

射频溅射 FeTaN 纳米晶软磁薄膜结构和磁性

郑代顺 谢 天 白建民 魏福林[†] 杨 正

(兰州大学磁性材料研究所, 兰州 730000)

(2001 年 7 月 11 日收到, 2001 年 9 月 23 日收到修改稿)

用射频反应溅射制备了 FeTaN 纳米晶软磁薄膜, 研究了薄膜结构和磁性与制备条件的依赖关系. 研究发现, 当 Ta 的含量较高时, 在 $N_2 + Ar$ 混合气氛中易形成沉积态薄膜的非晶结构. 适当的热处理后, α -Fe 纳米晶从中晶化生成. 薄膜显示出优良的软磁特性.

关键词: 纳米晶, 软磁性, 非晶态

PACC: 7530, 7530E, 7550B, 7550S

1. 引 言

高密度磁记录技术的发展要求用于制作写磁头的磁性薄膜不仅要有良好的软磁特性, 同时还要有高的饱和磁化强度 M_s , 以便能产生足够强的磁场, 从而在高矫顽力记录介质上有效写入要记录的信息^[1]. 此外, 磁头制作中的高温过程还要求薄膜材料具有相应的温度稳定性. Fe-N 系合金薄膜被认为是极具发展潜力的高 M_s 薄膜磁头材料. 为了提高其温度稳定性, 需要加入第三种元素, 如 Ta, Nb, Hf, Zr, Al 等^[2-4]. 其中 Ta 被认为是最适合的添加元素^[5]. Ta 的添加使 N 在 α -Fe 中的溶解度增加, 导致晶格膨胀和细化. Fe-Ta-N 薄膜优良的软磁性能是与薄膜中纳米尺度的 α -Fe 相关联的. 由于 α -Fe 晶粒尺寸通常小于交换耦合长度 L_{ex} , 各晶粒通过交换作用耦合到一起, 形成了一个总的较低的有效各向异性^[6,7]. FeTaN 纳米晶软磁薄膜可通过纳米晶生长技术或非晶纳米晶转化的方法制备. 实验表明, 直接溅射沉积的低 Ta 含量 FeTaN 薄膜具有纳米晶结构并呈现出良好的软磁特性. 而 Ta 含量较高时, 沉积的薄膜则为非晶态^[8]. 本文研究了高 Ta 含量(10 wt%) FeTaN 薄膜的结构、磁性及其随温度的变化.

2. 实 验

用磁控射频反应溅射法制备了薄膜样品, 溅射

靶为复合靶: 一定数量的高纯(99.99%)小钽片放置在纯铁靶上, 通过增减钽片的数量来调整薄膜中 Ta 的含量. 薄膜中 N 的含量是通过改变($Ar + N_2$)混合气体中的氮分压 $P(N_2)$ 来控制的. 薄膜沉积在玻璃基片上, 基片架通过循环水冷却. 溅射功率设定为使溅射过程稳定进行的低功率状态, 其目的是为了获得沉积态薄膜的非晶结构. 薄膜沉积条件由表 1 列出. 薄膜热处理是在真空加热炉中完成. 真空度为 $2 \times 133.322 \times 10^{-5}$ Pa, 热处理温度通常为 450°C.

薄膜中 Fe, Ta 含量的测定使用了 X 射线荧光技术(EDX), X 射线衍射谱(XRD)分析了薄膜的结构, 如相组成、晶格形变等. 晶粒尺寸根据谢乐公式计算并使用透射电子显微镜(TEM)验证. 磁性测量使用了振动样品磁强计(VSM)和灵敏磁通计法.

