

05

Синтез и магнитные свойства наноколонарных пленок никеля, осажденных в аргон-азотной атмосфере

© А.И. Линник, А.М. Прудников, Р.В. Шалаев, В.Н. Варюхин,
С.А. Костыря, В.В. Бурховецкий

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ,
Донецк, Украина
E-mail: linnikal@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2011 г.

С помощью магнетронного распыления никелевой мишени в атмосфере аргона с добавлением 2 vol.% азота получены ферромагнитные пленки, структура которых состоит из наноколонн, растущих перпендикулярно подложке. Рентгеноструктурный анализ и исследование магнитных свойств показали, что материал пленок является твердым раствором азота в никеле. Намагниченность насыщения пленок в 1.5–2 раза, а температура Кюри на 30 К ниже соответственно намагниченности и точки Кюри чистого никеля. Обнаружен размерный эффект: с уменьшением размера частиц пленки ниже 10 nm намагниченность резко уменьшается, и при 0.5 nm пленка вообще не является магнитоупорядоченной.

В настоящее время прилагаются большие усилия для разработки массивов хорошо организованных наноструктур, имеющих высокий потенциал практического применения в таких областях, как полупроводниковая техника, магнитооптика, сенсорные устройства и магнитные устройства хранения информации [1–3]. Особое внимание получили массивы магнитных нанопроводов, поскольку они имеют перспективу использования как магнитный носитель записи. Однако, чтобы достигнуть желательных субмикронных характеристик, требуются дорогие трудоемкие литографические методы, такие как „ebeam“ или фокусировочная лучевая литография. Альтернативным путем получения нанопроводов может быть бескаталитический метод формирования наноколонарных пленочных структур [4]. Образование нитрид-углеродных нанотрубчатых структур, растущих перпендикулярно подложке, в магнетронном способе распыления мишени происходит при наличии в

ростовой атмосфере азота. Подтверждением такого представления о роли азота может служить, например, получение фуллереноподобных пленок нитрида углерода [5].

Магнетронное распыление собственно магнитных металлов с целью получения наноклонарных структур практически не изучено. Цель настоящей работы — получение наноклонарных пленок никеля и изучение их магнитных свойств при наличии в составе металла азота.

Образцы пленок никеля получали магнетронным распылением никелевой мишени (ОСЧ) на подложки из стекла в атмосфере Ar с добавлением 2 vol.% N₂. Рабочее давление смеси составляло ~ 25 Pa, температура подложки — 530 K. Была выращена серия пленок, различающихся временем осаждения (при постоянной скорости роста ~ 10 nm/min) от 3 до 60 min, толщиной соответственно от ~ 30 до ~ 600 nm.

Морфологию поверхности пленок и их толщину (по сколу) анализировали полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопией на приборе JEOL JSM-6490 LV. Относительное количество азота в материале было определено с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3. Рентгеновский анализ полученных образцов проводили на установке ДРОН-3 в CoK_α-излучении.

Намагниченность насыщения материала пленок и ее зависимость от температуры измеряли с помощью индуктивно-частотной установки по изменению резонансной частоты $\Delta F \propto \Delta M = f(H)$ колебательного контура, в катушку которого помещали образец [6]. Данная методика позволяет прямо измерить значение намагниченности насыщения ферромагнитного пленочного образца. Принцип измерения основан на том обстоятельстве, что объект измерения является практически двумерным. При намагничивании образца такой формы перпендикулярно его плоскости „размагничивающее поле“ будет равно его намагниченности насыщения $4\pi M_s$ (в системе CGSM). Тогда, если изменять постоянное магнитное поле, индуктивно-частотная установка будет фиксировать изменение резонансной частоты F_{res} колебательного контура. В момент, когда внешнее поле H_{ext} достигает значения, равного $4\pi M_s$, происходит резкое изменение F_{res} . Естественно, точность измерения $4\pi M_s$ будет тем выше, чем в большей степени достигнута двумерность объекта (т. е. чем тоньше пленка) и его сплошность (достаточная для обеспечения магнитостатической связи отдельных элементов в плоскости пленки). Кроме того, можно утверждать, что, поскольку осаждаемые пленки являются изотропными в плоскости, возможное влияние плоскостной анизотропии на H_{ext} будет исключено.

