

05

Магнитные свойства и термическая модификация наноструктурных пленок нитридов никеля

© А.И. Линник, А.М. Прудников, Р.В. Шалаев, Т.А. Линник,
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 августа 2012 г.

С помощью магнетронного распыления никелевой мишени в атмосфере аргона с добавлением от 0.2 до 70 vol. % азота синтезированы наноструктурные пленки нитридов никеля от фазы Ni до фазы Ni₂N. Определены намагниченность насыщения $4\pi M_s$ и температура Кюри T_C твердого раствора азота в никеле и нитрида Ni₄N. С увеличением концентрации азота $4\pi M_s$ и T_C уменьшаются соответственно до 800 G и 490 K. При нагреве на воздухе пленки нитридов никеля испытывают трансформацию с потерей азота вплоть до фазовых переходов со сменой структуры. В частности, парамагнитный нитрид Ni₂N при нагреве до 600 K переходит в ферромагнитную фазу Ni в виде твердого раствора азота в никеле.

В последние годы нитриды переходных металлов привлекают большое внимание благодаря их уникальным физическим свойствам. В частности, эти материалы могут использоваться в качестве оптического и коррозионно-устойчивого покрытий, электрических контактов, диффузионных барьеров и др. [1,2]. С другой стороны, внедрение азота в переходной металл позволяет регулировать его магнитные свойства (коэрцитивную силу, магнитный момент) [3,4], что может

быть полезным в различных областях техники. Нитриды переходных металлов, как правило, метастабильны, поэтому интерпретация экспериментальных результатов может быть неоднозначной. Система Ni–N имеет только несколько хорошо идентифицированных фаз. При постепенном увеличении содержания азота ГЦК-структура чистого Ni сначала переходит в ГЦК (Ni₄N)_I- и ГЦТ (Ni₄N)_{II}-модификации, затем в ГПУ Ni₃N и, наконец, в ОЦТ Ni₂N [5]. В то же время многочисленные эксперименты по синтезу пленочных нитридов никеля показали, что состав пленок является смесью различных нитридных фаз вплоть до чистого никеля [6,7], хотя существует очевидная зависимость от содержания азота: чем больше азота, тем более насыщенные азотом нитридные фазы входят в состав пленки. Кроме того, некоторые исследователи обнаружили ферромагнетизм в нитридной фазе Ni₃N [8]. Однако в работе [9] методом распыления в многодипольной СВЧ-плазме были получены однофазные (либо в смеси с Ni₂N) слои нитрида Ni₃N, и при этом было однозначно установлено, что фазы Ni₃N и Ni₂N не являются ферромагнитными, а проявляют парамагнитное поведение. Таким образом, противоречивые данные о магнитных свойствах и недостаточно изученное поведение соединений Ni–N (в частности, в виде наноструктурных пленок) под влиянием внешних воздействий требуют дополнительных исследований.

В данной работе методом магнетронного распыления синтезирован весь спектр пленок нитридов никеля (начиная с фазы Ni и заканчивая фазой Ni₂N) и исследованы изменение их магнитных свойств и модификация структуры при нагреве на воздухе.

Образцы наноструктурных пленок нитридов никеля получали магнетронным распылением никелевой мишени (ОСЧ) на подложки из стекла в атмосфере Ar с добавлением от 0.2 до 70 vol.% N₂ по технологии [4]. Была выращена серия пленок, различающихся содержанием азота при постоянном времени роста 20 min (толщиной ~ 200 nm).

Морфологию поверхности пленок и их толщину (по сколу) анализировали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL ISM-6490 LV. Относительное количество азота в материале определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3. Рентгеновский анализ полученных образцов проводили на установке ДРОН-3 в CoK_α- и CuK_α-излучении. Магнитные свойства пленок исследовали с помощью индуктивно-частотной установки [4].

Термогравиметрический анализ процесса нагрева пленок выполняли с помощью установки TGA, созданной в Донецком физико-техническом институте НАН Украины для исследования образцов малой (< 1 mg) массы, которая представляет собой разновидность герметичных рычажковых весов. Образец помещали в термозону на длинной кварцевой нити, благодаря чему минимизировалось влияние высоких температур на собственно весы. В режиме автоматического поддержания баланса установка фиксирует изменения массы исследуемого образца при его нагреве. Установка позволяет проводить измерения в контролируемой атмосфере при температурах 290–900 К. Минимальное фиксируемое изменение массы — $2 \cdot 10^{-6}$ g.

