

05

## Влияние отжига на магнитные свойства и микроструктуру нанокompозитных Fe—ZrN пленок

© Е.Н. Шефтель, Е.Е. Шалыгина, Г.Ш. Усманова, С.И. Утицких,  
М.А. Мукашева, М. Inoue, R. Fujikawa

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Технологический университет г. Тойохаши  
E-mail: sheftel@ultra.imet.ac.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2007 г.

Представлены результаты исследования влияния отжига на магнитные свойства и структуру нанокompозитных Fe—ZrN пленок толщиной  $0.7\ \mu\text{m}$ , полученных методом высокочастотного реактивного напыления на непроводящую подложку. Приповерхностные и объемные магнитостатические характеристики изучаемых образцов были соответственно измерены с помощью магнитооптического и вибрационного магнетометров. Исследование микроструктуры пленок было выполнено методом рентгеновской дифракции. Обнаружено сильное влияние температуры отжига на изучаемые магнитные характеристики пленок. Найденные температурные зависимости магнитных характеристик были объяснены структурными изменениями, происходящими в пленках в результате их термической обработки.

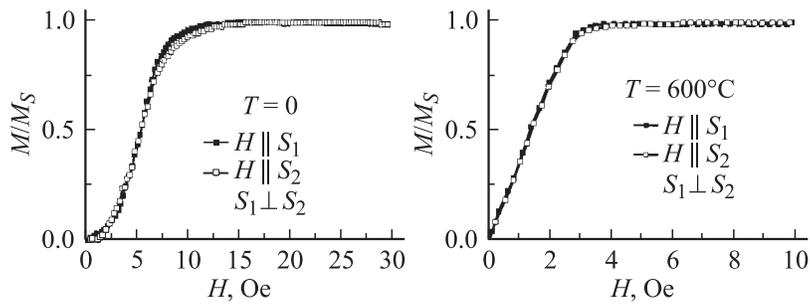
PACS: 75.50.Bb, 75.70.Ak, 78.20.Ls

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых, перспективных для практических приложений магнитомягких материалов. При этом благодаря миниатюризации электронных магнитных устройств современной микроэлектроники наибольшее внимание уделяется тонкопленочным однослойным и многослойным материалам. В этой связи особый интерес представляет новый класс нанокристаллических пленок магнитомягких сплавов, принадлежащих по химическому составу к квазибинарным системам Fe—Me<sub>IV,V</sub>X, где Me<sub>IV,V</sub> — один из металлов IV или V групп периодической системы; X = C, N или O [1–5]. В пленках таких сплавов, полученных с использованием планарных технологий, например магнетронным напылением, и затем отожженных

при соответствующих температурах, оказалось возможным сочетание таких свойств, как высокая индукция насыщения (вплоть до 2Т), высокая проницаемость при высоких частотах, низкая коэрцитивная сила ( $< 0.1$  Ое), термическая стабильность (вплоть до 600°С), повышенная износостойкость. Фазово-структурное состояние указанных выше сплавов характеризуется наличием нанокристаллической ферромагнитной  $\alpha$ -Fe фазы и наноразмерных частиц немагнитной твердой фазы внедрения MeX (карбид, нитрид и т.п.), расположенных по границам зерен  $\alpha$ -Fe фазы. Такая структура композиционного типа может формироваться в пленках Fe—Me<sub>I,V</sub>X как в процессе их напыления, так и при последующем отжиге. Следует отметить, что перечисленные выше характеристики были достигнуты при размере кристаллитов  $D$  ферромагнитной фазы  $\alpha$ -Fe меньше корреляционной длины обменного взаимодействия, определяемой из соотношения  $L_{\text{exch}} = (A/K)^{1/2}$ , где  $A$  — обменный параметр,  $K$  — константа магнитной анизотропии [6]. В ранее выполненных работах авторов (см., например, [7]) с помощью DC магнетронного напыления и последующего отжига был получен тонкопленочный наноконкомпозит Fe — (8–10%) ZrN с индукцией насыщения  $B_S \sim 1.6–1.8$  Т, коэрцитивной силой  $H_C \sim 0.04–0.06$  Ое и термической стабильностью вплоть до 600°С. Предполагается, что дальнейшее улучшение магнитных свойств таких пленок возможно за счет оптимизации технологических режимов их приготовления.

Целью данной работы является исследование влияния температуры отжига на магнитные свойства и структуру пленок Fe—ZrN, полученных с помощью модернизированного метода высокочастотного (RF) магнетронного напыления.