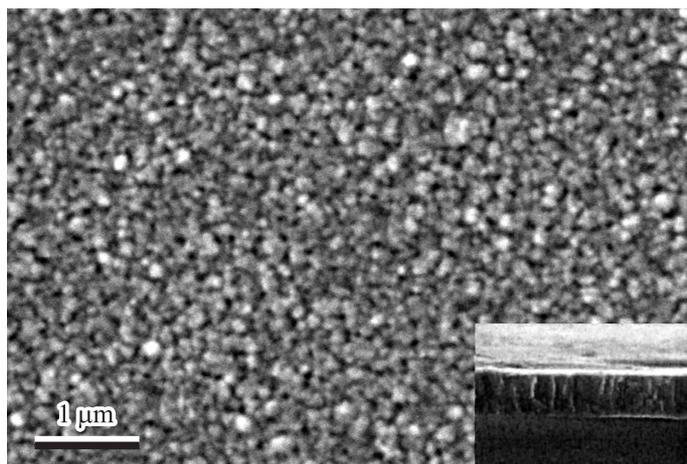


Рис. 1. Микрофотография поверхности и скола (на врезке) пленки никеля, осажденной в аргон-азотной атмосфере. Масштаб общий для поверхности и скола.

На рис. 1 представлена микрофотография поверхности и скола (на врезке справа внизу) пленки никеля, полученной в присутствии азота в ростовой атмосфере. Видно, что пленка действительно состоит из растущих перпендикулярно подложке отдельных наноклонн, соприкасающихся друг с другом. Диаметр наноклонн составляет 70–100 nm, их длина равна толщине пленки. Аналогичный рост в виде волокон (правда, неупорядоченных) наблюдался при синтезе нитрида никеля методом распыления никелевой мишени ионным пучком азота [7].

Химический анализ полученных образцов подтвердил, что в состав пленок кроме никеля входит азот в количестве ~ 3 at.%. Это позволяет сделать предположение о том, что материал пленок действительно является не чистым никелем, а либо твердым раствором азота в никеле, либо малоазотистой фазой нитрида никеля. Твердый раствор азота в никеле предполагает, что наличие небольшой концентрации атомов азота в междоузлиях может привести к расширению кристаллической решетки металла. Это естественно, приведет к изменению магнитных свойств никеля. Еще более заметными будут отличия магнитных свойств в нитриде никеля Ni_4N , единственной ферромагнитной нитридной фазе [7,8].

Исследование магнитных свойств и рентгеноструктурный анализ полученных образцов позволили более точно охарактеризовать материал пленок и установить основные особенности магнитного поведения синтезированных пленочных структур.

Все образцы, полученные в эксперименте, независимо от толщины были ферромагнитными. Кроме того, для них выполнялся критерий двумерности (толщина пленок не превышала $1 \mu\text{m}$, диаметр исследуемой области составлял 2mm), а сплошность обеспечивалась достаточной близостью отдельных элементов формируемой нанокolonарной структуры (рис. 1). Поэтому примененный нами метод измерения намагниченности насыщения позволил достаточно точно определить этот параметр для всех исследованных пленок. На рис. 2 представлена зависимость намагниченности насыщения $4\pi M_S$ изученных пленок от их толщины h при комнатной температуре. Как видно, данная зависимость носит резко нелинейный характер: с уменьшением h ниже 100nm $4\pi M_S$ очень быстро падает, причем экстраполяция кривой $4\pi M_S = f(h)$ на нулевое значение намагниченности дает значение $h \sim 5 \text{nm}$, при котором пленка вообще не является магнитоупорядоченной.

Из рис. 2 также видно, что величина $4\pi M_S$ для исследованных пленок не превышает 3500G , тогда как табличное значение $4\pi M_S$ для никеля составляет 6084G . В работе [9] для пленок никеля, содержащих небольшую добавку азота, приводится значение $4\pi M_S \approx 5200 \text{G}$, т.е. также ниже, чем для чистого никеля. Отсюда можно заключить, что материал наших пленок представляет собой, по-видимому, твердый раствор азота в никеле.

