

Краткие сообщения

05;12

Влияние концентрации азота на магнитные свойства Fe—Ta—N тонких пленок

© А.С. Камзин,¹ С.Ю. Мальцев,¹ С.А. Камзин,¹ Фулинь Вей,² Зхенг Янг²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Научно-исследовательский институт магнитных материалов, Ланджоуский университет,
730000 Ланджоу, Китай
e-mail: Kamzin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 2 апреля 2004 г.)

Синтезированы нанокристаллические магнитомягкие тонкие пленки с высоким содержанием Ta (10 wt%) с использованием метода реактивного радиочастотного магнетронного распыления и последующего отжига. Показано, что микроструктура и магнитные свойства зависят от величины парциального давления азота при распылении и температуры последующего отжига. При отжиге аморфных пленок формируются нанокристаллы α -Fe, свойства и взаимодействия которых определяют параметры пленок. Так, уменьшение размеров α -Fe гранул в пленке до величин, меньших длины ферромагнитного обменного взаимодействия, приводит к резкому улучшению магнитомягких свойств пленок. Установлена роль ионов азота в формировании структуры нанокристаллов α -Fe и одноосной магнитной анизотропии Fe—Ta—N пленок. Определены технологические режимы осаждения и термической обработки соединений Fe—Ta—N, при которых синтезируются нанокристаллические тонкие пленки Fe—Ta—N с высокими магнитомягкими характеристиками ($B_s = 1.6$ Т, $H_c = 0.2$ Ое и $\mu_1(1 \text{ MGz}) = 3400$).

Необходимость увеличения плотности записи информации требует создания не только новых магнитных носителей, но также разработки устройств запись—чтение такой информации с использованием магнитомягких тонких пленок, имеющих высокую намагниченность насыщения M_s и высокую проницаемость [1]. Сложные температурные режимы работы этих устройств накладывают дополнительные требования к термостабильности параметров этих материалов. Вышеперечисленным требованиям удовлетворяют Fe—M—N пленки, где M — любой из легирующих элементов, в том числе Ta, Nb, Zr, Hf или Al [2–4], вводимых для повышения температурной стабильности материала [5–9]. Однако каждый из вводимых третьим элементом ионов по-разному влияет на магнитные свойства вещества. В [5] было показано, что тонкие пленки Fe—M—N при низких содержаниях M непосредственно после осаждения наноструктурны и обладают магнитомягкими свойствами, тогда как при высоких концентрациях M пленки Fe—M—N после осаждения аморфные [5,10]. В [5,10] было выдвинуто предположение, что введение Ta существенно улучшает магнитомягкие характеристики Fe—N пленок за счет относительно высокой степени взаимодействия Ta с ионами азота [11], приводящей к большей растворимости атомов N в Fe—Ta—N системе и уменьшению размеров зерен α -Fe [12]. Наиболее эффективным способом получения магнитомягких материалов с требуемыми параметрами является отжиг аморфных соединений Fe—M—N. Свойства синтезированных таким образом магнетиков зависят как от режима осаждения,

так и режима термообработки осажденных соединений. В связи с вышеизложенным исследование влияния режимов синтеза на микроструктуру и магнитные свойства Fe—Ta—N пленок с высоким содержанием ионов Ta с целью получения материалов с требуемыми свойствами представляют большой интерес.

Тонкие Fe—Ta—N пленки осаждались методом реактивного радиочастотного (РЧ) магнетронного распыления мишени на стеклянные пластинки в смеси газов Ar и N₂. Мишенью являлась пластинка из чистого железа, 20% площади которой было закрыто фольгой из Ta. Эксперименты показали, что при такой композитной мишени осаждается соединение Fe—Ta—N, в котором 10% ионов Fe замещены ионами Ta. Содержание ионов N зависит от величины парциального давления азота в смеси газов Ar и N₂ в камере распыления при осаждении пленок. Условия, при которых осаждались Fe—Ta—N пленки, следующие: давление в камере $5 \cdot 10^{-7}$ Торр, давление при распылении $2 \cdot 10^{-3}$ Торр, парциальное давление азота 0–10%, напряжение РЧ распыления 2.8 kV, температура подложки 20°C, толщина пленки 400 nm, скорость осаждения 20–28 nm/min. Пленки после осаждения отжигались в вакуумной печи при давлении $\sim 10^{-5}$ Торр.