На рис. 1 приведены дифрактограммы наиболее характерных пленок, а также микрофотография (на вставке) поверхности пленки никеля с концентрацией азота ~ 50 at.%. Дифрактограммы на рис. 1, *a* показывают, что по мере увеличения концентрации азота в ростовой атмосфере растет его содержание в пленках, фиксируя наличие магнитных фаз Ni и Ni₄N и фазы Ni₃N. Дифрактограмма на рис. 1, *b* свидетельствует, что пленка, содержащая в своем составе ~ 50 at.% азота (осажденная в атмосфере с 70 vol.% N₂) представляет собой фазу N₂N с очень небольшой примесью фазы Ni₃N. Как видно из вставки рис. 1, *b*, пленки с содержанием азота > 22 at.% имеют глобулярное строение с характерным размером элементов ~ 10 –30 nm, которые объединены в агрегаты размером до 500 nm. Такое строение практически совпадает со строением нитрида никеля Ni₃N, синтезированного в атмосфере аммиака [8]. Однако оно заметно отличается от строения никелевой пленки, содержащей ~ 3 at.% азота, полученной и описанной нами ранее [4], которая состояла из плотно прилегающих друг к другу наноколонн диаметром 70–100 nm.

Исследование магнитных свойств пленок с содержанием азота > 22 at.% (фазы Ni₃N и Ni₂N) не обнаружило в них ферромагнетизма, что подтверждает выводы работы [9].

Что касается пленок с меньшим содержанием азота, проявляющих ферромагнетизм, то измерение намагниченности насыщения $4\pi M_S$ способом, описанным в работе [4], показало (рис. 2), что по мере увеличения содержания азота в составе пленок и переходе от фазы Ni (твердого раствора азота в никеле) к фазе Ni₄N намагниченность при комнатной температуре без скачков уменьшается от ~ 3500 до ~ 800 G. Такое поведение $4\pi M_S$ можно объяснить расширением кристаллических

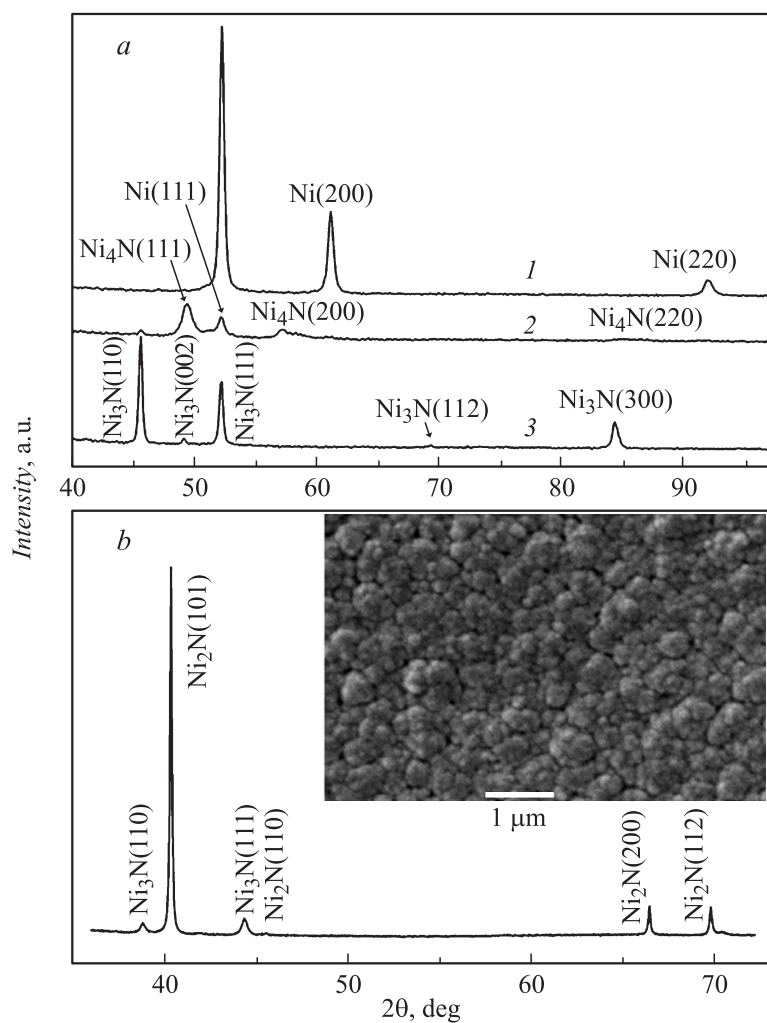


Рис. 1. Дифрактограммы пленок нитридов никеля с концентрацией азота, at.%: *a* — 1 — 2, 2 — 18, 3 — 25; *b* — 50. На вставке — микрофотография поверхности пленки с концентрацией азота 50 at.%.

