

05

## Аппроксимация влияния эффективных магнитных параметров на коэрцитивную силу нанокристаллических пленок на основе Fe

© Е.В. Харин, Е.Н. Шефтель, В.А. Теджетов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия  
E-mail: harin-eugene@ya.ru

Поступило в Редакцию 29 января 2018 г.

На основе измерений кривых намагничивания и петель гистерезиса пленок Fe, Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub>, Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub>, Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub>, Fe<sub>77</sub>Zr<sub>7</sub>N<sub>16</sub> определены коэрцитивная сила  $H_c$ , намагниченность насыщения  $M_s$  и среднеквадратичная флуктуация поля локальной магнитной анизотропии  $a^{1/2}H_a$ . С использованием аппроксимации эмпирическим полиномом второй степени и диаграммы Парето наглядно представлено влияние размера зерна, поля  $a^{1/2}H_a$  и намагниченности насыщения на коэрцитивную силу.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.10.46096.17226

Магнитно-мягкие металлические пленки — важнейший функциональный материал, используемый при производстве устройств современной и перспективной микроэлектроники. Это системы записи и хранения информации, телекоммуникационные системы, системы ориентации и перемещения объектов, датчики и преобразователи магнитных полей и др. [1]. Основными тенденциями развития микроэлектроники являются миниатюризация, обеспечение быстродействия устройств, высокой чувствительности к слабым магнитным полям. В связи с этим магнитно-мягкие металлические пленки должны обладать определенным комплексом физических свойств, среди которых определяющими являются низкая коэрцитивная сила  $H_c$  и максимально возможная индукция насыщения  $B_s$  [2]. Низкая коэрцитивная сила  $H_c$  достигается в пленках высокоиндукционных магнитно-мягких сплавов на основе Fe, в которых при получении, в частности, методом магнетронного осажде-

ния или при последующем отжиге формируется нанокристаллическая структура с размером ферромагнитного зерна меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия. Такая структура обеспечивает, как описано в модели случайной магнитной анизотропии [3], снижение эффективной магнитной анизотропии (в некоторых случаях на несколько порядков), что в рамках существующих моделей магнитного гистерезиса приводит к экстремальному уменьшению коэрцитивной силы.

В соответствии с моделью случайной магнитной анизотропии величина коэрцитивной силы  $H_c$  описывается зависимостью

$$H_c \sim K_{eff}^4 D_{grain}^6 / (M_s A^3), \quad (1)$$

где  $D_{grain}$  — размер зерна,  $K_{eff} = H_a M_s / 2$  — локальная (действующая на масштабе размера зерна) магнитная анизотропия,  $H_a$  — поле локальной магнитной анизотропии,  $M_s$  — намагниченность насыщения,  $A$  — обменная энергия. Значения этих параметров определяются экспериментальными методами. Зависимость величины  $H_c$  от четырех параметров означает, что ее величину можно уменьшить не только за счет уменьшения размера зерна, но и за счет изменения значений других параметров, входящих в зависимость (1). При этом полезно иметь наглядное представление о вкладе каждого параметра в величину  $H_c$ .

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы, используя один из статистических методов анализа эксперимента, применяемый для оптимизации и моделирования различных процессов, response surface methodology (RSM) [4–6], и построение диаграммы Парето, позволяющей отразить процентное соотношение набора различных величин [7,8], наглядно представить влияние размера зерна  $D_{grain}$ , поля локальной магнитной анизотропии  $H_a$  и намагниченности насыщения  $M_s$  на величину коэрцитивной силы  $H_c$ .

В работе исследованы пленки химических составов Fe, Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub>, Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub>, Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub>, Fe<sub>77</sub>Zr<sub>7</sub>N<sub>16</sub>, полученные из мишеней Fe и Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления. Условия распыления были следующими: мощность магнетрона 300 W, остаточное атмосферное давление  $5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg, состав рабочего газа Ar или Ar + 10% N<sub>2</sub>, давление рабочего газа  $3.5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg, расстояние между мишенью и подложкой 50 mm, время распыления 16 min. Пленки толщиной 0.5 μm осаждались под углом падения ионного

