

Ti 掺杂对 α'' -Fe₁₆N₂ 相稳定性的影响^{*}

王合英^{1)†} 姜恩永²⁾ 马振伟³⁾ 何元金¹⁾

1)(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

2)(天津大学应用物理系, 天津 300072)

3)(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

(1997 年 12 月 10 日收到; 1998 年 5 月 28 日收到修改稿)

研究了掺杂 Ti 对 α'' -Fe₁₆N₂ 相稳定性的影响, 发现适量 Ti 掺杂有利于 α'' -Fe₁₆N₂ 相的形成. 理论分析表明, 掺杂适量 Ti 元素后含 Ti 的 α'' -(Fe, Ti)₁₆N₂ 相的生成焓降低, 使 α'' 相的稳定性提高, 也使 α'' 相更易制备. Ti 浓度为 3—15at% 的 (FeTi)-N 薄膜具有高饱和磁化强度, $\mu_0 M_s = 2.3—2.5$ T.

PACC: 7570; 6550; 6170T

1 引 言

自从 1972 年 Kim 和 Takahashi^[1] 发现 Fe₁₆N₂ 具有高饱和磁化强度 ($\mu_0 M_s = 2.8—3.0$ T) 以来, 对于 Fe₁₆N₂ 的研究在块材料和薄膜材料方面都很活跃^[2,3]. Fe₁₆N₂ 是亚稳化合物, 具有制备难和热稳定性差等缺点, 为此, 我们研究掺入 Ti 对 Fe-N 薄膜结构与磁性的影响, 通过适量 Ti 掺杂以改变 Fe₁₆N₂ 相的稳定性. 实验发现在制备 Fe-N 薄膜时, 适量 Ti 掺杂可以提高薄膜中 Fe₁₆N₂ 相的含量, 这与适量 Ti 掺杂可以改变 Fe₁₆N₂ 相的稳定性有关.

2 实 验

(Fe, Ti)-N 薄膜用对向靶溅射仪制备. 实验用靶材由 $\phi 100$ mm $\times$ 6 mm 的铁靶 (99.99%) 和 10 mm $\times$ 5 mm $\times$ 4 mm 的钛板 (99.99%) 相拼而成, 改变两种靶材的表面面积比和工艺过程, 可以控制 Ti 的浓度. 选择 Si(100) 和 NaCl 单晶作基片, 前者用于磁性测量, 后者用于透射电子显微镜 (TEM) 观察. 工作气体为氩气和氮气 (纯度均为 99.99%). 薄膜制备的优化工艺参数为 $P_{Ar} = 0.3$ Pa, $P_{N_2} = 0.04—0.07$ Pa, 溅射速率为 0.2—0.24 nm/s, 基片温度为 120 °C.

用 JEM-200CX 透射电子显微镜分析样品的相结构和晶体结构, 用振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的磁性, 外磁场 $H = 3.98 \times 10^5$ A/m 平行于膜面, 薄膜成分用电子探针

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 59672040) 及清华大学理学院基金资助的课题.

[†] 通讯联系人.

分析和 X 射线光电子能谱(XPS)确定,薄膜厚度用多光束干涉仪测量.

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

图 1 给出不同 Ti 浓度下(Fe, Ti)-N 薄膜的透射电子显微镜明场像和选区电子衍射(SAD)照片.可以看到晶粒的平均尺寸为 8—15 nm.当不含 Ti 时,选区电子衍射图(图 1