Сравнительно низкое значение $4\pi M_S$ предполагает, что в данных азотсодержащих никелевых пленках обменные взаимодействия ослаблены по сравнению с чистым никелем и соответственно должна быть более низкой температура Кюри. Действительно, из температурной зависимости $4\pi M_S$ пленки толщиной $h = 100 \text{nm}$, представленной на вставке рис. 2, видно, что с ростом температуры намагниченность плавно уменьшается, а затем в районе $T = 600 \text{K}$ наблюдается резкое падение $4\pi M_S$ до 0, фиксируя точку Кюри $T_C = 600 \text{K}$, тогда как для чистого никеля $T_C = 631 \text{K}$. Насколько нам известно, до настоящего времени нет данных о точке Кюри ферромагнитных соединений никель-азот, поэтому будем основываться на наших данных; и таким образом, мы можем утверждать, что и этот последний результат также свидетельствует, что материал наших пленок — это, очевидно, твердый раствор азота в никеле.

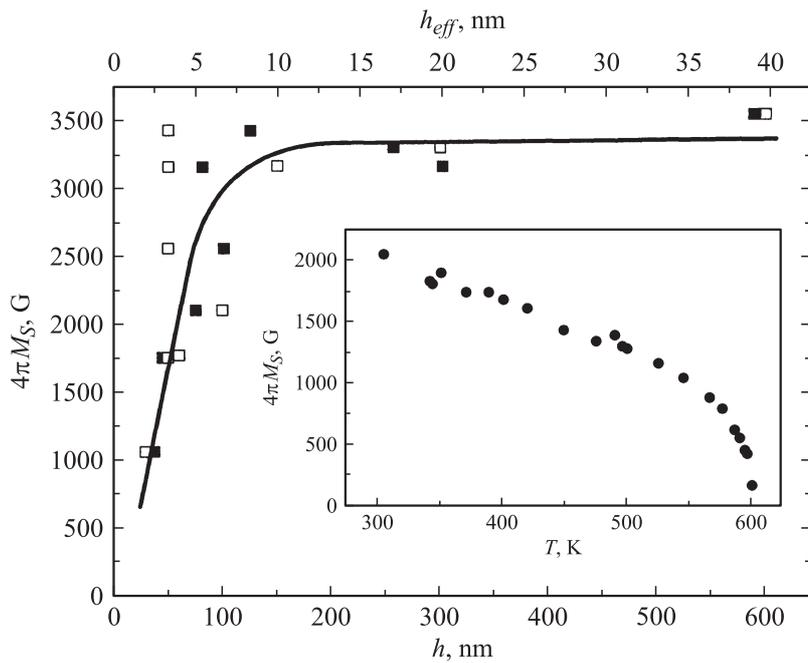


Рис. 2. Зависимость намагниченности насыщения $4\pi M_S$ от толщины нанокolonарных пленок никеля: h — реальная толщина (белые квадратики); h_{eff} — эффективная толщина (черные квадратики). На вставке — температурная зависимость намагниченности насыщения нанокolonарной пленки никеля с $h = 100$ nm.

Рентгеновская спектроскопия является одним из эффективных методов, позволяющих установить кристаллическую структуру материала исследованных пленок. На рис. 3 приведена дифрактограмма одной из пленок толщиной ~ 300 nm. Анализ этого спектра показал, что в нем присутствуют линии, близкие к линиям ГЦК-решетки никеля (показаны на рис. 3 для концентрации азота 0%). Отличие заключается лишь в некотором уширении и сдвиге линий в сторону меньших углов (в то же время отметим, что, как видно из увеличенного масштаба части спектра, в материале пленки появились следы фазы нитрида Ni_4N). Сдвиг брэгговских рефлексов прямо указывает на увеличение