表 1 Fe-Ta-N 薄膜沉积条件

真空室本底真空度/Pa	$5 \times 133.322 \times 10^{-7}$
溅射总气压 P_{total} /Pa	$2 \times 133.322 \times 10^{-3}$
溅射氮分压 $P(N_2)$ /%	0—10
溅射功率密度 ρ_w /Wcm ⁻²	2.4
基板温度 T_s /°C	20
薄膜厚度 t_m /nm	400
沉积速率 v (nm/min)	20—30

3. 结果与讨论

图 1 是在不同氮分压下制备的薄膜的 X 射线

* 通讯联系人 E-mail: weifl@lzu.edu.cn

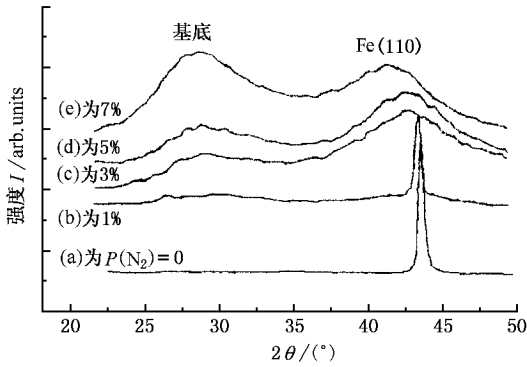


图1 不同氮分压下溅射沉积态薄膜的 X 射线衍射谱

谱.无氮气氛下制备的 FeTa 薄膜是 α -Fe 的多晶结构. α -Fe 晶粒的(110)面与薄膜表面平行,晶粒结晶程度良好,但(110)面的面间距大于纯铁的相应值,这意味着 Ta 原子替代了 α -Fe 晶格中的部分 Fe 原子,形成了 α -Fe(Ta)的固溶体.已经知道,由晶粒随机取向的多晶 α -Fe 形成的铁磁体,晶粒间有铁磁交换作用.晶粒尺寸越小,这种交换作用就越强.晶粒的磁晶各向异性能被交换作用能平衡的临界尺度称铁磁交换长度 L_{ex} ,其大小约为 30nm.如果晶粒尺寸远小于铁磁交换长度 L_{ex} ,则晶粒间强的铁磁交换作用使单个晶粒的磁化方向偏离各自的易轴而沿交换作用方向,形成一个总的很低的平均有效各向异性,材料表现出优良的软磁性能⁹¹.无氮气氛下制备的薄膜,其 α -Fe(Ta)的晶粒大小接近于铁磁交换长度,晶粒间的交换作用比较弱,因此并不表现出良好的软磁性,其矫顽力 H_c 比较高(约 $5 \times 10^4/4\pi$) $A \cdot m^{-1}$).随溅射气氛中氮分压的升高, α -Fe 的(110)峰逐渐变宽,衍射峰强度降低,并向 2θ 的小角度方向移动.这意味着薄膜中 α -Fe 晶粒尺寸减小,晶格形变增加.当 $P(N_2) \geq 3\%$ 时,薄膜呈非晶结构.薄膜结构的这种变化被认为是 N 以间隙原子的形式进入 α -Fe 晶格,并引起晶格膨胀和细化的结果¹⁰¹.

为了确认在高氮分压下制备的薄膜为非晶态结构,测量了在 $P(N_2) = 5\%$ 时制备的薄膜样品的低温磁性.图 2 是薄膜磁性的温度关系曲线.如果沉积态薄膜不是非晶态而是 α -Fe 的纳米晶结构,则由纳米尺度的 α -Fe 的铁磁交换耦合作用所决定的薄膜的矫顽力 H_c 应与平均饱和磁化强度 M_s 成反比¹¹¹.温度降低时 M_s 增大, α -Fe 纳米晶粒间的交换耦合作用增强,薄膜软磁性能变好,或至少保持不变.由图 2 可以看出,随温度降低,薄膜的 B_s 和 H_c 单调上

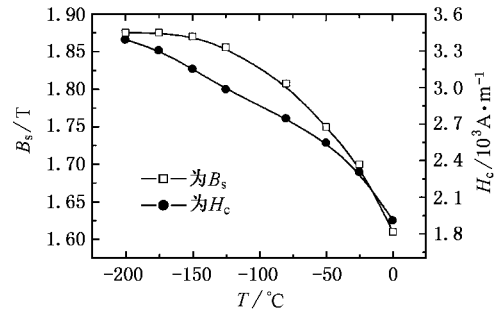


图2 非晶沉积态薄膜的低温磁性

升,使薄膜饱和磁化的磁场强度 H_s 也是随温度降低而增加(见图 3),所有这些都与非晶磁性材料的基本特征一致^[12,13].

