

### 氮化铁薄膜晶相合成热分析及其磁性

卢启海 唐晓莉 宋玉哲 左显维 韩根亮 闫鹏勋 刘维民

#### Thermal analysis on crystal phase synthesis of iron nitride film and its magnetic properties

Lu Qi-Hai Tang Xiao-Li Song Yu-Zhe Zuo Xian-Wei Han Gen-Liang Yan Peng-Xun Liu Wei-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 118101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182195

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182195>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

具有条纹磁畴结构的NiFe薄膜的制备与磁各向异性研究

Preparation and magnetic anisotropy of NiFe film with stripe domains

物理学报. 2016, 65(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.65.217501>

自旋轨道矩调控的垂直磁各向异性四态存储器结构

Demonstration of four-state memory structure with perpendicular magnetic anisotropy by spin-orbit torque

物理学报. 2018, 67(11): 117501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180216>

磁性多层膜CoFeB/Ni的垂直磁各向异性研究

Perpendicular magnetic anisotropy study of CoFeB/Ni multilayers by anomalous Hall effect

物理学报. 2016, 65(24): 247502 <https://doi.org/10.7498/aps.65.247502>

过量B的Ta/CoFeB/MgO薄膜垂直各向异性和温度稳定性的增强

Large enhanced perpendicular magnetic anisotropy and thermal stability in Ta/CoFeB/MgO films with excess boron

物理学报. 2017, 66(1): 017502 <https://doi.org/10.7498/aps.66.017502>

垂直磁各向异性L10-Mn1.67Ga超薄膜分子束外延生长与磁性研究

Perpendicular magnetic properties of ultrathin L10-Mn1.67Ga films grown by molecular-beam epitaxy

物理学报. 2016, 65(11): 118105 <https://doi.org/10.7498/aps.65.118105>

氮化硼纳米带功能化碳纳米管的热自旋输运性质

Thermal spin transport properties in a hybrid structure of single-walled carbon nanotubes and zigzag-edge boron nitride nanoribbons

物理学报. 2019, 68(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181968>

## 氮化铁薄膜晶相合成热分析及其磁性\*

卢启海<sup>1)4)</sup> 唐晓莉<sup>2)†</sup> 宋玉哲<sup>1)</sup> 左显维<sup>1)</sup>  
韩根亮<sup>1)</sup> 闫鹏勋<sup>3)</sup> 刘维民<sup>4)</sup>

1) (甘肃省科学院传感技术研究所, 甘肃省传感器与传感技术重点实验室, 兰州 730000)

2) (电子科技大学, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

3) (甘肃省科学院纳米应用技术研究室, 兰州 730000)

4) (中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

(2018年12月12日收到; 2019年3月14日收到修改稿)

研究 Fe-N 体系晶相转变 (相变) 规律对于高效合成高自旋极化率的  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜材料非常重要. 利用同步热分析 (TG-DSC) 研究了氮化铁薄膜的相变规律. TG-DSC 的结果显示, 在 10 °C/min 的升温速率下,  $\gamma''$ -FeN 薄膜在常温到 800 °C 之间共有 5 次相变, 分别为 I,  $\gamma''$ -FeN $\rightarrow$  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N; II,  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N $\rightarrow$  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N; III,  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N $\rightarrow$  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N; IV,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N $\rightarrow$  $\gamma$ -Fe; 以及 V,  $\gamma$ -Fe $\rightarrow$  $\alpha$ -Fe. 利用真空退火技术有效调控了氮化铁薄膜的晶相. X-射线衍射测试结果显示, 直接在纯氮气中溅射得到的氮化铁薄膜是单相的  $\gamma''$ -FeN, 经 350, 380 和 430 °C 退火可分别获得单相的  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N,  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 和  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. 研究了氮化铁薄膜的磁性性能. 振动样品磁强计测试结果显示,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜在面内/面外表现出明显的磁各向异性, 属于典型的磁形状各向异性.

**关键词:** 半金属, 晶体结构, 同步热分析, 磁各向异性

**PACS:** 81.05.Bx, 65.40.-b, 75.30.Gw, 68.37.Ps

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182195

## 1 引言

开发高自旋极化率的磁性材料用于自旋器件是自旋电子学应用领域的研究热点之一. 根据能带理论, 存在一类半金属材料<sup>[1,2]</sup>, 其自旋极化率最高可达 100%, 远高于常规的磁性金属, 如 Fe (43%), Co (45%), Ni (35%)<sup>[3]</sup>. 在这一类半金属中, 具有铁磁性的即为高自旋极化率的磁性材料, 主要有 Heusler 合金<sup>[4-10]</sup>、二氧化铬<sup>[11,12]</sup>、四氧化三铁<sup>[13,14]</sup>和氮化铁<sup>[15-17]</sup>等, 其中  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 具有结构简单、耐腐蚀、居里温度较高等优点, 应用前景广阔.