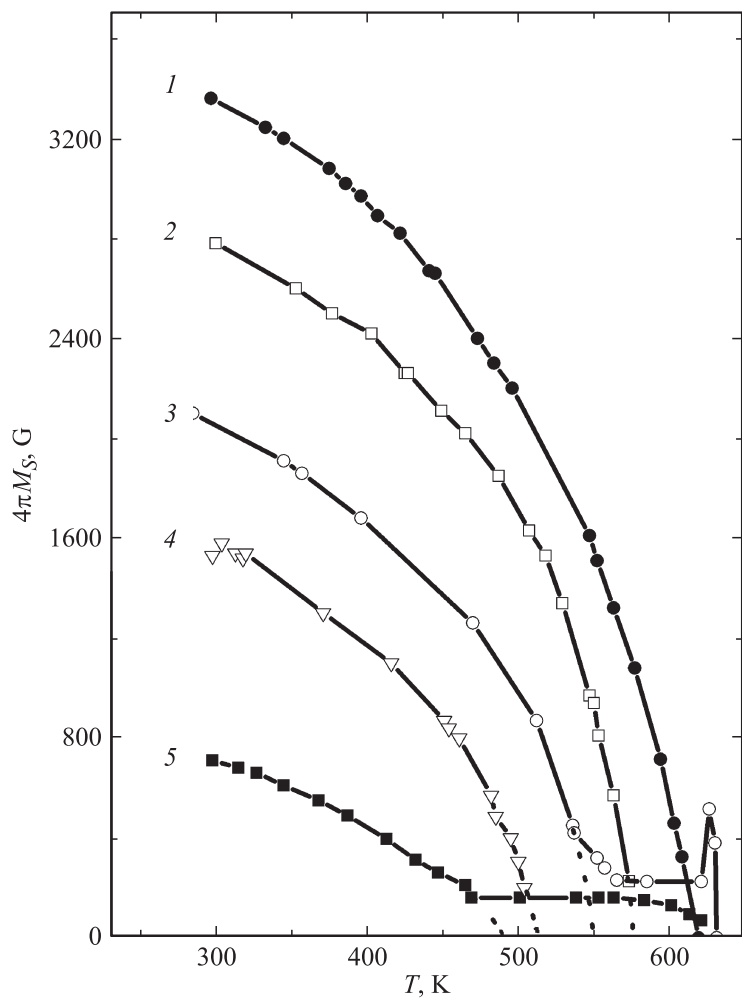


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности насыщения $4\pi M_s$ пленок нитридов никеля с концентрацией азота, at.‰: 1 — 2, 2 — 6, 3 — 12, 4 — 18, 5 — 22.

решеток упомянутых фаз (и, следовательно, ослаблением обменных сил) с увеличением содержания азота в составе кристаллов. Данное обстоятельство, очевидно, должно повлиять и на температуру Кюри данных соединений. Определение температур Кюри T_C пленок данной серии позволило одновременно провести исследование влияния нагрева на их структурные свойства. На рис. 2 приведена совокупность температурных зависимостей намагниченности насыщения $4\pi M_s(T)$ всех синтезированных пленок, которые проявляли ферромагнетизм. При этом, учитывая данные рентгеновского анализа, кривые 1, 2 и 3 относятся к фазе Ni (твердый раствор азота в никеле), а кривые 4 и 5 — к нитридной фазе Ni₄N. Эти зависимости, в общем, также свидетельствуют о том, что с увеличением содержания азота температура Кюри снижается. Как видно из рисунка, по мере увеличения содержания азота в фазе Ni T_C изменяется от 620 до 550 К, а в фазе Ni₄N — 510 до 490 К. Отметим, что в твердом растворе азота в никеле наблюдается довольно значительное изменение T_C при насыщении металла азотом. А в нитриде Ni₄N T_C меняется слабо, да и границы содержания азота в этой фазе оказались довольно узкими — от 18 до 22 at.% (стехиометрический Ni₄N содержит 20 at.% N). Это позволяет заключить, что температура Кюри нитрида Ni₄N составляет ~ 500 К. В таблице приведены фазовый состав и точки Кюри синтезированных нами ферромагнитных пленок нитридов никеля. Однако все эти значения T_C определены экстраполяцией кривых $4\pi M_s(T)$ на нулевое значение намагниченности. В то же время, как видно из кривых 3 и 5, если продолжать нагрев, экспериментальное нулевое значение $4\pi M_s$ достигается при температуре ~ 630 К, что практически совпадает с T_C для чистого никеля (631 К). Таким образом, нагрев наноструктурных пленок с фазами Ni и Ni₄N выше 470 К приводит, очевидно, к трансформации их структуры с выделением азота, причем в случае Ni₄N — к фазовому переходу в состояние фазы Ni. При этом заметим, что фаза Ni₄N стабильна при температурах ниже 470 К, а твердый раствор азота в никеле — ниже 520 К. Эти результаты согласуются с выводом работы [10] об относительной нестойкости фазы Ni₄N. Тем не менее все вышеприведенное подтверждает возможность регулирования магнитных свойств никеля путем внедрения азота в этот переходной металл.

