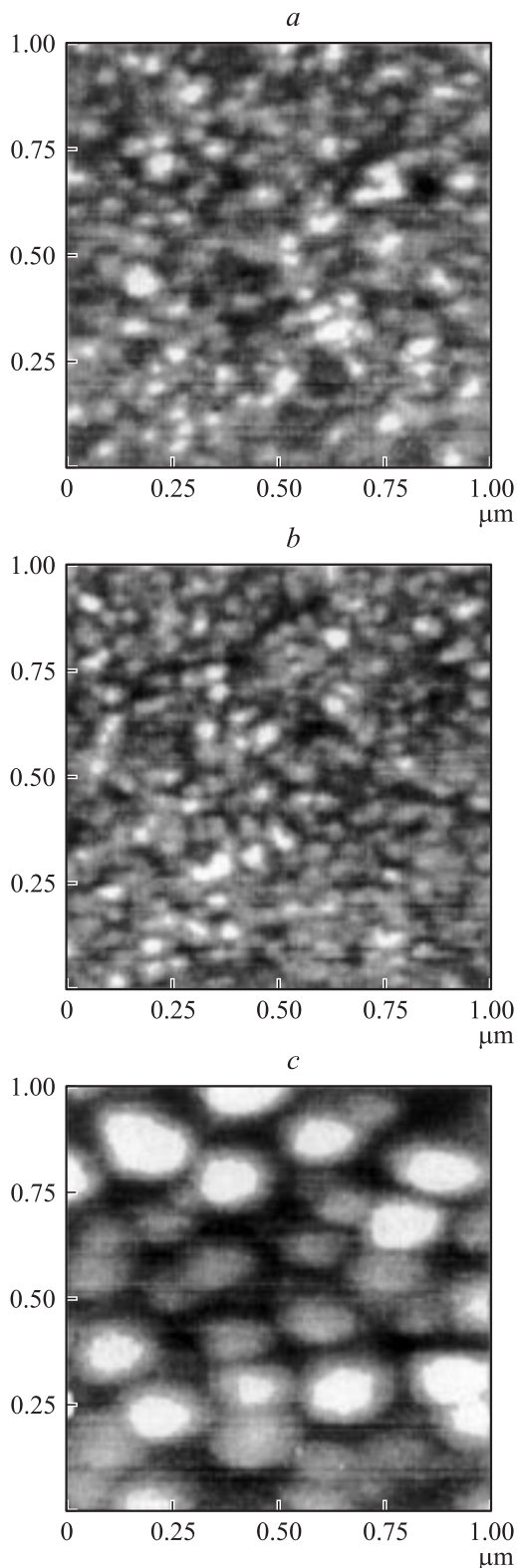


Рис. 8. АСМ-снимки осажденной пленки FeAlN (a) и пленки FeAlN, отожженной при 200°C (b) и 400°C (c).

из-за уменьшения остаточных напряжений при отжиге осажденных пленок. Отжиг в области температур $T_a > 350^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины линии (110). Это означает, что степень кристаллизации зерен $\alpha\text{-Fe}$ повышается и увеличивается их средний размер. В результате отжига величина H_C увеличивается. Этот вывод подтверждается данными, полученными с помощью АСМ. На рис. 8 представлены снимки, полученные АСМ с осажденной пленки и после ее отжига при температурах 200°C и 450°C соответственно. Из рис. 8 видно, что пленки состоят из кристаллитов. Как осажденная пленка, так и пленка, отожженная при температуре 200°C , имеют почти одинаковые по размеру зерна $\alpha\text{-Fe}$, а именно $10\text{--}20\text{ nm}$, что меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия нанокристаллитов $\alpha\text{-Fe}$ [2]. Интересно отметить, что границы зерен в пленке, отожженной после осаждения при 200°C , выглядят (рис. 8, b) более четкими по сравнению с наблюдаемыми в неотожженных пленках (рис. 8, a). Это можно объяснить тем, что процесс отжига при 200°C привел к увеличению кристаллизации $\alpha\text{-Fe}$ зерен, возможно, из-за ускорения внутренней диффузии атомов железа на границах этих гранул. Из сравнения АСМ-снимков, показанных на рис. 8, с АСМ-фотографиями пленок, синтезированных методом *in situ* (рис. 2), видно, что границы зерен $\alpha\text{-Fe}$ при повышении температуры подложки (рис. 2) становятся намного более четкими по сравнению с плохо различимыми границами в пленках, полученных при повышении температуры отжига в режиме *ex situ* (рис. 8).