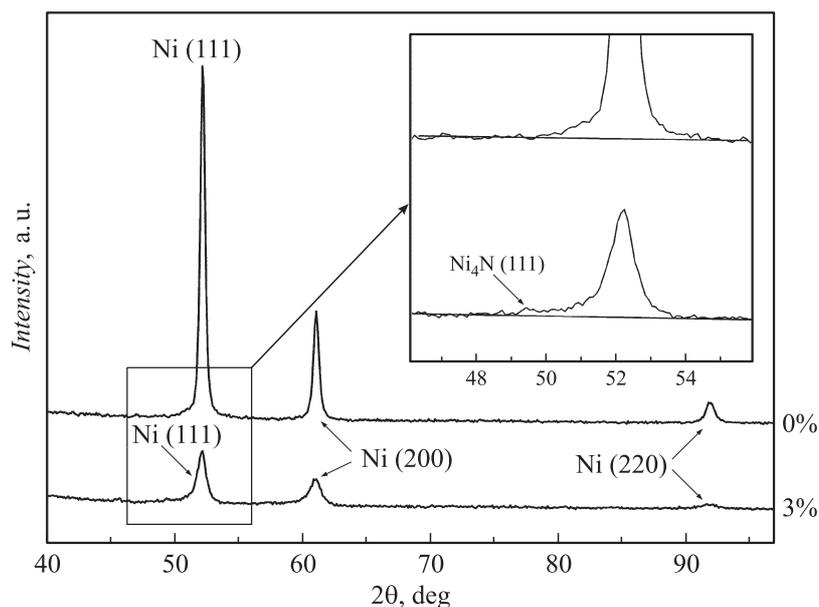


Рис. 3. Дифрактограмма образца наноклонарной пленки никеля толщиной ~ 300 nm. На вставке — часть спектра в увеличенном масштабе.

параметра ГЦК-решетки никеля, что свидетельствует об образовании твердого раствора азота в никеле. Это, в свою очередь, обусловило все наблюдаемые магнитные свойства данных пленок. Что касается уширения рефлексов, то это может свидетельствовать о сравнительно малом размере кристаллитов, из которых построена пленка. Оценка этого размера по формуле Шеррера дает величину, близкую к 30 nm, что на порядок меньше толщины исследованной пленки. Такое же поведение наблюдается для остальных пленок. Рентгеновские спектры пленок толщиной менее 100 nm снять не удалось из-за очень малого объема активного материала. Тем не менее мы полагаем, что и для них сохраняется правило — размер кристаллитов примерно на порядок меньше толщины пленки.

Теперь мы можем утверждать, что наблюдаемый в данном эксперименте размерный эффект (рис. 2) следует относить не к толщине

пленки, а к размеру ферромагнитных частиц. Нанокolonны, являющиеся основным структурным элементом синтезированных пленок, очевидно, представляют собой поликристаллические образования, состоящие из никелевых кристаллитов, неплотно прилегающих друг к другу. Поскольку прямо измерить размер кристаллитов не удалось, мы использовали результаты рентгеновского анализа, а также применили следующий косвенный способ. Для наших сравнительно неплотных нанокolonарных пленок можно положить, что если частицы осажденного металла предельно уплотнить, то при той же площади пленки ее толщина заметно уменьшится. Именно эту эффективную толщину пленки h_{eff} (для которой отклик индуктивно-частотной установки совпадает с откликом от той же пленки реальной толщины) можно определить расчетным путем с помощью примененной нами индуктивно-частотной методики. Разность амплитуд ΔA сигнала индуктивно-частотной установки для ферромагнитного пленочного образца в размагниченном состоянии и в состоянии магнитного насыщения выражается соотношением

$$\Delta A \sim M_S h_{eff},$$

где M_S — намагниченность насыщения, h_{eff} — толщина предельно плотной пленки.