Исследование влияния нагрева на немагнитные наноструктурные пленки с фазами N₃N и N₂N способом, описанным выше, невозможно. Поэтому мы провели эксперимент по термогравиметрическому анализу

Фазовый состав и точки Кюри ферромагнитных пленок нитридов никеля

Концентрация азота в составе образца, at.%	Фазовый состав образца	T_C , К
2	Ni	620
6	Ni	575
12	Ni	550
18	Ni ₄ N	510
22	Ni ₄ N	490

процесса нагрева этих пленок в диапазоне температур 300–700 К. Нагрев выполняли со скоростью ~ 10 К/мин. На рис. 3 представлена термогравиметрическая кривая $m(T)$ пленки состава Ni₂N. Стрелками показано направление изменения температуры. Как видно, в процессе нагрева на фоне практически неизменной массы при температуре ~ 580 К наблюдается минимум, свидетельствующий о некоторой потере массы. При дальнейшем нагреве до 680 К масса не только восстанавливается, но даже слегка увеличивается, т. е. при нагреве до ~ 700 К общей потери массы исследованный образец не испытывает. При охлаждении образца изменений массы не наблюдалось. Такая особенность в области температур 580–600 К наблюдается для всех пленок, состоящих из фаз Ni₃N и/или Ni₂N.

Исследование магнитных свойств показало, что после описанной выше процедуры нагрева все пленки исходных нитридов Ni₃N и Ni₂N стали ферромагнитными. Это не противоречит результатам, представленным в обзоре [10] касательно того, что фаза Ni₃N при нагреве разлагается до фазы Ni. Что касается фазы Ni₂N, то ее термостойкость, по-видимому, не изучалась. На вставке рис. 3 показан отклик индуктивно-частотной установки (частоты F колебательного контура) при намагничивании во внешнем поле H пленки с фазой Ni₂N. Кривая I приведена для сравнения и представляет собой зависимость $F = f(H)$ в исходном не нагревавшемся образце. Этой же кривой характеризуется зависимость $F = f(H)$, когда в установке нет образца. Как видим, в исходном образце отсутствует спонтанный магнитный момент. В то же время после упомянутой термообработки зависимость $F = f(H)$ демонстрирует ход, характерный для ферромагнитного пленочного образца.

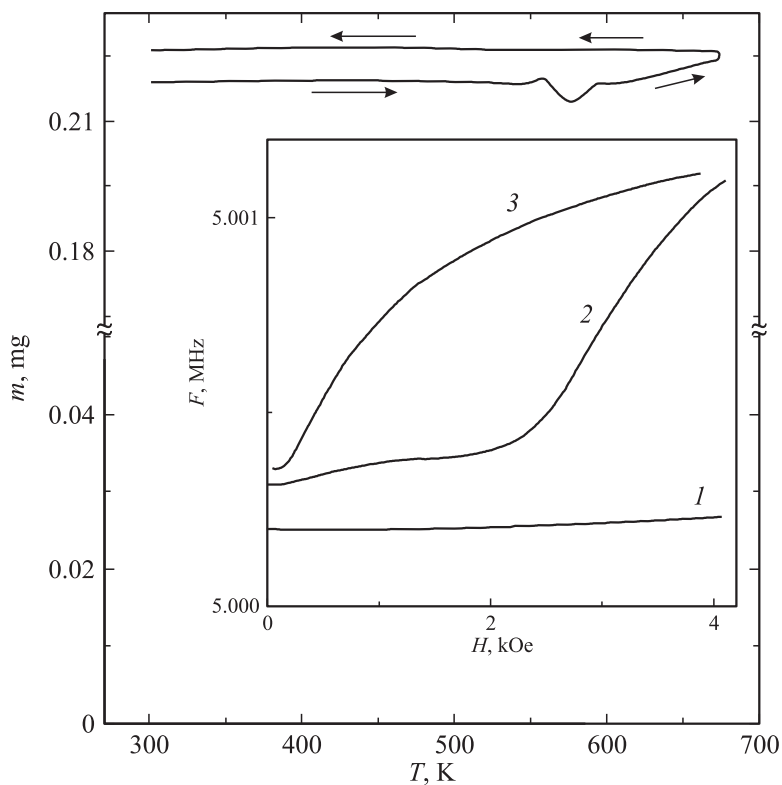


Рис. 3. Термогравиметрическая кривая пленки нитрида Ni_2N (стрелками показаны направления изменения температуры). На вставке — полевые зависимости частоты колебательного контура индуктивно-частотной установки с той же пленкой нитрида Ni_2N : 1 — до термообработки, 2 и 3 — после термообработки при намагничивании перпендикулярно и параллельно плоскости пленки соответственно.