吉林大学的 Zheng 等<sup>[18-20]</sup>较早对 Fe-N 体系薄膜材料进行了系统的研究, 他们主要利用反应溅射, 先是通过调节反应气体 N<sub>2</sub>/Ar 的比例获得了单相  $\gamma''$ -FeN 薄膜, 以及  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 和  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, FeN 和  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 等混合相的 Fe-N 薄膜; 后又通过控制基底温度、改变衬底类型等调控 Fe-N 薄膜的晶相. 其研究表明, 玻璃和单晶 Si (100) 衬底上沉积单相  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜的最佳温度都是 250 °C, 而单晶 NaCl 衬底上生长单相  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜的最佳温度为 150 °C. 这些温度比块体 Fe-N 退火得到  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 相的转化温度 700 K (427 °C)<sup>[21]</sup>要低很多, 说明 Fe-N 纳米薄膜的生长过程更易受到衬底表面性质

\* 电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放课题 (批准号: KFJJ201703)、国家自然科学基金 (批准号: 51772047)、国家自然科学基金地区科学基金 (批准号: 51761001, 51665003, 21864003)、甘肃省自然科学基金 (批准号: 17JR5RA180)、兰州市人才创新创业项目 (批准号: 2016-RC-80) 和 2018 年度“西部青年学者”项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tangtang122@uestc.edu.cn

和温度的影响. 另外, 他们还研究了 Fe-N 薄膜的磁学性能. 此后, 天津大学的 Mi 等 [16,22–25] 利用对靶磁控溅射技术在单晶  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜的合成方面取得了较大进展, 并着重研究了 Fe-N 薄膜的磁学和电学性能, 主要包括反常霍尔效应和磁电阻效应等, 为  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 等薄膜的应用奠定了基础.

根据 Fe-N 体系相图 [26](如图 1 所示), Fe-N 体系存在多种晶相, 而且多数晶相 (包括  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 在内) 属于亚稳相, 因此对其进行热稳定性的研究非常有必要. 德国的 Widenmeyer 等 [27,28] 对 Fe-N 体系进行了较系统的热分析研究. 他们分别选取  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>0.95</sub>,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>1.37</sub> 和  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 的粉末样品进行热重 (TG) 分析, 发现随着加热温度的上升, 三组样品 Fe-N 体系中的 N 含量都会持续减少, 直至温度达到约 800 °C 后完全转化成  $\alpha$ -Fe, 损失的质量全部归因于 N 的析出; 此外,  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>0.95</sub> (10 °C/min) 和  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>1.37</sub> (1 °C/min) 的 TG 曲线中都出现了明显的台阶, 这被认为是中间相  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 产生的标志. 不过, 单一的 TG 曲线并不能反映晶相转变过程中通常伴存的相变潜热等现象, 也无法准确标识 Fe-N 体系发生相变的温度界限.

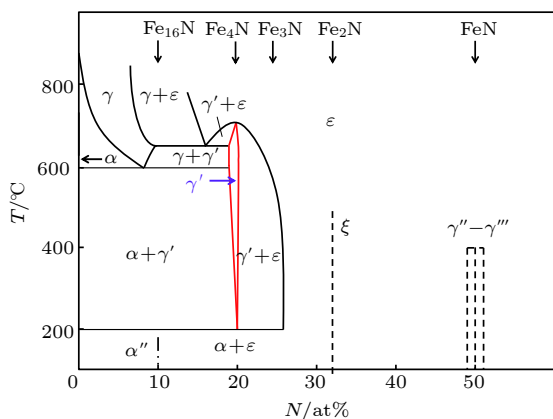


图 1 Fe-N 体系相图 [24]

Fig. 1. Phase diagram of Fe-N system [24].