Для структурного анализа пленок использовался рентгеновский дифрактометр (РД). Фазовая идентификация проводилась РД и мессбауэровской спектроскопией. Электронный микроскоп в геометрии пропускания и атомный силовой микроскоп были использованы для изучения морфологии пленок. Для измерений намагни-

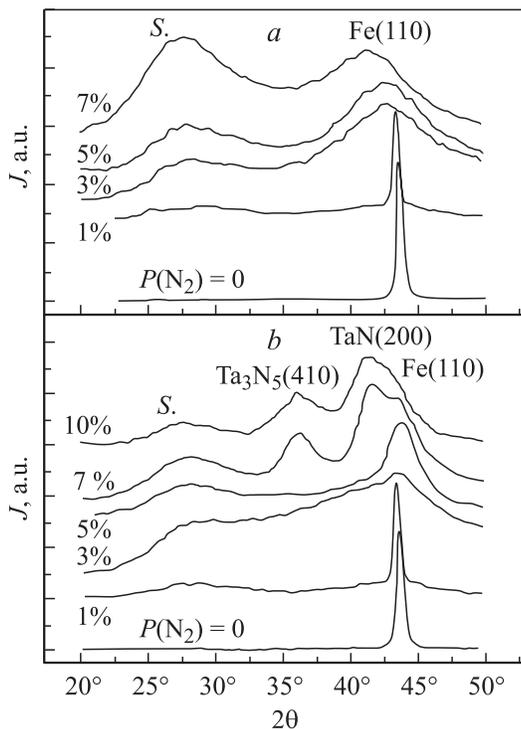


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные спектры, снятые после осаждения пленок (а) и после их отжига при температуре 450°C (b), в зависимости от величины парциального давления азота в камере распыления $P(\text{N}_2)$ (S — субстрат).

ченности насыщения M_s пленок использовали высокочувствительный магнитометр с вибрирующим образцом. Энергия анизотропии рассчитывалась из $B-H$ петель гистерезиса, как это описано в [13].

На рис. 1 в зависимости от величины парциального давления азота $P(\text{N}_2)$ представлены рентгеновские дифракционные спектры, снятые после осаждения (рис. 1, а), а также после отжига пленок при 450°C (рис. 1, б). Анализ спектров рис. 1, а показал, что безазотные пленки состоят из $\alpha\text{-Fe}$ зерен, в которых межплоскостное расстояние $d(110) = 2.073 \text{ \AA}$ превышает эту величину для чистого $\alpha\text{-Fe}$ (2.026 \AA). Этот факт позволяет предположить, что ионы Ta замещают в решетке $\alpha\text{-Fe}$ ионы Fe, формируя замещенный твердый раствор $\alpha\text{-Fe}(\text{Ta})$. При повышении парциального давления $P(\text{N}_2)$ линия (110) состояния $\alpha\text{-Fe}$ расширяется и смещается в сторону меньших угловых величин. Эти изменения можно объяснить тем, что атомы азота внедряются в решетку $\alpha\text{-Fe}$, занимая межузловые положения, и расширяют ее. Осажденные при $P(\text{N}_2) \geq 3\%$ пленки практически аморфные. Величины индукции насыщения B_s и коэрцитивной силы H_c пленок, измеренные после их осаждения, показаны на рис. 2 в зависимости от величины парциального давления азота. Видно, что ни одна из этих пленок не обладает требуемыми магнитными свойствами.

Основным условием формирования высоких магнитомягких характеристик в веществе — это небольшая или

очень малая магнитная анизотропия (единицы J/m^3) [14]. При размерах $\alpha\text{-Fe}$ зерен $\sim 10 \text{ nm}$ магнитная анизотропия составляет несколько J/m^3 вследствие обменного взаимодействия между наночастицами $\alpha\text{-Fe}$. Безазотные пленки, как показали измерения, поликристаллические и размеры $\alpha\text{-Fe}$ гранул превышают длину ферромагнитного взаимодействия. В этом случае процесс намагничивания зерен и он аналогичен механизму, наблюдаемому в объемном образце железа. Азотосодержащие пленки ведут себя как аморфные материалы, что следует из экспериментальных измерений, показавших монотонное увеличение как намагниченности насыщения, так и H_c при понижении температуры до -173°C , тогда как в кристаллических пленках величина H_c зависит от обменных взаимодействий между зернами и должна быть обратно пропорциональна намагниченности M_s [14].

