

05

Мессбаэровские исследования природы различия одноосной магнитной анизотропии пленок FeAlN и FeTaN

© А.С. Камзин, Р.Г. Глянцев, Е.В. Снеткова, С.Ю. Мальцев,
С.А. Камзин, Ф. Вей, З. Янг

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия
E-mail: Kamzin@mail.ioffe.ru
НИИ магнитных материалов, Ланджоуский университет,
Ланджоу 730000, Китай

Поступило в Редакцию 17 февраля 2006 г.

Проведены мессбаэровские исследования микроструктуры тонких пленок FeAlN и FeTaN, осажденных методом РЧ-распыления во внешнем магнитном поле и синтезированных соответственно методами *in situ* и термоструктуризацией аморфных сплавов. Обнаружено, что пленки обладают различной одноосной магнитной анизотропией (ОМА) вследствие разной микроструктуры систем FeAlN и FeTaN, а также из-за противоположных по знаку напряжений кристаллических решеток, а именно; в FeAlN — напряжения расширения, тогда как в FeTaN — сжатия.

PACS: 7500, 7500A, 7550S

Создание новых тонкопленочных ферромагнетиков с высокими магнитомягкими характеристиками, обладающих одноосной магнитной анизотропией (МА), продиктовано требованиями микроэлектроники, например, для миниатюризации магнитных головок в устройствах записи/чтения информации, преобразователей и катушек индуктивности для СВЧ-техники. Необходимыми магнитомягкими параметрами обладают новые тонкопленочные системы FeXN, где X = Hf, Cr, Ta, Al, Ti и др. (см. [1–4] и ссылки там). Однако несмотря на большое число публикаций по исследованиям систем FeXN, вопросы формирования в FeXN необходимых магнитомягких свойств наряду с большой одноосной МА остаются невыясненными. Дело в том, что для получения магнетиков с высокими магнитомягкими характеристиками необходимо, чтобы МА в них была низкой или очень малой [5].

В то же время для того, чтобы частотные характеристики магнитной головки устройств записи/чтения информации были высокими, величина одноосной МА магнетиков должна быть достаточно большой. Для повышения одноосной МА пленки отжигают в магнитном поле [6]. В [3,4] нами были установлены способы и оптимальные режимы, при которых синтезируются системы FeAlN и FeTaN с наилучшими магнитомягкими свойствами. В данной работе исследованы возможности формирования в пленках FeXN требуемой одноосной МА вместе с высокими магнитомягкими свойствами. Для достижения этих целей был использован способ осаждения систем FeXN в присутствии внешнего магнитного поля. В качестве ионов металла X были выбраны Al и Ta потому, что химическое средство этих металлов с ионами азота отличается значительно.

Исследуемые пленки FeAlN и FeTaN были получены методом магнетронного распыления составных мишеней, представляющих собой пластинку чистого железа, часть площади которой покрывается фольгой из Ta или Al. Использование составной мишени позволяет строго дозировать состав напыляемых систем [7] изменением площади пластинки, покрываемой фольгой. При распылении под мишенью находился магнит, создающий постоянное магнитное поле напряженностью 16.000 А/м. Концентрация ионов азота в пленках регулировалась величиной парциального давления азота $P(N_2)$ при распылении, где $P(N_2)$ — отношение давления азота к общей величине давления газовой смеси (Ar + N₂) в камере распыления. Условия осаждения исследуемых пленок представлены в табл. 1.