本文针对 Fe-N 体系薄膜材料, 主要开展了氮化铁的晶相合成、同步热分析和磁性等相关研究. 利用反应溅射制备了氮化铁薄膜材料, 然后通过真空磁退火调控氮化铁薄膜的晶相; 采用热重-差式扫描量热法 (TG-DSC) 对氮化铁薄膜进行同步热分析, 准确标识氮化铁薄膜在加热过程中的晶相转变节点和关系到相变潜热的吸/放热峰, 探讨晶相转变过程中是否产生相变潜热的内在因素; 此外, 研究了氮化铁薄膜的面内/面外磁学特性.

## 2 实验

采用磁控溅射系统在 N 型硅基片上通过反应溅射沉积氮化铁薄膜, Fe 靶的纯度为 99.95%. 溅射前, 硅基片经丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗 10 min, 真空室基础压强低于  $1 \times 10^{-5}$  Pa. 溅射过程中, 以高纯氮气 (99.999%) 作为工作气体, 气体流量为 20 sccm, 溅射压强为 0.5 Pa, 溅射功率为 45 W, 基片温度为常温 (RT), 薄膜生长速率约为 0.10 nm/s, 溅射时间为 1800 s. 然后利用真空磁性退火炉 ( $1 \times 10^{-4}$  Pa, 0.4 T) 对溅射得到氮化铁薄膜进行热处理, 诱导其晶相合成. 升温速率 10 °C/min, 分别在 250, 350, 380, 400 °C 和 450 °C 各退火 (保温) 2 h, 自然冷却; 在 430 °C 退火 0 h (保温时间 < 1 min), 3 h 和 7 h, 自然冷却.

原子力显微镜 (AFM) 测量薄膜样品的表面形貌; X-射线衍射仪 (XRD) 测量薄膜的 X-射线衍射谱, 平行光模式, 入射角与样品薄膜平面之间的夹角  $\leq 5^\circ$ ; TG-DSC 测量样品的 TG-DSC 曲线, 升温速率 10 °C/min, 测试范围常温 (RT) 至 800 °C, 保护气体 Ar; 振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的面内/面外磁滞回线.

## 3 结果与讨论

溅射得到的氮化铁薄膜的 AFM 图谱 ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) 如图 2 所示, 其均方根表面粗糙度 (RMS) 仅为 1.1 nm, 表明制备的氮化铁薄膜表面平整度很高, 对后期的应用十分有利.

氮化铁薄膜经不同温度退火 2 h 前后的 XRD

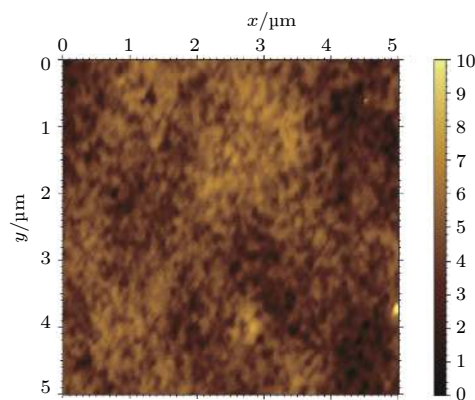


图 2 溅射得到的氮化铁薄膜的 AFM 图谱

Fig. 2. AFM spectrum of the iron nitride film obtained by sputtering.

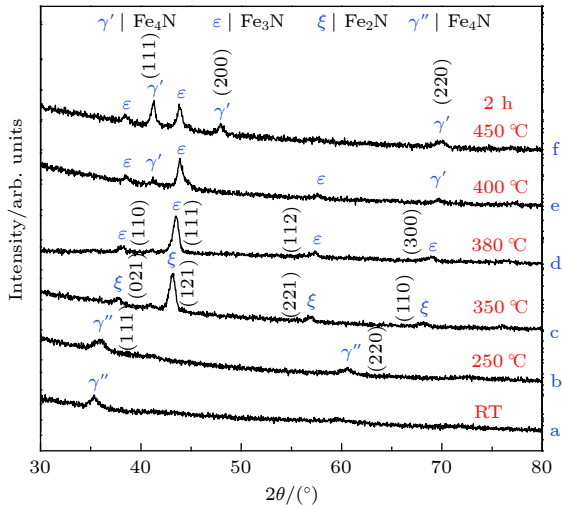


图3 不同温度退火 2 h 前后的氮化铁薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 3. XRD patterns of iron nitride films before and after annealing at different temperatures for 2 hours.