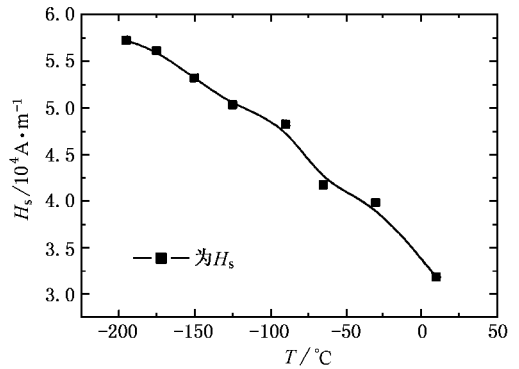


图3 非晶沉积态薄膜饱和磁化场的温度特性

为了获得 Fe-Ta-N 薄膜的纳米结构,对沉积态非晶薄膜进行了真空热处理,图 4 给出了在不同氮分压下制备的 FeTaN 薄膜经 450°C 真空热处理后的

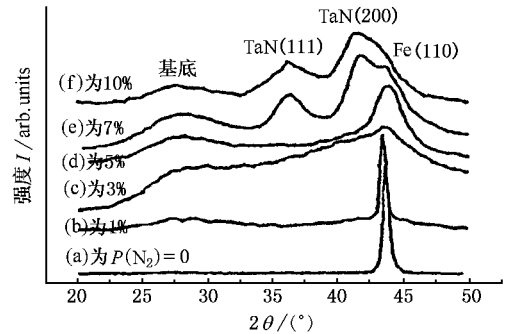


图4 热处理后薄膜的 X 射线衍射谱

X 射线谱. $P(N_2) < 3\%$ 时,沉积态薄膜为多晶结构,热处理前后的 X 射线谱无明显差别.但热处理后薄膜的软磁性却得到一定改善,这种改善可认为是消除沉积态薄膜中的应力的结果.对非晶结构的沉积

态薄膜, 热处理后有纳米尺寸结晶产物从中生成. 晶化产物与溅射时的氮分压有关, 当 $P(N_2) > 5\%$ 时, 晶化产物除了 $\alpha\text{-Fe}$ 还有 TaN 化合物生成. 从非晶薄

膜中晶化生成的 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶粒尺寸不超过 10nm, 图 5 为这种薄膜的 TEM 图, 明场和暗场图像取自晶化 $\alpha\text{-Fe}(110)$ 面的电子衍射线.

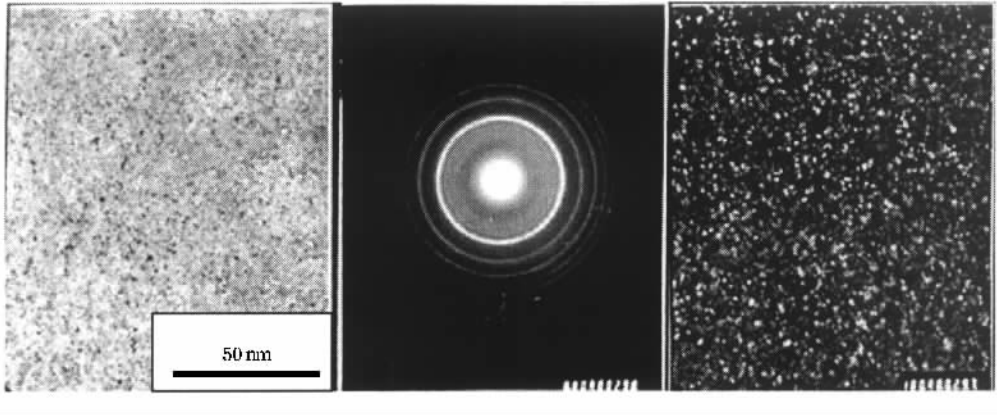


图 5 热处理后薄膜的 TEM 图

图 6 为 $P(N_2) = 5\%$ 时制备的薄膜的磁性随热处理温度的变化关系曲线. 沉积态薄膜呈非晶态, 饱和磁感应强度 B_s 比较低, 而矫顽力 H_c 则比较高. 随热处理温度的升高, B_s 逐渐增加, 而 H_c 则越来越小, 并趋于 $0.3 \times 10^3 \text{ A}/4\pi\text{m}$ 的最小值. 在 350°C 时, B_s 和 H_c 的变化开始加剧, 这意味着, 纳米尺度 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶化过程, 在 350°C 时开始发生, 在 450°C 时基本完成. 热处理后的薄膜由晶化产物与残余非晶相构成, 晶化产物嵌在非晶基质中.