Таблица 1. Условия распыления FeAlN и FeTaN пленок

Параметры	FeAlN	FeTaN
Давление фонового режима (Pa)	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$
Давление газовой смеси (Ar + N) при распылении (Pa)	$2.7 \cdot 10^{-1}$	$2.7 \cdot 10^{-1}$
Давление азота (%)	0–7	0–10
Плотность энергии распыления (W/m ³)	$2.3 \cdot 10^6$	$7.3 \cdot 10^6$
Температура подложки (°C)	20–220	20
Скорость осаждения (10^{-11} m/s)	3.3–5.0	3.3–5.0

Пленки FeAlN получены методом *in situ*, в котором синтез происходит непосредственно в процессе осаждения системы FeAlN на нагретую подложку. Для исследований были синтезированы системы с содержанием Al ≈ 2.5 at.% при парциальном давлении $P(N_2) = 3\%$. Пленки FeTaN с содержанием Ta ≈ 4 at.% синтезированы методом высокотемпературного отжига в вакуумной печи аморфных сплавов FeTaN, полученных осаждением на стеклянные подложки, охлаждаемые водой. Именно эти способы позволяют синтезировать пленки FeAlN и FeTaN с наилучшими магнитомягкими свойствами [3,4].

Магнитные характеристики пленок измерены с использованием высокочувствительного магнитометра с вибрирующим образцом. Содержание атомов Fe и Al в пленках определялось рентгеновским микроанализатором. Для анализа структуры пленок применялись конверсионная электронная мессбауэровская спектроскопия (КЭМС), рентгеновская дифрактометрия (РД), электронная микроскопия (ЭМ) в геометрии пропускания.

Величины индукции насыщения (B_s) и коэрцитивной силы (H_c) пленок FeTaN, измеренные как после осаждения, так и после отжига, приведены на рис. 1, *a* в зависимости от величины парциального давления азота $P(N_2)$. На рис. 1, *b* показаны магнитные характеристики FeAlN пленок в зависимости от температуры подложки (T_s), на которую осаждалась пленка.

Как видно из рис. 1, наилучшими магнитомягкими характеристиками обладают пленки FeTaN, синтезированные при парциальном давлении азота $P(N_2) = 5\%$, и системы FeAlN, полученные при осаждении на подложки, нагретые до $T_s = 150^\circ\text{C}$. Как установлено из данных РД, ЭМ и КЭМС, все синтезированные системы состоят из нанокристаллитов α -Fe (структуры бсс Fe), однако в пленках FeTaN присутствует небольшое количество фазы γ -Fe₄N.

На рис. 2 представлены конверсионные электронные мессбауэровские спектры пленок FeAlN и FeTaN, обладающих наилучшими магнитомягкими характеристиками. Спектры обеих систем (рис. 2) состоят из зеемановских секстиплетов, из математической обработки которых было установлено, что величины эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа составляют 326 ± 1 кОе, а квадрупольное расщепление равно нулю. Площади линий зеемановского секстиплета соотносятся как 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3. Отсюда следует, что магнитные моменты ионов железа в пленках ориентированы перпендикулярно