图谱如图 3 所示。图 3(a) 中仅有一个衍射峰，对应于立方相的  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (JCPDS, No. 88-2153)，表明直接溅射得到的氮化铁薄膜是单相的  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N。经 250 °C 退火 2 h 后，样品的晶相保持不变，但半峰宽变窄，表明样品结晶性变好。当退火温度提高到 350 °C 时，衍射峰位置和相对强度都发生了明显改变，对应于六角相  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N (JCPDS, No. 89-3939)，表明样品的晶相已经完全转变成单相的  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N。继续升高退火温度到 380 °C 时，样品的衍射峰表现出整体向右平移，对应于六角相的  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (JCPDS, No. 83-0876)，此时样品的晶相完全由  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 构成。当退火温度继续升高到 400 °C 时，衍射峰的位置继续右移，原对应于  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (JCPDS, No. 83-0876) 的衍射峰变成对应于  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (JCPDS, No. 83-0879)。因为  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 相实际上应该写成  $\epsilon$ -Fe<sub>3-x</sub>N ( $0 \leq x < 1$ )，根据  $x$  (N 含量) 不同， $\epsilon$ -Fe<sub>3-x</sub>N 相衍射峰的位置不同，而且衍射峰右移表明样品中的 N 含量在减少。此外，400 °C 退火的样品在 41.2°附近出现了新的衍射峰，对应于立方相的  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (JCPDS, No. 83-0875)，表明此时样品中的 Fe/N (原子比) 已经大于 3/1。进一步提高退火温度到 450 °C 时，对应于  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 相的衍射峰的相对强度明显增强，其最强峰 (111) 与对应于  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 相的最强峰 (111) 的峰强几乎相等，表明样品中  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 相和  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 相的比例已经接近 1:1。

根据文献 [21] 报道，Fe-N 转变成  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 的温度是 427 °C，然而我们对  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 相的氮化铁薄膜在 450 °C 退火 2 h 得到的样品却是  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 和

$\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 的混合相，其 Fe:N (原子比) 显然小于 4:1。为了获得单相的  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜，我们不得不考虑延长退火时间，而退火温度就选择比文献报道略高的 430 °C。 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜在 430 °C 退火不同时间的 XRD 图谱如图 4 所示 (注: 该图的数据与我们前期发表的文章 [29] 的 Fig.3(c) 相同)。当 430 °C 退火时间为 0 h (保温时间 < 1 min)，所有的衍射峰都对应于  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (JCPDS, No. 73-2101)，是单相的  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N；延长退火时间至 3 h，样品为  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 和  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 的混合相；进一步延长退火时间到 7 h， $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 相已完全消失，只留下  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 相，表明  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜经 430 °C 退火 7 h 可以完全转变成单相的  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N，符合实验预期；同时也说明  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 在 Fe-N 体系多种亚稳相中是相对比较稳定的，其居里温度高达 767 K [30]。

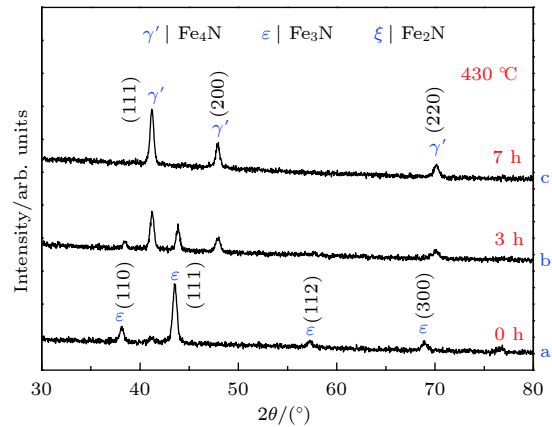


图 4 430 °C 退火不同时间的氮化铁薄膜的 XRD 图谱 [29]  
Fig. 4. XRD pattern of iron nitride films with different annealing time at 430 °C [29].

根据 XRD 的结果，对于氮化铁 ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) 薄膜，随着退火温度的升高，Fe-N 体系中的 N 含量将持续减少，并且这种组分的变化导致了晶相的改变，其晶相转变的方向是  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N →  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N →  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N →  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N，这符合 Fe-N 体系相图 [24]，也与 Widenmeyer 等 [27] 热分析的结果基本一致。为了进一步明确退火诱导 Fe-N 体系晶相合成的机制，把溅射得到的约 180 nm 厚的  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜从硅基底上剥离下来，并进行了 TG-DSC 同步热分析 (升温速率 10 °C/min, Ar 气氛)，结果如图 5 所示。在 330 °C 之前，TG 曲线 (粗实线) 处于平台期，质量仅缓慢减少了 1.36%，还不足以引起  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜晶相的改变。从 330 °C 开始至 690 °C 为止，TG 曲线中出现了 5 级较明显的台阶，反映在其一阶导