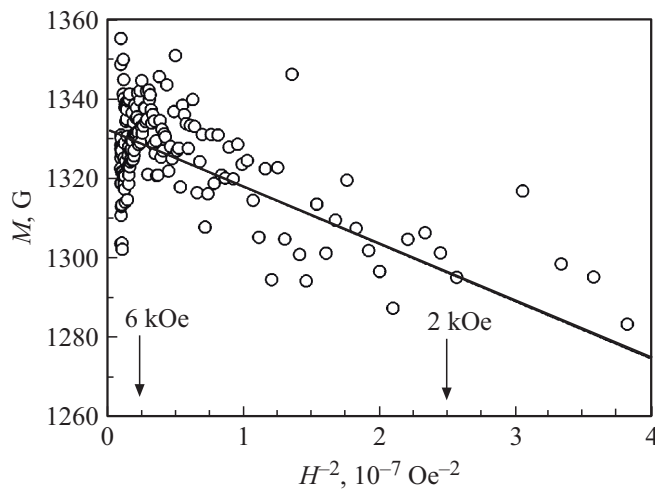
Результаты анализа дифрактограмм и кривых намагничивания пленок

Химический состав, угол осаждения, подложка, термообработка (ТО)	$D_{grain}$ , nm	$a^{1/2}H_a$ , Oe	$M_s$ , G	$H_c$ , Oe
Fe, 0°, покровное стекло, без ТО	39	310	1683	13
Fe <sub>90</sub> N <sub>10</sub> , 0°, покровное стекло, без ТО	14.6	465	1332	90
Fe <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub> , 0°, покровное стекло, без ТО	34	207	1598	45
Fe <sub>85</sub> Zr <sub>5</sub> N <sub>10</sub> , 0°, покровное стекло, без ТО	11	413	1310	40
Fe <sub>77</sub> Zr <sub>7</sub> N <sub>16</sub> , 0°, SiO <sub>2</sub> , без ТО	2.3	209	1398	6.5
Fe <sub>77</sub> Zr <sub>7</sub> N <sub>16</sub> , 10°, Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , без ТО	3.2	204	1051	19.5
Fe <sub>77</sub> Zr <sub>7</sub> N <sub>16</sub> , 20°, Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , без ТО	2.5	696	1428	12
Fe <sub>77</sub> Zr <sub>7</sub> N <sub>16</sub> , 30°, SiO <sub>2</sub> , без ТО	4	1131	1126	13.5
Fe <sub>77</sub> Zr <sub>7</sub> N <sub>16</sub> , 10°, SiO <sub>2</sub> , 400°C	3	201	677	1.5
Fe <sub>77</sub> Zr <sub>7</sub> N <sub>16</sub> , 30°, SiO <sub>2</sub> , 400°C	4	271	704	0.2
Fe <sub>77</sub> Zr <sub>7</sub> N <sub>16</sub> , 20°, SiO <sub>2</sub> , 500°C	7.1	491	890	0.7
Fe <sub>77</sub> Zr <sub>7</sub> N <sub>16</sub> , 30°, Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 500°C	11	777	933	0.5

потока, отложенным от нормали к плоскости подложек, 0, 10, 20, 30° на подложки из покровного стекла, аморфного SiO<sub>2</sub> и многослойные подложки Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Вакуумные отжиги проводились при температурах 400 и 500°C с выдержкой 1 h в вакууме  $2 \cdot 10^{-6}$  mm Hg. Химический состав пленок определен на растровом электронном микроскопе с энергодисперсионной рентгеновской приставкой EDXRMA в вакууме  $10^{-5}$  mm Hg. Подробное описание условий осаждения пленок, обоснование наклонного осаждения, а также исследования фазового состава и структуры пленок методом рентгенодифракционного анализа подробно изложены в ранее опубликованных авторами работах [9,10].

Магнитные свойства пленок (кривые намагничивания и петли гистерезиса) измерены на вибрационном магнитометре во внешних магнитных полях до 7 kOe при комнатной температуре. Из кривых намагничивания с использованием метода корреляционной магнитометрии [11–13] определены величины намагниченности насыщения  $M_s$  и локального поля магнитной анизотропии  $H_a$ .

По данным рентгеновской дифракции в исследованных пленках единственной ферромагнитной фазой в состоянии как после осаждения, так и после отжига является твердый раствор на основе  $\alpha$ -Fe с ОЦК-кристаллической решеткой и значениями периода решетки



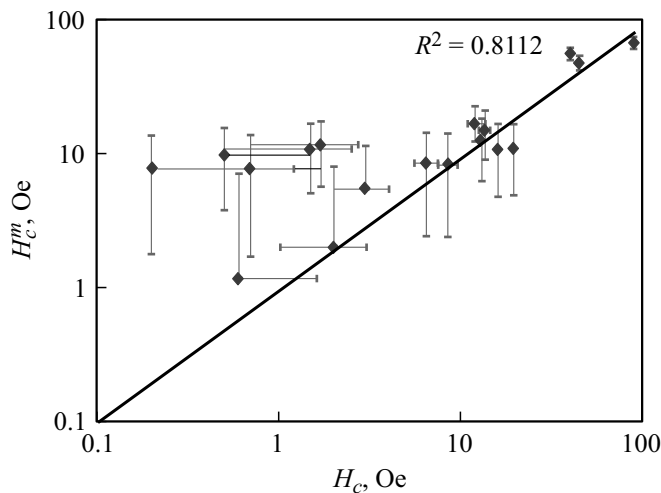
**Рис. 1.** Экспериментально полученная для пленки  $\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$  зависимость  $M(H)$ , представленная в координатах  $M-H^{-2}$ . Сплошная линия — уравнение (2).