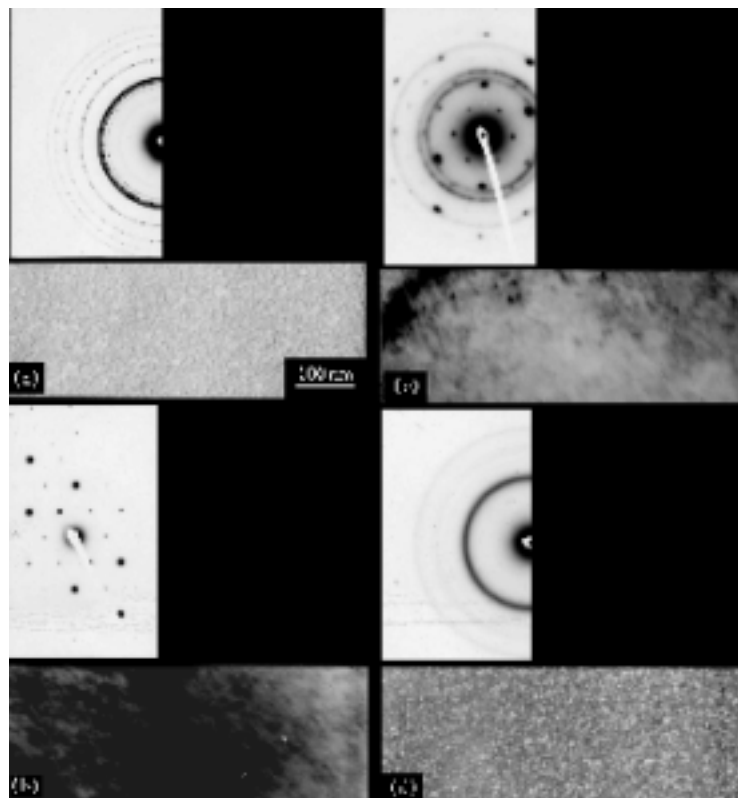


图 1 不同 Ti 浓度下(Fe, Ti)-N 薄膜的透射电子显微镜明场像和选区电子衍射图 (a)为 $C_{Ti}=0\text{at}\%$, (b)为 $C_{Ti}=3\text{—}5\text{at}\%$, (c)为 $C_{Ti}=14\text{—}16\text{at}\%$, (d)为 $C_{Ti}=20\text{—}25\text{at}\%$

(a))中同时出现 α'' -Fe₁₆N₂(022), (004), (220), γ' -Fe₄N(111), (110), (220), (200)等衍射环.但 α'' -Fe₁₆N₂ 相的强度明显弱于后者,说明薄膜中含少量的 α'' -Fe₁₆N₂ 相.当 Ti 浓度为 3—16at% 时, SAD 中均出现 α'' -Fe₁₆N₂[111] 单晶衍射花样,说明薄膜中形成了较大的 α'' -Fe₁₆N₂ 单晶取向颗粒,从透射电子显微镜的明场像也可以清楚地看到.当 Ti 浓度为 3—5at% 时, SAD 中没有出现 Ti 或 TiN 的衍射环,对所选的微区用高分辨率透射电子显微镜作能谱分析,出现单晶衍射花样的微区成分为 85—86at% Fe, 3—5at% Ti, 10—11at% N,说明与 SAD 中单晶衍射点相对应的 α'' 相是含 Ti 的 Fe₁₆N₂ 相,记为

$\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 相. 当 Ti 浓度增加到 14—16 at% 时, SAD 中除 α'' 相的衍射点和衍射环外, 还出现了 TiN 衍射环, 但衍射环强度相对于 α'' 的衍射环强度较弱, 说明在此 Ti 浓度范围内薄膜中仍含有较多的 α'' 相, 同时还有少量 TiN. 当 Ti 浓度超过 25 at% 时, α'' 相消失, 薄膜中 TiN 的含量急剧上升, 表明 Ti 浓度过高, 不利于 α'' 相的形成. Ti 浓度较高时, 大部分 N 原子与 Ti 原子结合形成稳定的 TiN, 从而抑制了氮化铁相的形成.

以上的实验结果表明, Ti 掺杂对 Fe-N 薄膜结构有明显的影响, 适量 Ti 掺杂可提高薄膜中 α'' 相的含量, 当 Ti 浓度高于 25 at% 时, 反而由于大量 TiN 的形成, 抑制 α'' 相的形成.

为了确定 $\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 相的晶格常数, 我们分别用从不同样品的透射电子显微镜 SAD 中各个衍射面的 d 值计算出的晶格常数 a 和 c 作相对于 Nelson-Riely 函数

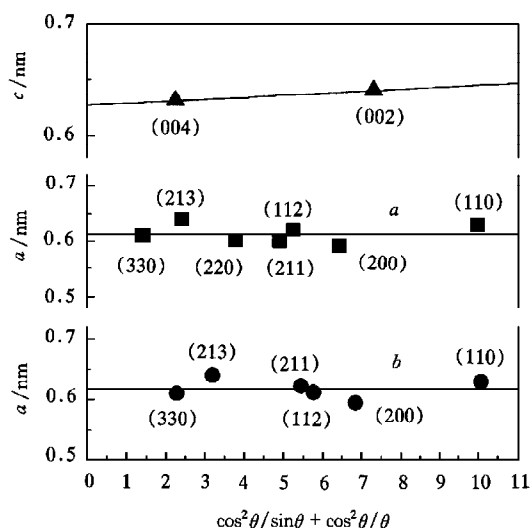


图 2 晶格常数 a 和 c 相对于 Nelson-Riley 函数 $(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)$ 曲线. 曲线 a 为 5 at% Ti, 曲线 b 为 10 at% Ti