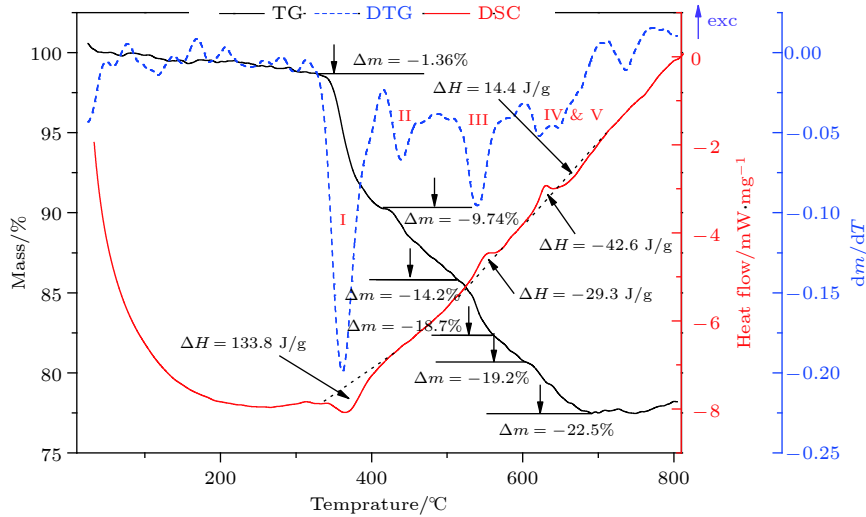


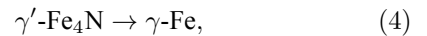
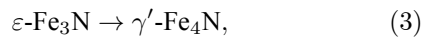
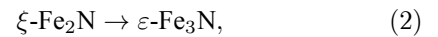
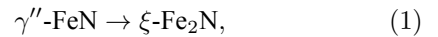
图 5 氮化铁薄膜的 TG-DSC 曲线 (虚线为 DTG, 是 TG 的一阶导数)

Fig. 5. TG-DSC curves of iron nitride film (dotted line is DTG, which is the first derivative of TG).

数, 即 DTG 曲线 (虚线) 上就是 5 个波谷: I (330—415 °C), II (415—490 °C), III (510—562 °C), IV (590—636 °C), V (636—690 °C), 表明样品经历了 5 次晶相转变 (相变) 过程. 在 690 °C 之后, TG 曲线再次处于平台期, 质量不再减少, 表明样品中的 N 已经完全析出, 只剩下熔沸点较高的 Fe. 根据文献 [27], 对于 Fe-N 体系, 样品在低于 800 °C 的加热过程中, 其所有质量的减少都来源于 N 的析出:  $\text{Fe-N} \rightarrow \text{Fe} + \text{N}_2$  (气体). 值得注意的是,  $\gamma'$ -FeN 薄膜中的 N 是在 330 °C 以后才开始快速析出, 也就是说要想在有限的时间内通过对 Fe-N 体系进行热处理的方式得到低氮相的氮化铁薄膜材料, 如  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜 (前期我们曾对 Fe<sub>1.8</sub>N 薄膜在 375 °C 退火 24 h 得到了单相的  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sup>[29]</sup>), 那么退火温度应该高于 330 °C.

虽然 TG (DTG) 曲线显示样品在 RT—800 °C 共经历了 5 次相变过程, 然而在 DSC 曲线 (细实

线) 上却仅有 4 个波峰 (或波谷), 分别对应于 I, III, IV, V 这 4 个相变过程, 其中 I 和 V 是吸热过程, III 和 IV 是放热过程. 为了弄清相变过程 II 为何在 DSC 曲线上没有体现, 截取 TG 曲线中相变发生前后的关键节点, 分析统计样品的化学组分、主要晶相和晶型等要素, 列于表 1 中. 其中化学组分依据样品中 Fe 和 N 的质量分数来确定, 并以 690 °C 时质量共减少的 22.5% 为 N 的总含量, 余下的 77.5% 为 Fe 的总含量为基准. 根据表 1 的结果, TG 曲线中 5 级台阶代表的 5 个相变过程分别为:



I 主要是立方相的  $\gamma''$ -FeN 转变成六角相的  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N,

表 1 TG-DSC 曲线关键节点处 Fe-N 的化学组分、主要晶相和晶型

Table 1. Chemical composition, main crystal phase, and crystal form of the Fe-N at key nodes of the TG-DSC curve.