2.86–2.91 Å в зависимости от химического состава пленки. Размер зерна ОЦК-фазы, представленный в таблице, практически не меняется при отжиге.

Для определения намагниченности насыщения  $M_s$  (см. таблицу) экспериментально полученная для каждой пленки в полях более 2 кОе кривая намагничивания  $M(H)$  была построена в координатах  $M-H^{-2}$  (рис. 1). Согласно теории корреляционной магнитометрии [11], в условиях, когда автокорреляция намагниченностей соседних зерен (модель случайной анизотропии) подавлена внешним магнитным полем, зависимость  $M(H^{-2})$  (рис. 1) описывается уравнением, следующим из закона Акулова,

$$M = M_s [1 - (1/2)(a^{1/2}H_a/H)^2], \quad (2)$$

где  $a$  — дисперсия локальных осей анизотропии, которая в данном исследовании неизвестна, поэтому поле локальной магнитной анизотропии определяем как  $a^{1/2}H_a$  — среднеквадратичная флуктуация эффективного поля локальной магнитной анизотропии (см. таблицу),



**Рис. 2.** Сравнение измеренной  $H_c$  (ось абсцисс) и предсказанной коэрцитивности  $H_c^m$  (ось ординат). Сплошная линия соответствует случаю их равенства.

коэффициент  $1/2$  (поправка Хольштейна–Примакова) [14] в формуле (2) используется при измерениях в полях  $H \ll 4\pi M_s$  (приблизительно 20 кОе для Fe). Экстраполяция линейной в координатах  $M-H^{-2}$  зависимости  $M(H^{-2})$  к  $H^{-2} = 0$ , т.е. к полю  $H = \infty$ , дает величину намагниченности насыщения  $M_s$ , а тангенс наклона асимптоты — величину  $a^{1/2}H_a$ .

Величины коэрцитивной силы исследованных пленок (см. таблицу) определены по экспериментально построенным петлям гистерезиса, представленным в ранее опубликованных авторами работах [10,15].

Применив метод RSM [4–6,8], основанный на аппроксимации произвольной зависимости эмпирическим полиномом второй степени, зависимость  $H_c = f(D_{grain}, a^{1/2}H_a, M_s)$  можно представить функцией с тремя независимыми переменными  $x_i$  и слагаемыми, описывающими их парные взаимодействия:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2. \quad (3)$$

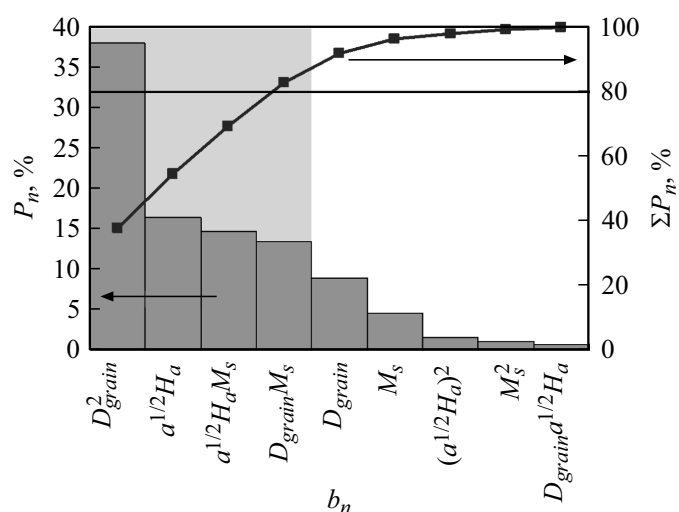


Рис. 3. Диаграмма Парето для слагаемых уравнения (4).