Наиболее эффективным методом синтеза наноструктурных сплавов является управляемая термообработкой кристаллизация аморфных соединений. Исследования индукции насыщения B_s и коэрцитивной силы H_c пленок в зависимости от температуры отжига T_{an} показали резкое изменение величин B_s и H_c при отжигах в области $350^\circ\text{C} \leq T_{an} \leq 400^\circ\text{C}$, что указывает на завершение процессов кристаллизации наночастиц $\alpha\text{-Fe}$. При достижении $T_{an} = 500^\circ\text{C}$, величина H_c приближается к его самому низкому значению 0.2 Oe , тогда как B_s остается неизменной ($\sim 1.8 \text{ T}$). Следовательно, оптимальной температурой отжига пленок является 450°C .

На рис. 1, б показаны рентгеновские дифракционные спектры пленок, отожженных в 450°C . Вид спектров пленок, осажденных в области $P(\text{N}_2) < 3\%$, как до, так и после отжига не меняется. Синтез в области давлений $P(\text{N}_2) \geq 3\%$ приводит к формированию наноразмерных кристаллитов, как бы внедренных в оставшуюся аморфной матрицу.

На рис. 2 представлены зависимости магнитных характеристик пленок от величины парциального давления

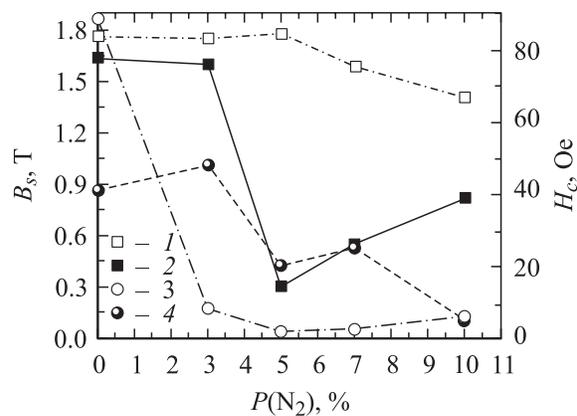


Рис. 2. Индукция насыщения B_s (1, 2) и коэрцитивная сила H_c (3, 4) пленок в зависимости от парциального давления азота $P(\text{N}_2)$, измеренные после осаждения пленок (2, 4) и после их отжига при температуре 450°C (1, 3) соответственно.

азота, полученных как после их осаждения, так и отожженных при 450°C . Величина H_c при отжиге пленок, как видно из рис. 2, по мере повышения давления азота от $P(\text{N}_2) = 0$ резко уменьшается и достигает минимального значения при $P(\text{N}_2) = 5\%$. Дальнейшее повышение давления $P(\text{N}_2)$ приводит к плавному увеличению H_c . Такие изменения связаны с веществами, кристаллизующимися в пленках при их отжиге. Отжиг приводит к увеличению значений индукции насыщения B_s пленок, но наибольший рост B_s наблюдается в пленках, осажденных при высоких $P(\text{N}_2)$. После отжига величина B_s практически не меняется в пленках, осажденных в области $P(\text{N}_2) < 5\%$, тогда как отжиг пленок, полученных при давлениях $P(\text{N}_2) \geq 5\%$, приводит к монотонному уменьшению B_s при повышении $P(\text{N}_2)$. Причиной увеличения B_s в пленках, полученных в области $P(\text{N}_2) \leq 5\%$, является то, что при низких парциальных давлениях кристаллизуются в основном наноразмерные частицы $\alpha\text{-Fe}$. В области давлений $P(\text{N}_2) > 5\%$ в осажденных пленках одновременно кристаллизуются наночастицы $\alpha\text{-Fe}$ и соединение TaN. В [15] предположили, что TaN внедряется в грани зерен $\alpha\text{-Fe}$. Немагнитное вещество TaN понижает индукцию насыщения B_s в пленках или же плотное сосредоточение TaN блокирует обменное взаимодействие частиц $\alpha\text{-Fe}$. Поскольку размер атома Ta (1.46 Å) сопоставим с размером атомов Fe (1.28 Å), то кубическая симметрия частиц $\alpha\text{-Fe}$ не должна нарушаться и магнитокристаллическая анизотропия должна сохраниться [16]. Все это приводит к ухудшению магнитных параметров пленок.