Величина намагниченности насыщения M_S наших пленок была однозначно определена по упомянутой выше методике, поэтому, чтобы рассчитать эффективную толщину h_{eff} Ni-пленки достаточно сравнить величины ΔA для исследуемой пленки и для образцовой пленки с известной толщиной и намагниченностью насыщения. В качестве образцового объекта была выбрана монокристаллическая пленка железиттриевого граната ($4\pi M_S = 1200$ G) толщиной 130 nm (считаем, что для нее $h_{eff} = h$). Как показал расчет, для всех исследованных пленок h_{eff} оказалось примерно на порядок меньше реальной толщины пленок. Размер никелевых кристаллитов, определенный из уширения брэгговских рефлексов (см. выше), как раз на порядок меньше толщины пленки. Тогда можно говорить о том, что h_{eff} соизмеримо с размером ферромагнитных частиц, из которых построены данные нанокolonарные пленки. На рис. 2 черными квадратиками обозначены значения h_{eff} , которые соответствуют измеренным значениям $4\pi M_S$. Теперь упомянутое выше экстраполированное значение толщины пленки $h \sim 5$ nm, при которой исчезает спонтанный магнетизм, соответствует $h_{eff} \sim 0.5$ nm (или размеру кристаллитов ~ 0.5 nm). Отметим, что аналогичный

размерный эффект наблюдается и для слоев Co в составе многослойных пленок Co/Si [10]. В этой работе показано, что в слоях чистого Co спонтанный магнетизм исчезает при толщине ~ 0.3 nm, что согласуется с нашими результатами. Таким образом, можно сделать вывод, что в данных никелевых пленках размерный эффект начинает проявляться при размере частиц менее 10 nm.

Итак, осаждение никеля в атмосфере, содержащей азот, приводит к внедрению атомов азота в растущую кристаллическую решетку никеля и расширяет ее с образованием твердого раствора азота в никеле. Однако механизм предпочтительного роста кристаллов никеля (вернее, твердого раствора азота в никеле) в виде поликристаллических нанокolonн, перпендикулярных подложке (рис. 1), неясен.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что при магнетронном распылении никелевой мишени в атмосфере аргона с примесью азота на стеклянной подложке формируются нанокolonнарные ферромагнитные пленки. Пленки имеют следующие характерные свойства:

1) структура пленок состоит из нанокolonн диаметром 70–100 nm, которые растут по нормали к подложке на всю их толщину;

2) ферромагнитный материал пленок представляет собой твердый раствор азота в никеле с намагниченностью и точкой Кюри ниже, чем у чистого никеля.

Установлено, что в пленках никеля, осажденных в аргон-азотной атмосфере, наблюдается размерный эффект: при размере частиц менее 10 nm намагниченность насыщения $4\pi M_S$ быстро уменьшается и для частиц размером ~ 0.5 nm пленка вообще не является магнитоупорядоченной.

Список литературы

- [1] Masuda H., Asoh H., Watanabe M., Nishio K., Nakao M., Tamamura T. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 189.
- [2] Xiao Z.L., Han C., Welp U., Wang H., Vlasko-Vlasko V., Kwok W., Miller D., Hiller H., Cook R., Willing G., Crabtree G. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 2869.
- [3] Navas D., Hernandez-Velez M., Vazquez M., Lee W., Nielsch K. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 192501.
- [4] Shalaev R., Ulyanov A., Prudnikov A., Shin G., Yoo S., Varyukhin V. // Phys. Status Solidi A. 2010. V. 207. N 10. P. 2300.

- [5] *Neidhardt J., Cziga'ny Zs., Brunell I.F., Hulman L.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93 (5). P. 3002.
- [6] *Довгий В.Т., Линник А.И., Пащенко В.П., Деркаченко В.Н., Прокотко В.К., Турченко В.А., Давыдейко Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 14. С. 81.
- [7] *Кузнецов Д.Л., Угодников Г.Г., Филатов И.Е.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 2. С. 90.
- [8] *Wriedt H.A.* // Bulletin of Alloy Diagrams. 1985. V. 6. N 6. P. 558.
- [9] *Жигалов В.С., Фролов Г.И., Мягков В.Г., Жаров С.М., Бондаренко Г.В.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 9. С. 136.
- [10] *Васьковский В.О., Патрин Г.С., Великанов Д.А., Свалов А.В., Савин П.А., Ювченко А.А., Щеголева Н.Н.* // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 291.