Описанный процесс формирования наноструктурных пленок FeAlN, происходящий при относительно низкой температуре, также вносит свой вклад (дополнительно к возникающему при уменьшении остаточных напряжений) в улучшение магнитомягких характеристик этих пленок. Отжиг при температуре 400°C создает условия для хорошей кристаллизации гранул, размеры которых намного превышают длину обменного взаимодействия L_{ex} . Это приводит к ухудшению магнитомягких параметров пленок.

На рис. 9, a показан пример мессбауэровского спектра пленок FeAlN, отожженных при 400°C . Анализ показал, что спектр состоит из зеемановского секстиплета с ширинами линий $0.43 \pm 0.03\text{ mm/s}$, величиной эффективного магнитного поля на ядрах ионов железа $326 \pm 1\text{ kOe}$ и нулевым квадрупольным расщеплением. Ширины линий секстиплета существенно больше естественной ширины линии $\alpha\text{-железа}$ (0.23 mm/s). Это означает, что зеемановская компонента состоит из набора спектров от ансамбля частиц $\alpha\text{-Fe}$ нанометровых размеров $\sim 10\text{--}15\text{ nm}$. Площади линий зеемановского секстиплета относятся как $3:4:1:1:4:3$, что указывает на ориентацию магнитных моментов ионов железа в пленке перпендикулярно волновому вектору гамма-излучения, направленному по нормали к плоскости поверхности пленок. Следовательно, моменты ионов железа располагаются в плоскости

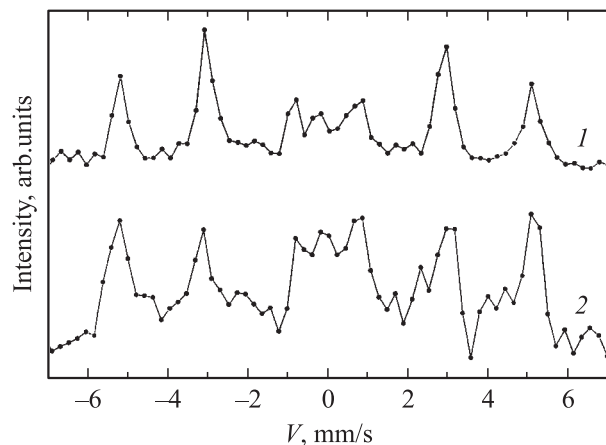


Рис. 9. Конверсионные электронные мессбауэровские спектры пленок FeAlN толщиной 1000 (1) и 600 nm (2), осажденных при $P(N_2) = 5\%$, Al=2.5% и отожженных при 350°C.

пленок. В области „нуля“ скоростей доплеровского движения мессбауэровского источника в 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.