Для сравнения влияния переменных  $D_{grain}$ ,  $a^{1/2}H_a$  и  $M_s$  их значения, полученные для всех исследованных пленок, были нормированы на максимальные значения соответствующих переменных (см. таблицу). В результате регрессионного анализа данных, представленных в таблице, был получен полином

$$\begin{aligned}
 H_c^m = & 68 + 215D_{grain} - 291a^{1/2}H_a - 154M_s - 63D_{grain}a^{1/2}H_a \\
 & + 264D_{grain}M_s + 277a^{1/2}H_aM_s - 443D_{grain}^2 + 93(a^{1/2}H_a)^2 + 76M_s^2.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Чтобы проверить адекватность моделирования коэрцитивной силы с помощью уравнения (4), в него были подставлены нормированные данные из таблицы и рассчитаны величины  $H_c^m$  (рис. 2), которые сравнивались с измеренными величинами  $H_c$  (см. таблицу). Из рис. 2 видно, что упрощение степенной зависимости (1) до квадратичной (4) дает удовлетворительный результат в диапазоне величин  $H_c \approx 1-100$  Ое.

Для построения диаграммы Парето (рис. 3) были рассчитаны вклады  $P_n$  в коэрцитивную силу каждого слагаемого полинома (4)

$$P_n = 100(b_n^2/\Sigma b_n^2), \quad n \neq 0, \quad (5)$$

где  $b_n$  — коэффициенты полинома (4). При построении диаграммы Парето величины  $P_n$  отсортировывались по убыванию.

Как видно из рис. 3, величина  $P$  для  $D_{grain}^2$  более чем в 2 раза превышает вклад любого другого слагаемого. Это означает, что степенная зависимость от размера зерна оказывает наибольшее влияние на величину коэрцитивной силы  $H_c$ ; далее в порядке убывания следует локальная магнитная анизотропия  $a^{1/2}H_a$ , а затем их произведения на намагниченность насыщения  $a^{1/2}H_aM_s$  и  $D_{grain}M_s$ . Эти четыре слагаемых (первые четыре столбца на рис. 3) дают накопленную долю  $\Sigma P_n > 80\%$  в коэрцитивной силе (горизонтальная линия на рис. 3).

Таким образом, исследованы нанокристаллические пленки на основе Fe, легированные Zr и N, с единственной ферромагнитной ОЦК-фазой с размером зерна 2–40 nm. Определены коэрцитивная сила  $H_c$ , намагниченность насыщения  $M_s$  и среднеквадратичная флуктуация поля локальной магнитной анизотропии  $a^{1/2}H_a$ . С помощью эмпирического полинома оценены вклады от размера зерна, поля  $a^{1/2}H_a$  и  $M_s$  в величину  $H_c$ . Моделирование коэрцитивной силы полиномом удовлетворительно согласуется с экспериментом. Построена диаграмма Парето для слагаемых этого полинома. Показано, что степенная зависимость от размера зерна имеет наибольшее влияние на величину  $H_c$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (18-03-00502а).

## Список литературы

- [1] Fujii Sh., Nishijima K., Satoh H., Yamamoto S. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 379. P. 256–259.
- [2] Шефтель Е.Н., Шалыгина Е.Е., Усманова Г.Ш., Утицких С.И., Мукашева М.А., Inoue M., Fujikawa R. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 20. С. 54–72.
- [3] Herzer G. // Acta Mater. 2013. V. 61. N 3. P. 718–734.
- [4] Ebrahimi B., Shojaosadati S.A., Ranaie S.O., Mousavi S.M. // Process. Biochem. 2010. V. 45. N 1. P. 81–87.

- [5] *Ahmadi S., Manteghian M., Kazemian H., Rohani S., Darian J.T.* // Powder Technol. 2012. V. 228. P. 163–170.
- [6] *Sun L., Wan S., Yu Z., Wang L.* // Sep. Purif. Technol. 2014. V. 125. P. 156–162.
- [7] *Wilkinson L.* // Am. Statist. 2006. V. 60. P. 332–334.
- [8] *Ghazanfari M.R., Kashefi M., Jaafari M.R.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 409. P. 134–142.
- [9] *Harin E.V., Sheftel E.N.* // Solid State Phenom. 2015. V. 233-234. P. 619–622.
- [10] *Шефтель Е.Н., Харин Е.В., Теджетов В.А., Усманова Г.Ш., Крикунов А.И.* // Металлы. 2016. № 5. С. 54–60.
- [11] *Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Балаев А.Д., Чеканова Л.А.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 17. С. 37–44.
- [12] *Iskhakov R.S., Komogortsev S.V.* // Phys. Met. Metallogr. 2011. V. 112. N 7. P. 666–681.
- [13] *Komogortsev S.V., Iskhakov R.S.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 440. P. 213–216.
- [14] *Holstein T., Primakoff H.* // Phys. Rev. 1941. V. 59. N 4. P. 388–395.
- [15] *Харин Е.В., Шефтель Е.Н.* // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 8. С. 795–802.