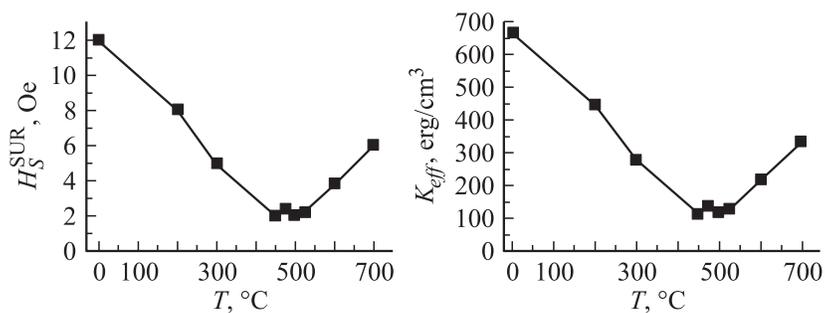
Пленки состава Fe<sub>76</sub>Zr<sub>12</sub>N<sub>12</sub> толщиной 0.7  $\mu\text{m}$  были получены методом высокочастотного реактивного напыления на подложки из жаропрочного стекла. Режим напыления пленок был следующий: мощность 150 W, частота 13.56 MHz, предварительный вакуум  $1 \cdot 10^{-7}$  Torr,  $P_{\text{N}_2}/P_{\text{Ar+N}_2} = 0.5\%$ , температура подложки 25–50°С. Изучаемые образцы имели квадратную форму размером 8  $\times$  8 mm. Отжиг образцов был выполнен в вакууме ( $1 \cdot 10^{-5}$  Torr) в течение 1 h в интервале температур 200 . . . 700°С со скоростью нагрева 10°С/min. Для определения химического состава пленок использовали растровый электронный микроскоп с приставкой для энергодисперсионного микроанализа (EDMA). Структурные исследования пленок были выполнены методом рентгеновской дифракции. Съемка полнопрофильных дифрактограмм



**Рис. 1.** Приповерхностные кривые намагничивания, наблюдаемые для исходной и отожженной при  $T = 600^\circ\text{C}$  Fe–ZrN пленок, при двух ( $S_1$  и  $S_2$ ) ориентациях внешнего магнитного поля.

в  $K_\alpha\text{Cu}$ -излучении была проведена на установке ДРОН-4. Полученные данные обрабатывались с помощью специальных компьютерных программ. Объемные магнитные характеристики пленок были измерены на вибрационном магнетометре. Приповерхностные магнитные характеристики пленок были исследованы с помощью экваториального эффекта Керра (ЭЭК) на магнитооптическом микромагнетометре (подробно описанном в работе [8]), позволяющем изучать магнитнопольное поведение приповерхностного слоя ферромагнетика толщиной,  $t_{\text{SL}}$ , порядка 15–30 нм. В данном случае значение  $t_{\text{SL}}$  было равно 20 нм. Величина ЭЭК  $\delta$  определялась из соотношения  $\delta = (I - I_0)/I_0$ , где  $I$  и  $I_0$  — интенсивность света, отраженного от намагниченного и ненамагниченного образца соответственно. Фактически измерялись зависимости  $\delta(H)/\delta_S \propto M(H)/M_S$ , где  $\delta_S$  — значение ЭЭК при  $M = M_S$ ,  $M_S$  — намагниченность насыщения образца. Внешнее магнитное поле было приложено параллельно поверхности образцов и перпендикулярно плоскости падения света. Анизотропия магнитных свойств изучалась при вращении образцов вокруг нормали к их поверхности.

Анализ данных, полученных с помощью магнитооптического и вибрационного магнетометров, показал следующее. Во всех изучаемых Fe–ZrN пленках магнитная анизотропия в плоскости пленок отсутствует. Для иллюстрации этого факта на рис. 1 приведены приповерхностные кривые намагничивания, наблюдаемые для исходного и отожженного при  $T = 600^\circ\text{C}$  образцов при двух ориентациях внешнего поля. Было найдено, что в отличие, например, от аморфных матери-



**Рис. 2.** Температурные зависимости приповерхностных значений поля насыщения и эффективной константы магнитной анизотропии, найденные для Fe–ZrN пленок.

алов [9] приповерхностные и объемные магнитные характеристики, в частности коэрцитивная сила  $H_C$  и поле насыщения  $H_S$  изучаемых пленок, различаются незначительно, приповерхностные значения  $H_C$  и  $H_S$  в 1.1–1.2 раза больше, чем объемные. Этот экспериментальный факт в данном случае может быть объяснен различающейся доменной структурой приповерхностных и объемных областей пленок. Кроме того, было обнаружено, что температурные изменения намагниченности насыщения  $M_S$  отожженных пленок по сравнению с их исходным состоянием не превышают  $\pm 10\%$ , увеличиваясь в этих пределах при температурах отжига  $T = 450–525$  и уменьшаясь при  $T = 600–700^\circ\text{C}$ . Индукции насыщения  $B_S$  отожженных при  $T = 525^\circ\text{C}$  пленок была равна 1.9Т.