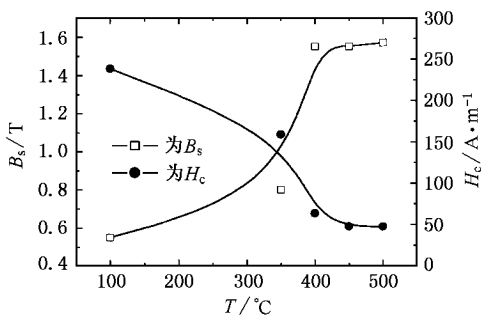


图 6 热处理温度对薄膜磁性的影响

薄膜磁性对溅射氮分压的依赖关系如图 7 所示. 随氮分压的升高, 薄膜 B_s 是逐渐降低的, 矫顽力 H_c 初值比较高, 然后迅速降低, 在 $P(N_2) = 5\%$ 时达到最小. 当 $P(N_2)$ 由 5% 升高到 10% 时, H_c 又单调递增. 磁性的这种变化与薄膜微结构的变化相对应. 表 2 列出了在不同 $P(N_2)$ 下制备的薄膜的结构组成和相关参量.

表 2 的数据表明, 当 $P(N_2) \leq 5\%$ 时, 热处理后

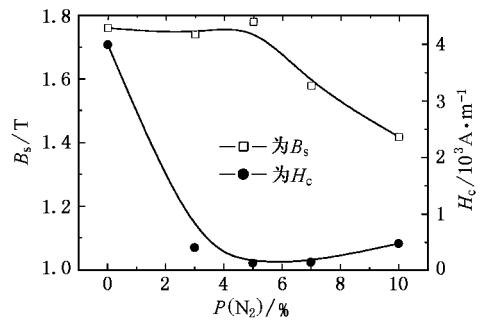


图 7 溅射氮分压对薄膜磁性的影响

只有 $\alpha\text{-Fe}$ 从非晶薄膜中晶化生成, 当 $P(N_2) > 5\%$, 除了 $\alpha\text{-Fe}$ 还有其他物相如 TaN 化合物也从非晶薄膜中析出. 晶化生成的 $\alpha\text{-Fe}$ 均呈 (110) 面和薄膜表面平行的结构, 晶粒尺寸约为 4nm. $\alpha\text{-Fe}$ 的晶格形变随氮分压的升高而增加, 至 $P(N_2) = 5\%$ 时有最大晶格形变. 晶格形变的这种变化是 N 以间隙原子进入 $\alpha\text{-Fe}$ 晶格, 使得晶格膨胀的结果^[10]. 当 $P(N_2) \geq 7\%$ 晶格形变反而降低, 同时有 TaN 化合物析出. 这意味着 TaN 化合物在薄膜中的生成与 $\alpha\text{-Fe}$ 晶格中间隙 N 原子的逸出相关, 因而导致了晶格形变的降低.

由此可对图 7 所示薄膜磁性的变化给出合理的解释. 我们知道, 材料获得软磁性的先决条件是要有低的表观有效各向异性, 更进一步的要求是磁致伸缩系数要趋近于零以减少磁弹性各向异性. 在 $P(N_2) = 7\%$ 时制备的薄膜中, 铁磁性纳米晶 $\alpha\text{-Fe}$ 有着小得多的晶格形变, 因此薄膜依然呈现出较好的

表 2 不同氮分压下制备的薄膜的结构及参量

溅射氮分压 $P(N_2)/\%$	峰编号	面间距 D/nm	晶面指数	物相	晶粒尺寸 l/nm	晶格形变 $\%$	$M_s/10^{-4}\text{T}$	$H_c/10^3\text{A}(4\pi\text{m})^{-1}$
0	1	0.20730	(110)	$\alpha\text{-Fe(Ta)}$	18.2	2.29	1350	40
	2	0.20246	(110)	$\alpha\text{-Fe}$	2			
3	1	0.20751	(110)	$\alpha\text{-Fe}$	2.40	2.39	1290	2.0
5	1	0.20812	(110)	$\alpha\text{-Fe}$	3.33	2.69	1260	0.3
	1	0.20479	(110)	$\alpha\text{-Fe}$	3.7	1.05		
7	2	0.2158	(200)	TaN	3.75		1180	0.8
	3	0.2455	(111)	TaN	3.37			