$(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)$ 的曲线. 图 2 给出实验结果. 对 $\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 相, 得到的 a 和 c 的外推值分别为 $a = 0.613 \pm 0.012 \text{ nm}$, $c = 0.632 \pm 0.002 \text{ nm}$, 比 Jack^[4] 用冷淬法得到的 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 体材料的晶格常数 ($a = 0.572 \text{ nm}$, $c = 0.629 \text{ nm}$) 稍大, 这说明含 Ti 的 α'' 相的 bct 结构沿 a 轴和 c 轴方向均有膨胀, 因此 Fe-Ti 晶格中可供 N 原子填隙的空间比纯 Fe 晶格中大. 由于 Ti 原子半径比 Fe 原子半径大, Ti 原子取代部分 Fe 原子造成了 Fe-Ti 晶格体积的膨胀.

由热力学理论知道, 物质的生成焓可以很好地描述其稳定性. 如果一种化合物的生成焓是零或是正值, 则这种化合物不存在或很不稳定, 只有当物质的生成焓是负值时, 这种化合物才能稳定存在. 物质的生成焓越负, 物质的原子之间的亲和力越大, 这种物质就越稳定. 因此, 物质生成焓的数值大小可以作为其稳定性高低的判据.

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_{16}\text{N}_2$ 的生成焓可以采用 Miedema 的“宏原子”模型进行计算^[5-7]. 结果发现 $\alpha''\text{-(Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_{16}\text{N}_2$ 相的生成焓随 Ti 浓度的不同发生很大变化. 不含 Ti 时, 纯 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 的生成焓为 -4.2 kJ/mol , 掺杂 Ti 后, $\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 的生成焓随 Ti 浓度的增加而减小, Ti 浓度为 10 at% 时, $\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 的生成焓达到最小值 (-52.5 kJ/mol), 然后随 Ti 浓度的增加, $\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 的生成焓逐渐增大, 说明掺杂 Ti 后使 Fe 原子与氮原子之间的结合能增加, 从而使含 Ti 的 $\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 的稳定性提高. Ti 浓度为 3—10 at% 时, $\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 的稳定性均高于纯 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 的稳定性, 但 10 at% Ti 的 $\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 稳定性最好.

上述理论计算结果可以很好地解释掺杂适量的 Ti 使 $(\text{Fe, Ti})\text{-N}$ 薄膜中 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 含

量增加的实验事实.成膜过程中已沉积的薄膜不断受到新到来的原子的轰击,纯 Fe-N 薄膜中由于 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 是亚稳相,易于分解,造成薄膜中 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 的含量很少,薄膜主要由稳定相 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_4N 组成.掺杂 Ti 时,一方面在溅射过程中一部分 Ti 原子进入 bcc-Fe 晶格中取代部分 Fe 原子造成晶格膨胀,使 N 原子可以在 Fe-Ti 晶格不发生较大畸变的条件下进入间隙位置,因此含 Ti 的 α'' 合金相形成时具有较低的应变能,使其稳定性增加.另一方面,未进入 Fe 晶格中的 Ti 原子与 N 原子结构形成 TiN,分布在薄膜中,TiN 微粒有可能富集于晶界处,抑制成膜过程中晶粒的长大,导致晶粒细小,减少了薄膜中应力和缺陷.由于 Ti 原子与 N 原子之间的亲和力较大,晶界处 TiN 的存在,能有效抑制 N 原子的扩散,使 (Fe, Ti)-N 薄膜中 α'' 相比 Fe-N 薄膜中 α'' 相的稳定性提高.最重要的是,掺杂适量的 Ti 使 $\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 中生成焓降低,原子之间的结合能增加,使含 Ti 的 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相成为稳定相,因此成膜过程中, $\alpha''\text{-(Fe, Ti)}_{16}\text{N}_2$ 相不仅更容易形成,而且在形成后能够稳定存在,从而大大提高 (Fe, Ti)-N 薄膜中 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相的含量.