3.3. Пленки FeAlN, синтезированные методом термоуправляемой кристаллизации осажденных аморфных пленок. Одним из эффективных методов получения нанокристаллических соединений является термоуправляемая кристаллизация аморфных сплавов. При осаждении в аморфном состоянии пленок FeAlN подложка в отличие от предыдущих случаев не находилась в статическом положении, а вращалась с постоянной скоростью. При этом ось вращения панели, на которую устанавливаются подложки, не совпадала с центром круглой мишени. Следовательно, процесс осаждения пленок был прерывистым. Осажденные пленки FeAlN получают аморфными только при определенных скоростях вращения панели с подложками. Остальные условия осаждения в камере распыления аналогичны описанному в табл. 1. Для кристаллизации наноразмерных α -Fe гранул аморфные сплавы после осаждения отжигались в вакуумной печи. На рис. 10 показаны рентгеновские дифрактограммы аморфных сплавов, отожженных при различных температурах. Как видно из рис. 10, на дифрактограммах пленок после их осаждения отсутствуют какие-либо линии, указывающие на наличие кристаллической структуры. Следовательно, пленки после осаждения являются аморфными. Отжиг пленок приводит к появлению на дифрактограммах линии (110) фазы α -Fe. Интенсивность этой линии немного увеличивается при повышении температуры отжига. Однако, как видно из рис. 10, отжиг аморфных пленок не приводит к полной кристаллизации аморфного состояния: пленки состоят из нанокристаллов α -Fe и аморфной

фазы. Кристаллизация гранул α -Fe начинается при низких температурах отжига и заканчивается в области 300–350°C. Можно предположить, что в аморфных пленках все атомы распределяются произвольным образом. Поскольку наибольшую вероятность к взаимодействию имеют атомы, близкие по свойствам, при низких температурах отжига из аморфной матрицы в первую очередь кристаллизуются наноразмерные частицы α -Fe. При этом алюминий-азотные соединения формируются вокруг гранул α -Fe и подавляют их дальнейший рост.

Зависимости магнитных свойств пленок от температуры отжига T_a показаны на рис. 3, b. При повышении температуры отжига T_a , как видно из рис. 3, b, значение коэрцитивной силы резко уменьшается и в области $T_a = 300$ –350°C достигает минимума, в то время как величина B_S практически не меняется. Уменьшение коэрцитивности можно объяснить формированием нанокристаллических частиц α -Fe, ферромагнитные обменные взаимодействия между которыми существенно подавляют локальную магнитокристаллическую анизотропию. Более высокая температура отжига не приводит ни к дальнейшему росту размеров частиц α -Fe, ни к увеличению доли α -Fe в пленках. Поэтому коэрцитивная сила и индукция насыщения пленок при повышении T_a не меняются.

3.4. Влияние толщины на свойства пленок FeAlN. Магнитные свойства материала тесно связаны с его структурой. В связи с этим было исследовано изменение структуры пленок FeAlN в зависимости от ее толщины. Для исследования зависимости свойств от толщины пленки FeAlN осаждались на подложки, охлаждаемые водой, и затем отжигались в вакуумной печи при давлении $\sim 5 \times 10^{-5}$ Торр в течение 1 часа при температуре 400°C. Условия осаждения пленок FeAlN приведены в табл. 1. Концентрация атомов N в синтезированных пленках составляла 5%. Содержание Al в осажденных FeAlN пленках составляло 2.5%, как это было установлено из энергетических дифракцион-

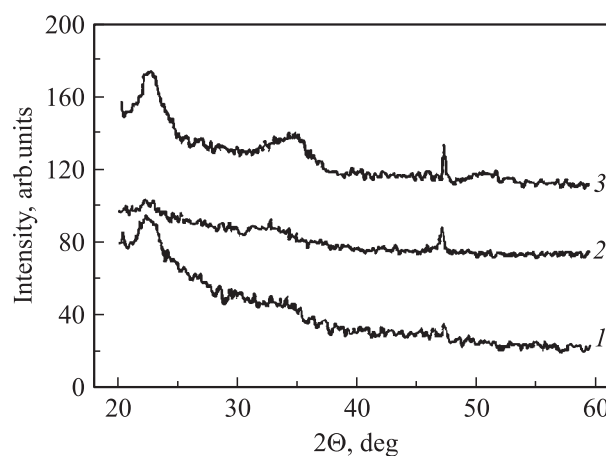


Рис. 10. Рентгеновские дифрактограммы аморфных сплавов FeAlN, полученные после напыления (1) и после отжига при температуре 350 (2) и 450°C (3).