软磁性,但 TaN、FeN 化合物的存在使得 B_s 降低,影响了薄膜的综合性能指标。 $P(N_2)=3\%$ 和 5% 时制备的薄膜尽管都由 $\alpha\text{-Fe}$ 的纳米晶和剩余非晶基质所组成,但后者 $\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶的体积分数达 40% 以上,要比前者高得多。同时由于晶粒尺寸小于 10nm ,远小于铁磁交换作用长度 L_{ex} ,因此这种薄膜中铁磁性的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒间存在着更强的交换耦合作用,矫顽力与晶粒尺寸呈六次方关系,从而使薄膜表现出优异的软磁性。图 8 为两种薄膜的磁导率特性曲线, $P(N_2)=5\%$ 时制备的薄膜有高得多的 μ_m 值,有效各向异性场只有前者的二分之一。

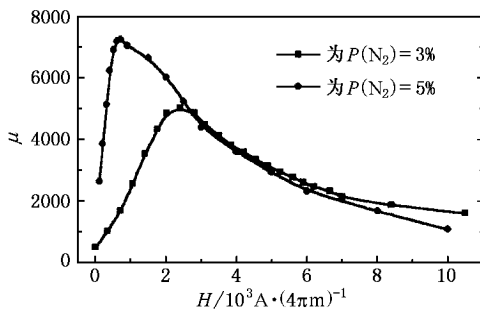
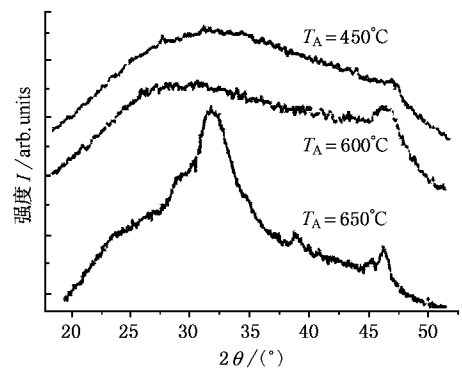


图 8 两种薄膜磁导率特性的比较

与 FeN 薄膜相比,FeTaN 薄膜热稳定性的改善被认为是添加的 Ta 优先和 N 发生反应,从而有效地抑制了 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 相生成的结果^[14]。基于上述理解,在 $P(N_2)=5\%$ 时制备的薄膜比 $P(N_2)=3\%$ 时制备的薄膜有更多的 TaN 化合物生成,因而薄膜中 $\alpha\text{-Fe}$ 的含量相对要低,因此后者应表现出更好的软磁特性。然而实验结果与前面的分析并不十分符合。众所周知,三元合金 Fe-M-N 薄膜的软磁性源于间隙 N 原子对 $\alpha\text{-Fe}$ 的细化作用,细化的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒尺寸通常小于交换作用长度 L_{ex} ,各晶粒通过交换作用耦合到一起,使得有效各向异性大大降低,材料从而获得优良

的软磁特性。溅射时不同氮分压下,N 原子对 $\alpha\text{-Fe}$ 的细化作用是有差别的。这种差别在热处理过程中表现出不同的重结晶行为。因此我们有理由认为,当 $P(N_2)\geq 5\%$ 时,薄膜中 N 的含量高,有较多的 N 原子进入 $\alpha\text{-Fe}$,导致 $\alpha\text{-Fe}$ 晶格的高度膨胀和细化,有理由认为沉积态非晶薄膜中所有原子是随机分布的。热处理过程中,由于同种原子容易结合, $\alpha\text{-Fe}$ 的纳米晶从中晶化生成。而对于在 $P(N_2)=3\%$ 时制备的薄膜,由于溅射气氛中 N 的含量相对较低,因此溶入合金中的 N 对 $\alpha\text{-Fe}$ 晶格的细化作用也较弱,原子分布是短程有序的准稳态结构。 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的生长要通过原子的扩散来完成,相对比较困难。这一推论被下述的实验所证实。图 9 为 $P(N_2)=3\%$ 时制备的薄膜在不同温度下热处理的 X 射线衍射图。热处理温度由 450 升至 600°C 的过程中, $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒晶化生成和长大十分缓慢,薄膜的磁性也并无明显的区别。当温度升至 650°C 时有 TaN 化合物生成,薄膜软磁性也变差。这个实验同时说明,在 $P(N_2)=3\%$ 时制备的薄膜尽管软磁性并不是最好,但是在高温下有良好的温度稳定性。