В случае пленок Fe-Ta-N ионы N занимают в частицах $\alpha\text{-Fe}$ междоузельные положения и расширяют *bcc*-кристаллическую решетку, так что кубическая симметрия $\alpha\text{-Fe}$ нарушается и наводится одноосная анизотропия. Из-за своих небольших размеров атомы азота обычно занимают октаэдрические положения в (110) позициях решетки $\alpha\text{-Fe}$ и связываются с замещающими атомами Ta [17]. Ось связи между ионами Ta и N определяет направление наведенной одноосной анизотропии. Если в пленках кристаллизуются только наночастицы $\alpha\text{-Fe}$, то такие пленки имеют превосходные магнитные свойства, потому что эффективная анизотропия таких пленок должна существенно подавляться за счет обменного взаимодействия наноразмерных частиц $\alpha\text{-Fe}$ [11]. Необходимо отметить (рис. 1, *b*), что отжиг пленок, полученных при $P(\text{N}_2) = 5\%$, в основном формирует наночастицы $\alpha\text{-Fe}$, кристаллизовавшиеся в аморфной матрице, причем плоскость (110) этих $\alpha\text{-Fe}$ гранул преимущественно ориентирована параллельно поверхности пленок.

На рис. 3 показан мессбауэровский спектр отожженной пленки, осажденной при $P(\text{N}_2) = 5\%$, снятый с регистрацией конверсионных и оже-электронов в геометрии обратного рассеяния. Анализ спектров показал, что они состоят из зеемановского секстиплета с шириной линий $0.30 \pm 0.003 \text{ mm/s}$ и величиной эффективного магнитного поля на ядрах ионов железа $333.8 \pm 0.4 \text{ kOe}$. Площади линий зеемановского секстиплета относятся

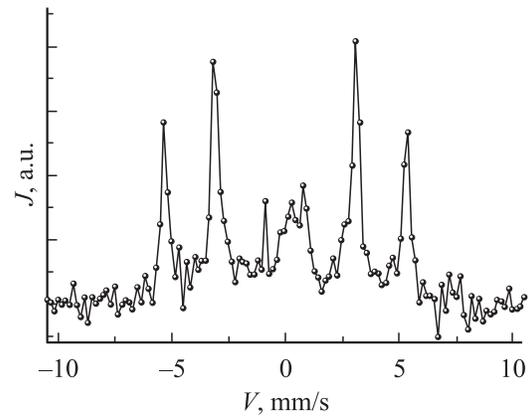


Рис. 3. Мессбауэровский спектр отожженной пленки, осажденной при $P(\text{N}_2) = 5\%$, снятый с регистрацией конверсионных и оже-электронов в геометрии обратного рассеяния.

как 3:4:1:1:4:3. Это означает, что магнитные моменты ионов железа в пленке ориентированы перпендикулярно волновому вектору гамма-излучения, направленного по нормали к плоскости поверхности пленок. Отсюда следует, что магнитные моменты ионов железа располагаются в плоскости пленок. На спектре в области „нулевой“ скорости доплеровского движения мессбауэровского источника наблюдаются линии, указывающие на то, что в пленках имеется небольшое количество соединения, в котором железо находится в парамагнитном состоянии. Параболическая форма фоновой линии спектра указывает на присутствие в пленках небольшого количества аморфного состояния соединений железа. По данным электронной силовой микроскопии пленки, полученные при $P(\text{N}_2) = 5\%$, состоят из $\alpha\text{-Fe}$ зерен размерами $\sim 5\text{--}10 \text{ nm}$, что меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия. Доля нанокристаллитов в объеме этих пленок самая высокая, так что пленки, осажденные при $P(\text{N}_2) = 5\%$, вследствие сильного ферромагнитного обменного взаимодействия наночастиц $\alpha\text{-Fe}$ обладают лучшими магнитными свойствами по сравнению с осажденными при других давлениях.