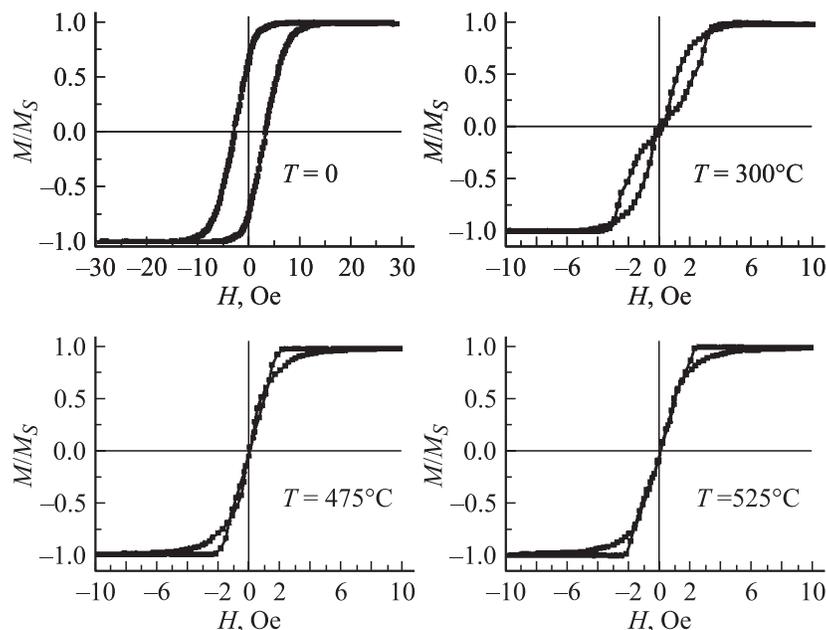
Вместе с тем было найдено, что термическая обработка пленок сильно влияет на значения коэрцитивной силы  $H_C$  и поля насыщения  $H_S$ . На рис. 2 приведены температурная зависимость приповерхностных значений поля насыщения, найденная экспериментально, и температурная зависимость эффективной константы магнитной анизотропии, рассчитанной с помощью соотношения  $H_S^{\text{BULK}} = 2K_{\text{eff}}/M_S$ . Из рис. 2 можно видеть, что с ростом температуры отжига до  $450^\circ\text{C}$  значения  $H_S$  и  $K_{\text{eff}}$  уменьшаются. При  $T = 450–525^\circ\text{C}$  они имеют минимальные значения, а при  $T > 525^\circ\text{C}$  значения  $H_S$  и  $K_{\text{eff}}$  увеличиваются. Следует отметить, что температурное поведение объемных значений  $H_S$ , а также приповерхностных и объемных значений коэрцитивной силы

аналогичны представленной на рис. 2 зависимости  $H_S(T)$ , но, как отмечалось выше,  $H_S^{\text{BULK}}$  и  $H_C^{\text{BULK}} < H_S^{\text{SURF}}$  и  $H_C^{\text{SURF}}$ . Таким образом, экспериментально установлено, что термическая обработка исследованных пленок Fe–ZrN при  $T \sim 450\text{--}525^\circ\text{C}$  позволяет существенно улучшить их магнитомягкие свойства.