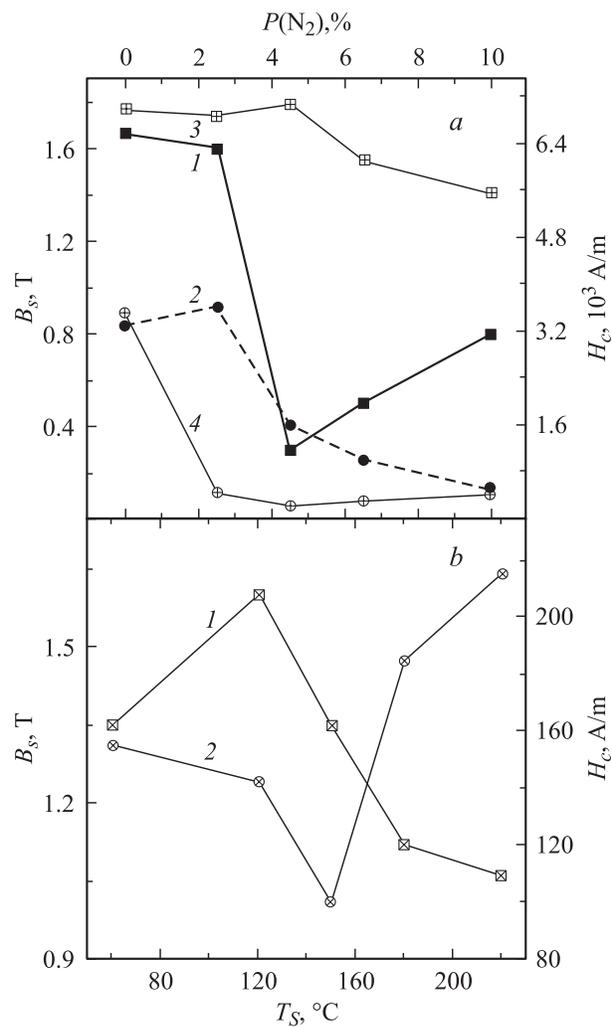


Рис. 1. Зависимости индукции насыщения B_s и коэрцитивной силы H_c пленок FeTaN (a), от величины парциального давления азота $P(N_2)$, измеренные непосредственно после осаждения (1, 2) и после отжига пленок (3, 4). Величины B_s и H_c пленок FeAlN (b) в зависимости от температуры подложки T_s : 1, 2 соответственно.

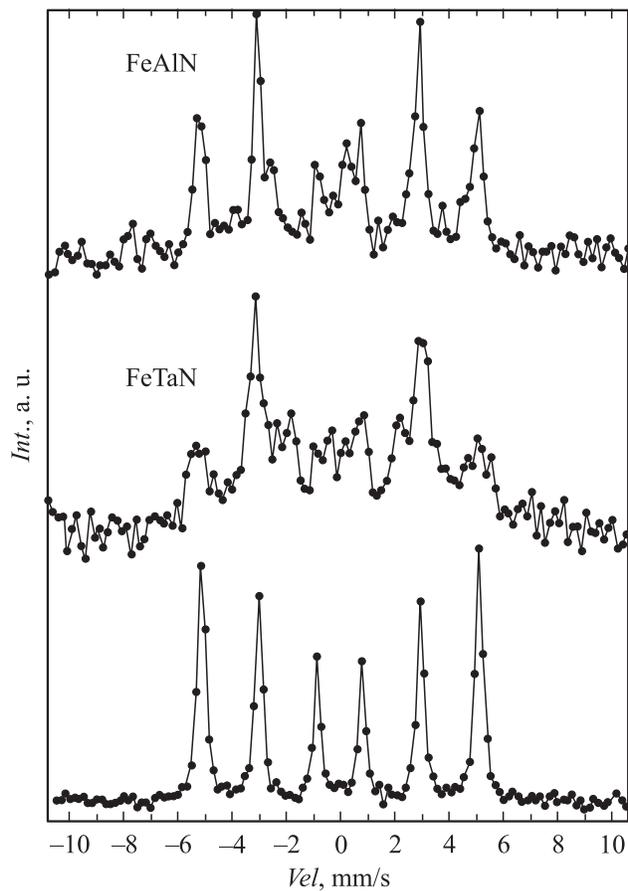


Рис. 2. Конверсионные электронные мессбауэровские спектры пленок FeAlN (верхний) и FeTaN (в центре) пленки и пленки α -Fe.

волновому сектору гамма-излучения, направленному перпендикулярно плоскости роста пленок. Следовательно, магнитные моменты ионов железа располагаются в плоскости исследуемых пленок. Фоновая линия спектров пленок FeTaN имеет параболическую форму, что указывает на присутствие в этих системах небольшого количества аморфной фазы, отсутствующей в FeAlN.

Сравнение рассчитанных из спектров полуширин и интенсивностей линий спектров позволяет сделать следующие выводы. Полуширины спектральных линий спектров пленок FeTaN существенно больше, чем FeAlN. Параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), рассчитанные из спектров пленок FeAlN, более близки к величинам, полученным из спектра фольги чистого железа (рис. 2, *c*), чем параметры СТВ пленок FeTaN. Отсюда следует, что фаза α -Fe в пленках FeAlN имеет меньшее количество примесей, чем α -Fe в FeTaN.