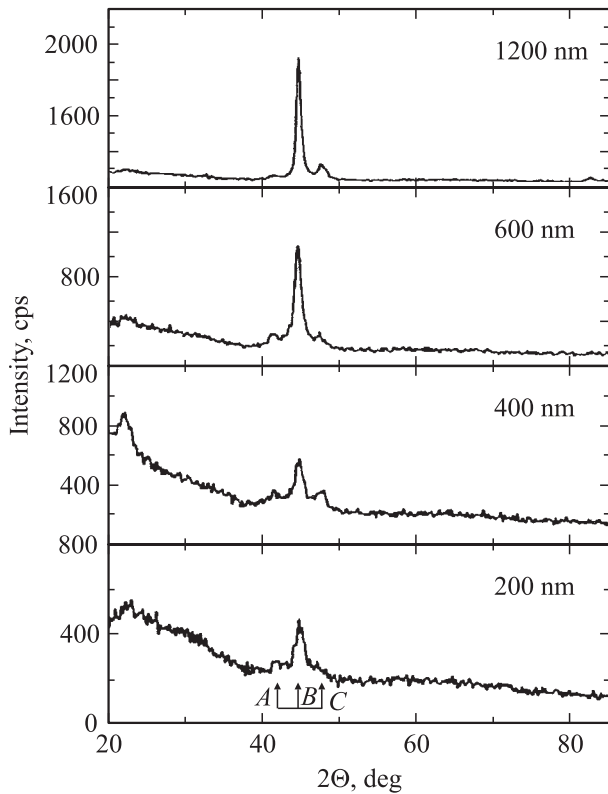


Рис. 11. Рентгеновские дифрактограммы пленок FeAlN различной толщины. Положения линий, относящихся к состояниям γ -Fe₄N (111), α -Fe (110) и γ -Fe₄N (200), обозначены стрелками A, B и C соответственно.

ных рентгенограмм. Именно при таком количестве Al пленки, как обнаружено в [7,15], обладают хорошими магнитомягкими свойствами.

На рис. 6, b показаны зависимости величин индукции насыщения B_S и коэрцитивной силы H_C от толщины синтезированных пленок FeAlN. При увеличении толщины пленки, как видно из рис. 6, b, величина B_S монотонно растет, а затем при толщине пленки 1000 nm насыщается. На рис. 11 показаны рентгеновские дифрактограммы пленок FeAlN различной толщины, на которых наблюдается три линии, принадлежащие фазам α -Fe (110), γ -Fe₄N (111) и γ -Fe₄N (200). Относительные интенсивности линий, принадлежащих этим состояниям, зависят от толщины пленки. С увеличением толщины пленки, как видно из рис. 11, количество фазы α -Fe повышается. Ростом количества фазы α -Fe можно объяснить увеличение B_S при увеличении толщины пленки до 600 nm. Однако при дальнейшем увеличении толщины пленки величина B_S не меняется. Поведение коэрцитивной силы H_C при увеличении толщины пленки противоположно изменению B_S . По данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 11), интенсивность линии (110), принадлежащей состоянию α -Fe, растет с повышением толщины пленки, указывая на увеличение количества фазы α -Fe. Однако ширина линии, соответствующая

состоянию α -Fe, на дифрактограммах (рис. 11) с увеличением толщины пленки меняется незначительно. Это значит, что средний размер зерен α -Fe в пленках FeAlN не меняется при изменении толщины и остается меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия между частицами. Таким образом, в более толстых пленках в объемной ферромагнитной корреляции находится большее количество гранул α -Fe. Чем больше зерен, тем сильнее обменные связи между ними и тем меньше эффективная анизотропия: в результате величина H_C понижается. Кроме того, при увеличении толщины пленки, как это видно из рис. 11, вид линии (110) состояния α -Fe меняется: интенсивность растет, а ширина уменьшается. Разумно предположить, что увеличение времени распыления приводит к повышению температуры подложки и улучшает условия кристаллизации. При этом кристаллизуются все более совершенные α -Fe гранулы, кроме того, уменьшаются остаточные напряжения. Все это способствует подавлению коэрцитивной силы в более толстых пленках.