Описанные выше экспериментальные данные можно объяснить, используя рентгеноструктурные данные, полученные для изучаемых пленок. Было найдено, что все изучаемые Ge–ZrN имеют нанокристаллическую структуру. В исходных пленках сосуществуют ферромагнитная с объемно-центрированной кубической (ОЦК) кристаллической структурой  $\alpha$ -Fe фаза ( $90.7 \pm 5.0\%$ ) с преимущественной (110) ориентацией кристаллитов размером 3–4 nm параллельно плоскости пленок и немагнитная с гранцентрированной кубической (ГЦК) кристаллической структурой фаза  $\text{Zr}_1\text{N}_{1-x}$  ( $9.3 \pm 3.0\%$ ) с (111) и (200) ориентацией кристаллитов размером 1–1.5 nm параллельно плоскости пленок. Период кристаллической ОЦК решетки равен 0.2903 nm, что превышает период решетки объемного  $\alpha$ -Fe (0.2866 nm) и свидетельствует об образовании пересыщенного азотом твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe. Микродеформация решеток ОЦК и нитрида циркония составляет  $\sim 1.2$  и 7% соответственно. После отжига при температурах вплоть до  $500^\circ\text{C}$  в пленках сохраняется их фазовый состав, количественное соотношение фаз, а также кристаллографическая ориентация и размер кристаллитов. Вместе с тем во всем интервале температур отжига вплоть до  $700^\circ\text{C}$  химический состав фаз изменяется, при этом соответственно уменьшается и увеличивается содержание N в  $\alpha$ -Fe и  $\text{Zr}_1\text{N}_{1-x}$  фазах, о чем свидетельствует изменение периодов кристаллических решеток этих фаз. Период ОЦК решетки при  $T = 700^\circ\text{C}$  становится равным периоду решетки объемного  $\alpha$ -Fe. Кроме того, с повышением температуры отжига уменьшается микродеформация ОЦК решетки, которая после отжига при  $700^\circ\text{C}$  составляет 0.9%. Отжиг при  $T = 600$  и  $700^\circ\text{C}$  приводит к значительному изменению фазово-структурного состояния: появляется дополнительная фаза  $\text{Fe}_4\text{N}$  с ГЦК структурой, количество которой при  $700^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 20\%$ , размер кристаллитов фазы с ОЦК кристаллической решеткой становится равным 8 и 11 nm соответственно, оставаясь при этом значительно меньше корреляционной длины обменного взаимодействия. Так, для исходной и отожженных при  $T = 500$  и  $700^\circ\text{C}$  пленок значения  $L_{\text{exch}}$ , рассчитанные с помощью приведенного выше соотношения, соответственно равны 380, 903 и 550 nm. Это означает, что вклад магнитокристаллической

анизотропии практически не оказывает влияния на температурное поведение магнитных характеристик. Объяснение изменений значений  $H_S$  и  $K_{eff}$  с ростом температуры отжига возможно с учетом изменения эффективной константы наведенной магнитной анизотропии, величина которой зависит от магнитострикции  $\lambda_S$  и внутренних напряжений  $\delta$  ( $K_{eff} \propto \lambda_S \delta$ ). В соответствии с выше приведенными данными пленки в исходном состоянии характеризуются значительной микродеформацией ОЦК решетки, вызванной образованием сильно пересыщенного твердого раствора азота в  $\alpha$ -Fe фазе, ухудшением „компактности“ сопряжения кристаллических ОЦК и ГЦК решеток вследствие высокой дефектности решетки нестехиометрического состава  $Zr_1N_{1-x}$ , а также различием периодов этих решеток. С ростом температуры отжига микродеформация ОЦК решетки уменьшается. Это сопровождается уменьшением  $\delta$  и соответственно уменьшением в отожженных пленках по сравнению с исходными образцами значения  $K_{eff}$  (и, как следствие, поля насыщения  $H_S \propto K_{eff}/M_S$ ). Следует также иметь в виду, что с ростом температуры отжига за счет изменения химического состава фаз при неизменной объемной доле  $\alpha$ -Fe и  $Zr_1N_{1-x}$  фаз возможно изменение и величины эффективной константы магнитострикции  $\lambda_S^{eff}$  пленок, зависящей, вообще говоря, от значений  $\lambda_S$  этих фаз. Очевидно, что в исходном состоянии пленок величина  $\lambda_S^{eff}$  в основном определяется  $\lambda_S$  ферромагнитной  $\alpha$ -Fe фазы, поскольку  $\lambda_S$  немагнитной  $Zr_1N_{1-x}$  фазы значительно меньше. Вместе с тем известно [10], что уменьшение содержания N и  $\alpha$ -Fe фазе сопровождается изменением знака  $\lambda_S$  от положительного к отрицательному. По всей видимости, практически близкая к нулю эффективная константа магнитострикции достигается после отжига пленок в области  $T = 450-525^\circ\text{C}$ , поскольку именно для этих образцов были получены минимальные значения  $K_{eff}$  и  $H_S$ . В пленках, отожженных при  $T = 600$  и  $700^\circ\text{C}$ , увеличение размеров кристаллитов фазы с ОЦК кристаллической решеткой и уменьшение в результате этого протяженности межзеренных областей должно сопровождаться увеличением значения эффективной константы  $\lambda_S$ . Появление новой фазы  $Fe_4N$  в пленках, отожженных при  $600$  и  $700^\circ\text{C}$ , и увеличение  $\lambda_S$  являются причинами роста  $K_{eff}$  и  $H_S$ .