При использовании метода вычитания спектров и удаления линии фазы α -Fe из спектров пленок FeXN в области „нуля“ скоростей остаются линии, принадлежащие немагнитным фазам. Расчеты показали, что в спектрах пленок FeAlN интенсивности линий немагнитной фазы достаточно велики, тогда как в случае FeTaN они практически равны нулю. Отсюда следует, что пленках FeAlN присутствует некоторое количество немагнитного вещества, тогда как в FeTaN пленках парамагнитной фазы значительно меньше или она отсутствует.

Данные о структурных особенностях пленок, полученные из мессбауэровской спектроскопии, подтверждаются результатами РД и ЭМ, из которых следует, что в пленках FeAlN и FeTaN, обладающих хорошими магнитомягкими свойствами, размеры нанокристаллитов α -Fe меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия L_{ex} ($3.5 \cdot 10^{-9}$ м). Причем в пленках FeTaN размеры зерен α -Fe меньше, чем в FeAlN, поскольку чем большее количество кристаллитов α -Fe находится в объемной ферромагнитной корреляции, тем сильнее обменное взаимодействие между гранулами и меньше локальная магнитокристаллическая анизотропия, ухудшающая магнитомягкие свойства. Следовательно, магнитомягкие характеристики FeTaN пленок лучше, чем FeAlN, потому что размеры зерен α -Fe в пленках FeTaN меньше, чем в FeAlN.

В табл. 2 представлены магнитные параметры и структурные характеристики исследованных FeAlN и FeTaN пленок. Расширение решетки α -Fe описывается как $\Delta d(110)/d(110)$, где $d(110)$ — расстояние между плоскостями (110).

Экспериментально был обнаружен интересный факт, а именно: легкая ось МА в пленках FeTaN параллельна направлению внешнего магнитного поля (в присутствии которого были осаждены исследуемые системы), тогда как в FeAlN — перпендикулярна. В случае наведения одноосной МА внешним полем направления легких осей МА в полу-

Таблица 2. Структурные и магнитные характеристики пленок

Характеристики	FeAlN	FeTaN
Фазовая структура	α -Fe и небольшое кол-во γ -Fe ₄ N	α -Fe и остатки аморфной матрицы
Размер гранул D (10^{-10} м)	< 10	< 10
Расширение решетки $\Delta d(110) = d(110)$	-0.15%	2.69%
Индукция насыщения B_s (Т)	1.58	1.8
Коэрцитивная сила H_c (А/м)	80–160	< 80

ченных пленках должны быть ориентированы параллельно внешнему магнитному полю, что не согласуется с экспериментальными данными.

При рассмотрении причин формирования одноосной МА в исследуемых пленках необходимо отметить, что эффективная магнитокристаллическая анизотропия в этих системах очень мала вследствие ферромагнитного обменного взаимодействия между нанокристаллитами, образующими пленку. Поэтому разумно предположить, что различия одноосной МА связаны с магнитоупругой или индуцированной анизотропией. Магнитоупругая анизотропия пропорциональна внутренним напряжениям кристаллической решетки. В тонкой пленке такие напряжения могут возникать из-за разности коэффициентов теплового расширения пленки и подложки. Другой причиной возникновения напряжений в кристаллической решетке является ее расширенное или сжатое состояние. Так, в [8] предполагается, что 75% напряжений пленки формируются за счет внутренних напряжений. Одной из причин возникновения одноосной МА в исследуемых пленках являются внутренние напряжения, индуцируемые внешним магнитным полем, в присутствии которого пленки осаждались. Однако разные микроструктуры, а также различные ориентации одноосной МА в пленках FeTaN и FeAlN могут формироваться вследствие разной величины химического сродства (или взаимодействия) ионов азота с вводимыми ионами металлов Ta и Al.