На рис. 9 показаны мессбауэровские спектры пленок FeAlN различной толщины. Анализ показал, что спектры пленок толщиной 600 nm (рис. 9, b) состоят из нескольких зеемановских секстиплетов, дублетов квадрупольного расщепления и одиночной линии в области „нулевой“ скорости движения мессбауэровского источника. Для зеемановской компоненты с линиями наибольшей интенсивности были получены следующие параметры сверхтонкого расщепления: величина эффективного магнитного поля на ядрах ионов железа 326 ± 5 kOe, квадрупольное расщепление равно нулю. Это соответствует состоянию α -Fe. Ширины линий этого секстиплета достигают ~ 1.0 mm/s, указывая на то, что фаза α -Fe вносит в мессбауэровский спектр вклад в виде набора секстиплетов с эффективными магнитными полями в области 326 ± 5 kOe. Такая картина наблюдается, когда фаза α -Fe образована набором наноразмерных частиц. Другие компоненты (зеемановские секстиплеты с линиями небольшой интенсивности, дублеты квадрупольного расщепления и одиночная линия в области „нулевой“ скорости) являются вкладом в спектр от магнитных и немагнитных соединений типа FeN, как например γ -Fe₄N. При увеличении толщины пленки на мессбауэровских спектрах (рис. 9, a) наблюдаются зеемановские линии, принадлежащие состоянию α -Fe, и линии парамагнитной фазы. Соотношение интенсивностей секстиплета указывает, что при толщине пленок более 800 nm магнитные моменты ионов железа кристаллитов α -Fe ориентируются параллельно плоскости пленок.

4. Обсуждение и выводы

В табл. 2 просуммированы магнитные свойства и структурные характеристики пленок, синтезированных описанными выше методами. Расширение решетки α -Fe описывается соотношением $\Delta d(110)/d(110)$, где

Таблица 2. Структурные и магнитные характеристики пленок FeAlN, синтезированных способами, описанными в настоящей работе

| Характеристика | <i>ex situ</i> | <i>in situ</i> | Кристаллизация из аморфного состояния |
|-----------------------|----------------|--|---------------------------------------|
| Фазовая структура | α -Fe | α -Fe + γ -Fe ₄ N | α -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 , T | 1.8 | 1.58 | 1.65 |
| H_c , Oe | 1.2 | 1.8 | 2.5 |

$d(110)$ — расстояние между плоскостями (110). Из табл. 2 видно, что пленки, синтезированные методом *ex situ*, обладают наилучшими магнитомягкими свойствами, а именно самой высокой намагниченностью насыщения и самой низкой коэрцитивной силой. Эти пленки состоят главным образом из нанокристаллитов фазы α -Fe, причем средний размер зерен меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия L_{ex} . В результате сильного взаимодействия между зернами α -Fe локальная эффективная магнитокристаллическая анизотропия пленок понижается. Кроме того, расширение решетки приближается к критическому значению 0.28%. Известно [19], что пленки Fe–N с ориентацией (110) для α -Fe обладают хорошими магнитомягкими свойствами в области критической деформации решетки. Параметр μ достаточно высок, приблизительно 2000, при размере зерен менее 15 nm.

В случае синтеза пленок FeAlN методом *in situ* намагниченность насыщения ниже, чем в пленках, полученных способом *ex situ*. Это можно объяснить формированием фазы γ -Fe₄N, имеющей намагниченность насыщения, меньшую, чем у состояния α -Fe. Соединение γ -Fe₄N осаждается на гранях зерен α -Fe и понижает ферромагнитное обменное взаимодействие между гранулами α -Fe. Размеры зерен α -Fe в этом типе пленок меньше, тем не менее коэрцитивная сила пленок, полученных *in situ*, больше, чем в синтезированных методом *ex situ*. Кроме того, степень расширения решетки α -Fe далека от критического значения 0.28%, и это приводит к увеличению коэрцитивной силы.