В результате проведенной работы установлены режимы синтеза нанокристаллических магнитных тонких пленок с высоким содержанием Ta (10 wt%) с использованием метода реактивного РЧ распыления в смеси газов Ar + N₂ и последующей управляемой термообработкой кристаллизацией осажденных аморфных соединений. Определены зависимости микроструктуры и магнитных свойств пленок от величины парциального давления азота $P(\text{N}_2)$ при распылении. В пленках, полученных при $P(\text{N}_2) = 0$, ионы Ta замещают ионы Fe в $\alpha\text{-Fe}$ решетке и формируется хорошо кристаллизующийся замещенный $\alpha\text{-Fe(Ta)}$ твердый раствор. Дальнейшее повышение $P(\text{N}_2)$ приводит к тому, что все большее количество атомов азота внедряется в междоузлия решетки $\alpha\text{-Fe}$, модифицируя ее структуру. При отжиге кристаллизуются из аморфного состояния

наноразмерные частицы α -Fe. Процесс кристаллизации начинается при 350°C и заканчивается при 450°C, и в этой области температур размеры формируемых частиц менее 10 nm. Пленки, осажденные при $P(N_2) = 5\%$, обладают превосходными магнитомягкими характеристиками, а именно малой коэрцитивностью $H_c < 0.3$ Oe при высоком значении $B_s = 15$ kg и проницаемостью более 3000. Тепловая стабильность магнитных характеристик синтезированных пленок значительно выше, чем у пленок FeN. Таким образом, получены материалы, являющиеся, как экспериментально установлено, весьма перспективными для использования в устройствах записи/чтения информации со сверхвысокой плотностью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-39006) и Национального фонда науки Китая.

Список литературы

- [1] *Kohomoto O.* // IEEE Trans. Magn. 1996. Vol. MAG-27. N 4. P. 3640.
- [2] *Wang S., Kryder M.H.* // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. P. 5625.
- [3] *Wang S., Kryder M.H.* // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67. P. 5134.
- [4] *Jonen R.E., Williams J.Jr.* // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67. P. 5134.
- [5] *Viala B., Minor M.K., Barnard J.A.* // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. N 7. P. 3941.
- [6] *Terada N., Hoshi Y., Naoe M., Yamanaka S.* // IEEE Trans. Magn. 1984. Vol. MAG-20. P. 1451.
- [7] *Watanabe Y., Oura H., Onazato N.* // IEEE Trans. Magn. 1990. Vol. MAG-26. P. 1170.
- [8] *Gao C., Doyle W.D.* // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 73. N 10. P. 1530.
- [9] *Takahashi M., Shoji H., Shimatsu T., Komaba H., Wakiyama T.* // IEEE Trans. Magn. 1993. Vol. MAG-26. P. 6547.
- [10] *Viala B., Minor M.K., Barnard J.A.* // IEEE Trans. Magn. 1996. Vol. MAG-32. N 5. P. 3506.
- [11] *Pehkle R.D., Elliott F.* // AIEE Trans. 1960. Vol. 218. P. 1088.
- [12] *Nakauishi K., Shimiz O., Yoshida S.* // IEEE Trans. Magn. 1992. Vol. MAG-28. P. 7128.
- [13] *Buschow K.H.J.* Handbook of Magnetic Materials. Vol. 10, D. Elsevier Science B.V., 1997. P. 433.
- [14] *Herzer G.* // IEEE Trans. Magn. 1990. Vol. 26. N 5. P. 1937.
- [15] *Hasegawa N., Saito M.* // IEEE Trans. Magn. Japan. 1991. Vol. MAG-6. N 1. P. 91.
- [16] *Cullity B.D.* Introduction to Magnetic Materials. Addison–Wesley, Reading, MA. 1973.
- [17] *Van de Riet E., Klaassens W., Roozeboom F.* // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. N 2. P. 806.