Здесь кривые 2 и 3 характеризуют процессы намагничивания ферромагнитной пленки перпендикулярно и параллельно плоскости пленки соответственно. При этом кривая 2 позволяет оценить намагниченность насыщения $4\pi M_S$ материала пленки [4]. Измерения показали, что после нагрева до 580–600 К значения $4\pi M_S$ при комнатной температуре

лежат в диапазоне 2800–3200 Г, что близко к $4\mu M_S$ пленок никелевой фазы, содержащих небольшие (3–5 at.%) добавки азота (рис. 2). Следует отметить, что до температуры 570 К пленки нитридов Ni_3N и Ni_2N остаются немагнитными, и, следовательно, фазы Ni_3N и Ni_2N стабильны при температурах ниже 570 К. Данный результат также согласуется с выводами работы [10] о стойкости фазы Ni_3N .

Теперь можно объяснить противоречие, которое связано с тем, что в [8] обнаружен ферромагнетизм фазы Ni_3N . Совершенно очевидно, что температура Кюри $T_C = 634$ К, которую авторы данной работы связывают с фазой N_3N , относится к фазе Ni , в которую перешел их нитрид при нагреве до температуры обнаруженного нами фазового перехода 580–600 К.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить.

Магнетронное распыление является эффективным методом синтеза наноструктурных пленок нитридов никеля от фазы Ni до фазы Ni_2N .

Измерение намагниченности насыщения $4\mu M_S$ и температуры Кюри T_C ферромагнитных соединений $Ni-N$ показало, что при увеличении концентрации азота в составе пленки намагниченность и температура Кюри плавно уменьшаются при переходе от фазы Ni (твердого раствора азота в никеле) к фазе Ni_4N . В фазе Ni_4N с увеличением концентрации азота от 18 до 22 at.% $4\mu M_S$ изменяется от 1600 до 800 Г, а T_C — от 510 до 490 К. Более высокие величины этих параметров, вплоть до значений, характерных для чистого никеля, наблюдаются в фазе Ni в виде твердого раствора азота в никеле, которая имеет место при концентрации азота до 12 at.%.

При нагреве выше 470 К ферромагнитные фазы испытывают трансформацию с выделением азота, а нитрид Ni_4N — фазовый переход в состояние фазы Ni . Причем фаза Ni_4N стабильна при температурах ниже 470 К, а твердый раствор азота в Ni — ниже 520 К. Пленки парамагнитных нитридов Ni_3N и Ni_2N при нагреве до 580–600 К испытывают фазовый переход в ферромагнитное состояние, которое соответствует фазе Ni , очевидно, в виде твердого раствора азота в никеле с намагниченностью насыщения 2800–3200 Г. В то же время при температурах ниже 570 К фазы Ni_3N и Ni_2N стабильны.

Список литературы

- [1] *Lingwal V., Panwar N.S.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 104 902.
- [2] *Cantwell R., Gibson U.J., Allwood D.A., Macleod H.A.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 093 910.
- [3] *Dubey R., Gupta A.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 083 903.
- [4] *Линник А.И., Прудников А.М., Шалаев Р.В., Варюхин В.Н., Костыря С.А., Бурховецкий В.В.* // Письма в ЖТФ 2012. Т. 38. В. 11. С. 5.
- [5] *Wriedt H.A., Gokcen N.A., Nafziger R.H.* // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. P. 355.
- [6] *Kawamura M., Abe Y., Sasaki K.* // Vacuum. 2000. V. 59. P. 721.
- [7] *Dorman G.J.W., Sikkens M.* // Thin Solid Films. 1983. V. 105. P. 251.
- [8] *Gajbhiye N.S., Ningthoujam R.S., Weissmuller J.* // Phys. Status Solidi A. 2002. V. 189. P. 691.
- [9] *Vempaire D., Fettar F., Ortega L., Pierre F., Miraglia S., Sulpice A., Pelletier J., Hlil E.K., Fruchart D.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 073 911.
- [10] *Wriedt H.A.* // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. P. 558.