Пленки FeAlN, полученные методом термостабильности аморфных сплавов, имеют (по сравнению с синтезированными двумя другими способами) наибольшую коэрцитивную силу и наивысшую тепловую стабильность.

Установлено, что наилучшими магнитомягкими свойствами (самой высокой намагниченностью насыщения и самой низкой коэрцитивной силой) обладают пленки толщиной более 800 nm. Пленки толщиной менее 800 nm многофазны, а при толщинах более 800 nm состоят главным образом из нанокристаллитов α -Fe. Средний размер кристаллитов \sim 15 nm меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия (\sim 35 nm) [9], и сильное обменное ферромагнитное

взаимодействие между гранулами α -Fe приводит к понижению локальной эффективной магнитокристаллической анизотропии пленок. Кроме того, расширение кристаллической решетки приближается к критическому значению 0.28% в плоскости (110), что также приводит к формированию пленок FeAlN с хорошими магнитомягкими свойствами [17].

Список литературы

- [1] L.T. Romankiw, J. Magn. Soc. Jpn. **24**, 1 (2001).
- [2] K.H. Buschow. Handbook of Magnetic Materials. Vol. 10D. Elsevier (1997). P/433.
- [3] M. Takahashi, T. Shimatsu. IEEE Trans. Magn. MAG **26**, 1485 (1991).
- [4] B.Y. Wang, S.S. Suwabe, F. Tsuneda, D.E. Laughlin. IEEE Trans. Magn. MAG **31**, 3967 (1995).
- [5] W.P. Jayasekaro, S. Wang, M.H. Kryder. J. Appl. Phys. **79**, 5880 (1996).
- [6] D. Zheng, Y. Ma, D. Wu, T. Xie, F. Wei, Z. Yang. Phys. Stat. Sol. (a) **193**, 61 (2002).
- [7] Y. Ma, X. Li, T. Xie, F. Wei, Z. Yang. Mater. Sci. Eng. B **103**, 233 (2003).
- [8] M.A. Russak, C.V. Jahens, E. Klokhelm, J.W. Lee, M.E. Re, B.C. Webb. J. Magn. Magn. Mater. **185**, 104 (1992).
- [9] J.F. Löffler, H.B. Braun, W. Wanger, G. Kostorz, A. Wiedenmann. Mater. Sci. Eng. A **304–306**, 1050 (2001).
- [10] G. Herzer. IEEE Trans. Magn. MAG **25**, 5, 3327 (1989).
- [11] B. Viala, M.K. Minor, J.A. Barnard. J. Appl. Phys. **80**, 7, 3941 (1996).
- [12] R.D. Pehkle. F. Elliott. AIME Trans. **218**, 1088 (1960).
- [13] D.J. Rogers, S. Wang, D.E. Laughlin, M.H. Kryder. IEEE Trans. Magn. MAG **28**, 5, w 419 (1992).
- [14] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев, А.Б. Шерман. И.С. Бараш. Сверхпроводимость: Физика, Химия, Технология **6**, 64 (1993).
- [15] А.С. Камзин, С.А. Камзин, Ф. Вей, З. Янг. ЖТФ **75**, 131 (2005).
- [16] S. Wang, M.H. Kryder. J. Appl. Phys. **67**, 9, 5134 (1990).
- [17] K. Sin, S.X. Wang. J. Appl. Phys. **79**, 8, 5901 (1996).
- [18] P. Zou, J.A. Bain. IEEE Trans. Magn. MAG **36**, 5, 2536 (2000).
- [19] M. Takahashi, T. Shimatsu, H. Shoji. Proc. ICF **6**, 1483 (1992).