В случае Al коэффициент химического взаимодействия $C_{\text{NAl}} = 0.025$ [10], т.е. достаточно высок. Следовательно, немагнитные Al–N соединения при синтезе систем FeAlN образуются легко. Это понижает намагниченность насыщения B_s пленок FeAlN. Ионы азота оказываются

„связанными“ с ионами Al, и количество азота, „растворяемого“ в кристаллической решетке пленки FeAlN, значительно меньше, чем в случае FeTaN. Это подтверждается экспериментальными данными, указывающими, что в пленках FeAlN фаза α -Fe имеет существенно меньше дефектов, чем в FeTaN. Отсюда следует, что в системе FeAlN индуцированная анизотропия, возникающая из-за анизотропного упорядочения дефектов, мала или отсутствует. В этом случае причиной возникновения одноосной МА в пленках FeAlN являются напряжения кристаллической решетки. Из данных РД установлено, что величина расширения решетки $\Delta d(110)/d(110)$ в пленках FeAlN составляет -0.15% , т.е. оно отрицательное и по абсолютному значению меньше, чем в FeTaN. Следовательно, кристаллическая решетка пленок FeAlN испытывает напряжения растяжения, приводящие к индуцированию одноосной МА. В свою очередь, как анизотропное (под влиянием внешнего магнитного поля) упорядочение дефектов (вакансий), так и попарное упорядочение атомов Al–N вносят свои вклады в величину и ориентацию одноосной МА в пленках FeAlN.

Коэффициент химического взаимодействия ионов азота с Ta $C_{NTa} = -0.035$, т.е. противоположен по знаку с C_{NAl} . Следовательно, вероятность образования немагнитных соединений типа Ta–N невелика и ионы азота в системе FeTaN в основном „растворяются“ в кристаллической решетке. При синтезе пленок FeTaN во внешнем магнитном поле ионам азота энергетически выгоднее, занимая межплоскостные (110) положения, расширяя кристаллическую решетку. Это подтверждается данными РД, из которых мы установили, что величина растяжения решетки $\Delta d(110)/d(110)$ в пленках FeTaN составляет 2.69% . Следовательно, одной из причин индуцирования одноосной МА является то, что кристаллическая решетка в пленках FeTaN испытывает напряжения сжатия. Это совпадает с результатами исследований пленок FeTiN [9], указывающими, что такие напряжения решетки приводят к повышению анизотропии.

Другим источником анизотропии в пленках FeTaN может являться то, что внешнее магнитное поле приводит к анизотропному упорядочению дефектов (вакансий), образующихся при внедрении азота. Для полного объяснения необходимо принять, что часть анизотропии обязана своим существованием наличию ионных пар Ta–N. При этом ось, образуемая ионами Ta и N, может определять направление индуцированной анизотропии, как это было установлено при отжиге пленок FeTaN во внешнем магнитном поле [6].

Таким образом, разные ориентации одноосной МА в пленках FeTaN и FeAlN, осажденных в присутствии внешнего магнитного поля, возникают вследствие формирования различных микроструктур в этих пленках.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-17791).

Список литературы

- [1] *Zheng D., Ma Y., Wu D., Xie T., Wei F., Yang Z.* // Phys. Stat. Sol. (a). 2002. V. 193. P. 61.
- [2] *Ma Y., Li X., Xie T., Wei F., Yang Z.* // Materials Science and Engineering. 2003. V. B103. P. 233.
- [3] *Камзин А.С., Вей Фулинь, Янг Зхенг, Камзин С.А.* // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 3. С. 403.
- [4] *Камзин А.С., Камзин С.А., Вей Ф., Янг З.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 1. С. 131; ФТТ. 2006. Т. 48. В. 3. С. 463.
- [5] *Buschow K.H.* Handbook of Magnetic Materials (Elsevier). 1997. P. 433.
- [6] *Van De Riet E., Klaassens W., Roozeboom F.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 806.
- [7] *Камзин А.С., Григорьев Л.А., Шерман А.Б., Бараиш И.С.* // Сверхпроводимость: Физика, Химия, Технология. 1993. Т. 6. С. 64.
- [8] *Viala B., Miur M.H., Barnard J.A.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. P. 3941.
- [9] *Ding Y.E., Byeon S.C., Alexander C.* // IEEE Trans. Mag. 2001. V. 37. N 4. P. 1776.
- [10] *Pekkle R.D., Elliott F.* // AIME Trans. 1960. V. 218. P. 1088.