Особого внимания заслуживают результаты измерений приповерхностных петель гистерезиса на изучаемых Fe–ZrN пленках (см. рис. 3). Из рис. 3 можно видеть, что с ростом температуры отжига форма приповерхностных петель гистерезиса пленок изменяется. При этом



**Рис. 3.** Приповерхностные петли гистерезиса, наблюдаемые для исходной и отожженных Fe–ZrN пленок.

было установлено, что объемные петли гистерезиса не претерпевают таких изменений и вид их был подобен петле, наблюдаемой для исходного образца. Объяснение этого экспериментального факта может состоять в следующем. Согласно расчетам, выполненным в [11], петли гистерезиса сложной формы могут наблюдаться для неоднородных слоистых магнитных систем. В этом случае на магнитно-полевою зависимость каждого слоя могут оказывать влияние поля рассеивания, создаваемые соседними слоями. Эти поля рассеивания имеют противоположное направление по сравнению с внешним приложенным к образцу магнитным полем. Таким образом, благодаря магнитостатическому взаимодействию между слоями возможно сильное видоизменение петель гистерезиса вплоть до появления так называемых инвертированных петель гистерезиса [11]. Если теперь предположить, что при невысоких температурах термической обработки пленок микроструктурные

и сопутствующие им магнитные изменения происходят вблизи их поверхности, то приповерхностный 20-нм слой, измеряемый с помощью магнитооптического метода, может иметь неоднородную структуру с изменяющимися по его толщине магнитными характеристиками. Это, в соответствии с работой [11], и обуславливает появление петли гистерезиса, наблюдаемой, например, для пленки, отожженной при  $T = 300^\circ\text{C}$ . С ростом температуры отжига форма петель гистерезиса изменяется благодаря тому, что измеряемый слой становится более однородным (см. петлю гистерезиса, наблюдаемую, например, для образца, отожженного при  $T = 475^\circ\text{C}$ ). При  $T = 600^\circ\text{C}$  измеряемый 20-нм слой становится однородным и форма петли гистерезиса приобретает обычную форму.

В заключение, исследования влияния отжига на магнитные характеристики тонких пленок Fe–ZrN показали следующее. Во всех изучаемых (как в исходных, так и отожженных) пленках магнитная анизотропия в их плоскости отсутствует. Благодаря специально отработанному режиму напыления пленок исходные Fe–ZrN образцы характеризуются достаточно низкими значениями коэрцитивной силы и поля насыщения, в частности  $H_C \sim 3 \text{ Oe}$ , а  $H_S \sim 12 \text{ Oe}$ . В результате термической обработки при  $T = 450\text{--}525^\circ\text{C}$  магнитомягкость пленок существенно улучшается. Значение  $H_S^{\text{BULK}}$  становится порядка 2 Oe, а  $H_C^{\text{BULK}} \sim 0.3 \text{ Oe}$ . Обнаруженное температурное поведение магнитных свойств Fe–ZrN пленок объяснено их микроструктурными особенностями.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16293, проект НШ-1190.2006.3).

## Список литературы

- [1] Shimizu O., Nakanshi K., Yoshida S. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 6344–6346.
- [2] Nago K., Sakakima H., Ihara K. // IEEE Transaction J. on Magn. in Japan. 1992. V. 7. N 2. P. 119–127.
- [3] Makino A., Hayakawa Y. // Mater. Sci. Eng. 1993. V. A181/A182. P. 1020–1024.
- [4] Bannykh O.A., Sheftel E.N., Krikunov A.I., Kaputkin D.E., Usmanova G.Sh., Stroug R.E. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 215–216. P. 397–399.
- [5] Chechenin N.G., Chezan A.R., Craus C.B., Vystavel T., Boerma D.O., de Hosson J.Th.M., Niesen L. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. P. 180–183.

- [6] *Herzer G.* // IEEE Trans. on Magn. 1990. V. 26. N 5. P. 1397–1402.
- [7] *Баннх О.Ф., Шефтель Е.Н., Зубов В.Е., Капуткин Д.Е., Крикунов А.И., Кудakov А.Д., Усманова Г.Ш., Федулова Т.С.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 5. С. 8–16.
- [8] *Шалыгина Е.Е., Комарова М.А., Молоканов В.В.* // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. № 3. (9). С. 593–599.
- [9] *Shalyguina E.E., Komarova M.A., Molokanov V.V., Kim Chong-Oh, Kim CheolGi, Rheem Y.W.* // J. Magn. Mater. 2003. V. 258–259. P. 174–176.
- [10] *Viala B., Minor M.K., Barnad J.A.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. P. 3941–3956.
- [11] *Aharoni A.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. N 10. P. 6877–6979.