图 9 $P(N_2)=3\%$ 时沉积薄膜在不同温度下热处理后的 X 射线衍射谱

4. 结 论

用射频反应溅射法制备了 FeTaN 纳米晶软磁薄膜,薄膜的结构和磁性强烈地依赖于溅射气氛中的氮分压.无氮作用时,Ta 取代 α -Fe 晶格中的 Fe 原子

并形成 α -Fe(Ta) 的固溶体.当溅射氮分压 $P(N_2) \geq 3\%$ 时,沉积态薄膜为非晶态.热处理后 α -Fe 纳米晶从非晶薄膜中晶化生成,晶化过程在 350℃ 时开始,至 450℃ 时基本完成.在 $P(N_2) = 5\%$ 时制备的薄膜,热处理后 α -Fe 晶化度最高, α -Fe 晶粒尺寸小于 10nm,薄膜显示出优异的软磁性能.

- | | |
|--|---|
| [1] Romankiw L T 2000 <i>J. Magn. Soc. Japan</i> 24 (1)1 | [9] Herzer G 1990 <i>IEEE Trans Magn.</i> 26 1397 |
| [2] Gao C and Doyle W D 1990 <i>J. Appl. Phys.</i> 73 (10)1530 | [10] Takahashi M and Shimatsu T 1990 <i>IEEE Trans Magn.</i> 26 (5)1485 |
| [3] Takahashi M, Shoji H, Shimatsu T, Komaba H and Wakiyawa T 1993 <i>IEEE Trans. Magn.</i> 29 6547 | [11] Buschow K H J 1997 <i>Handbook of Magnetic Material</i> (New York: Elsevier Science BV) 10 p436 |
| [4] Makino A and Hayakawa Y 1995 <i>IEEE Trans Magn.</i> 31 3874 | [12] Worlfarth E D 1993 <i>Ferromagnetic Materials. A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substance</i> (Beijing: Electronic Industry Publishing House) p350 |
| [5] Viala B, Minor M K and Barnard J A 1999 <i>IEEE Trans Magn.</i> 35 (5)3506 | [13] Li Y F, Chen Z X, Shen B G 2001 <i>Acta Phys. Sin.</i> 50 953 [in Chinese] 李印峰、陈笃行、沈保根 2001 物理学报 50 953] |
| [6] Herzer G 1989 <i>IEEE Trans Magn.</i> 25 3327 | [14] Wang B Y, Suwabe S, Tsuneda F and Laughlin D E 1995 <i>IEEE Trans. Magn. MAG.</i> 31 3967 |
| [7] Hoffmann H 1978 <i>Thin Solid Films</i> 58 223 | |
| [8] Viala B, Minor M K and Barnard J A 1996 <i>J. Appl. Phys.</i> 80 (7) 3941 | |

Microstructure and magnetic properties of RF-sputtered nanocrystalline FeTaN soft magnetic thin films

Zheng Dai-Shun Xie Tian Bai Jian-Min Wei Fu-Lin Yang Zheng
(Research Institute of Magnetic Materials, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 11 July 2001; revised manuscript received 23 September 2001)

Abstract

The nanocrystalline FeTaN soft magnetic thin films were prepared by RF-reactive sputtering, and their microstructure and magnetic properties were investigated. It is found that the as-deposited films would be amorphous if the concentration of Ta is high in the films. After proper annealing, the nanocrystalline of α -Fe crystallizes from the amorphous matrix, and the films exhibit excellent soft magnetic properties.

Keywords: soft magnetism, amorphous, nanocrystalline

PACC: 7530, 7530E, 7550B, 7550S