3.2 磁性分析

图 3 给出 (Fe, Ti)-N 薄膜的饱和磁化强度 $\mu_0 M_s$ 随 Ti 含量的变化关系.当不含 Ti 时,薄膜的 $\mu_0 M_s = 2.25 \text{ T}$,大于纯 Fe 的值 2.14 T ,说明薄膜中虽形成了 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相,由于 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相含量较小, $\mu_0 M_s$ 值比纯 Fe 的值只是稍有增大,当 Ti 含量为 3—15 at% 时,薄膜的 $\mu_0 M_s$ 值为 $2.3\text{—}2.6 \text{ T}$,均大于纯 Fe 的 $\mu_0 M_s$ 值,但它们小于纯 Fe_{16}N_2 的 $\mu_0 M_s$ 值 2.9 T ,说明 Ti 掺杂使 Fe_{16}N_2 的饱和磁化强度有所降低. Ti 含量继续增大 $\mu_0 M_s$ 值减小,当 Ti 含量大于 25 at% 时, (Fe, Ti)-N 薄膜的饱和磁化强度迅速降低,低于纯 Fe 的值.由前面的结构分析知,该 Ti 浓度范围内薄膜磁性大幅度降低是因为薄膜中含较多的 TiN,这时大部分 N 原子与 Ti 原子结合形成 TiN,导致薄膜中 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相的含量减小,表现为薄膜的饱和磁化强度降低.

实验表明掺杂 Ti 不仅可以提高 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 的稳定性,而且还能提高 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 的热稳定性,关于 Ti 掺杂对 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 热稳定性和居里温度 T_C 的影响,将在另文中讨论.

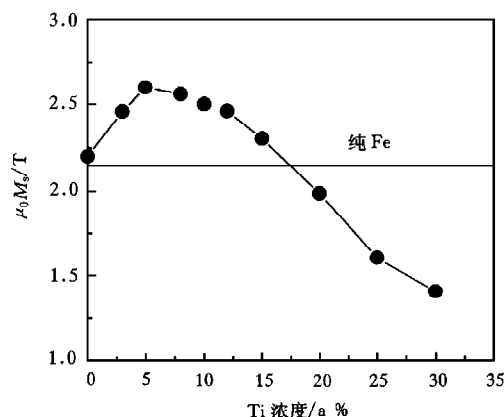


图 3 (Fe, Ti)-N 薄膜的饱和磁化强度 $\mu_0 M_s$ 随 Ti 含量的变化关系

4 结 论

本文研究了 Ti 掺杂对 Fe-N 薄膜中 Fe_{16}N_2 相稳定性的影响.在溅射 Fe-N 薄膜时,掺杂适量的 Ti 有利于提高薄膜中 Fe_{16}N_2 相的含量,从而提高其饱和磁化强度.理论分析表

明, 适量 Ti 掺杂后含 Ti 的 α'' -Fe₁₆N₂ 相的生成焓降低, 使 α'' 相的稳定性提高, 同时也使 α'' 相更易制备. Ti 浓度为 3—15 at% 的 (FeTi)-N 薄膜的饱和磁化强度为 2.3—2.5 T.

实验样品制备在天津大学应用物理系薄膜实验室完成. 实验过程中得到吴萍、白海力、王怡、刘裕光、王存达诸位老师的大力支持和热情帮助, 谨向他们表示衷心的感谢.

- [1] T. K. Kim, M. M. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **20**(1972), 492.
- [2] J. M. D. Coey, K. O. Donnell, O. Q. Netal, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**(1994), L23.
- [3] K. Nakajima, S. Okamoto, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 6033.
- [4] K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc.*, **A208**(1951), 216.
- [5] K. Niessen, A. R. Miedema, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **87**(1983), 717.
- [6] A. R. Miedema, *Physica*, **B182**(1992), 1.
- [7] A. R. Miedema, *J. Less-Common. Metals*, **46**(1976), 67.

EFFECTS OF TI DOPING ON THE PHASE STABILITY OF α'' -Fe₁₆N₂ *

WANG HE-YING¹⁾ JIANG EN-YONG²⁾ MA ZHEN-WEI³⁾ HE YUAN-JIN¹⁾

1)(Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084)

2)(Department of Applied Physics, Tianjin University, Tianjin 300072)

3)(Department of Materials, Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(Received 10 December 1997; revised manuscript received 28 May 1998)

ABSTRACT

In this paper, the effect of Ti doping on the phase stability of α'' -Fe₁₆N₂ was investigated. Experimental results show that appropriate Ti addition may benefit the α'' -Fe₁₆N₂ phase formation. Theoretical calculation shows that the formation enthalpy of α'' -(Fe, Ti)₁₆N₂ phase in (Fe, Ti)-N films is smaller than that of α'' -Fe₁₆N₂ phase in Fe-N system. This suggests that the stability of α'' -Fe₁₆N₂ can be enhanced by Ti addition. Therefore, the α'' alloy phase can be prepared easily. The (Fe, Ti)-N films with 3—15 at% Ti contain a large amount of α'' alloy phase and exhibit high saturation magnetization $\mu_0 M_s = 2.3—2.6$ T.

PACC: 7570; 6550; 6170T

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59672040) and by the Foundation of Institute of Science, Tsinghua University, Beijing, China.