温度/°C	化学组分	主要晶相	晶型
330	FeN <sub>1.1</sub>	$\gamma''$ -FeN	立方
415	Fe <sub>2</sub> N <sub>1.3</sub>	$\xi$ -Fe <sub>2</sub> N	六角
490	Fe <sub>3</sub> N <sub>1.4</sub>	$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N	六角
510	Fe <sub>3</sub> N <sub>1.3</sub>	$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N	六角
562	Fe <sub>4</sub> N	$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	立方 (Fe 构成面心立方, N 位于体心)
590	Fe <sub>4</sub> N <sub>0.7</sub>	$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	立方
636	Fe <sub>4</sub> N <sub>0.37</sub>	$\gamma$ -Fe	面心立方
690	Fe	$\alpha$ -Fe	体心立方

吸热 133.8 J/g, 是一个吸热过程. II 主要是六角相的  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  转变成六角相的  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , 没有明显的吸/放热峰. 这可能是由于  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  和  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  同属六角晶系, 晶格常数相近, 不同的只是 N 原子填充间隙的位置, 因此  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  向  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  转变时所需的能量较小, 故 II 中没有明显的相变潜热产生. III 主要是六角相的  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  转成立方相的  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ , 放热 29.3 J/g, 是一个放热过程. IV 主要是占据  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  体心位置的 N 不断析出,  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  逐渐向  $\gamma\text{-Fe}$  转变的过程, 放热 42.6 J/g, 也是一个放热过程. V 主要是面心立方的  $\gamma\text{-Fe}$  转变成体心立方的  $\alpha\text{-Fe}$ , 吸热 14.4 J/g, 是一个吸热过程.

根据 TG-DSC 的结果, 在同样的升温速率和保护气体下,  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}_{1.3}$  开始分解的温度 (415 °C) 与文献 [27] 报道  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}_{0.95}$  的分解温度 (417 °C) 非常接近, 但是前者转变成  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  的温度 (562 °C) 比后者 (641 °C) 要低, 并且最后转变成  $\alpha\text{-Fe}$  的温度 (690 °C) 也比后者 (750 °C) 要低, 说明纳米级的氮化铁薄膜比普通粉末样品析出 N 的速度更快, 将具有更低的晶相转变温度. 此外值得注意的是, 在 562 °C 时, 样品中 Fe/N (原子比) 刚好达到 4/1, 相比真空退火的结果 (430 °C, 7 h), 这个温度虽然要高一些, 但是花费的时间却要短很多 (约 54 min), 那么是否存在一种快速热退火的方式, 使得 Fe-N 薄膜在较短的时间内完全转化成  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  相, 这有待于进一步研究.

氮化铁薄膜的面内 VSM 图谱如图 6 所示.  $\gamma''\text{-FeN}$  (RT),  $\gamma''\text{-FeN}$  (250 °C, 2 h) 和  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  (350 °C, 2 h) 的磁滞回线几乎都是一条斜率很小的直线, 表明  $\gamma''\text{-FeN}$  和  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$  都没有磁性.  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  (380 °C, 2 h),  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  和  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  (400 °C, 2 h),  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  和  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  (450 °C, 2 h) 以及  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  (430 °C, 7 h) 的磁滞回线都是标准的铁磁性磁滞回线, 其中  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 最大, 约为 950 emu/cm<sup>3</sup>, 矫顽力较小, 约为 200 Oe. 此外,  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  的矫顽力最大, 约为 350 Oe, 但  $M_s$  较小, 约为 460 emu/cm<sup>3</sup>.

磁各向异性是铁磁体的基本特征之一, 主要包括磁晶各向异性、磁形状各向异性和交换磁各向异性等. 磁晶各向异性是磁性单晶体所固有的属性, 以  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  为例, 其晶体结构是由 Fe 原子组成面心立方的晶格结构, N 原子占据体心位置, 属于立方晶系, 因此理论上其易磁化轴通常为 [100] 方向, 但由于我们制备的  $\text{Fe}_4\text{N}$  薄膜是多晶的 (如图 4(c)

所示), 其面内并不存在明显的磁各向异性. 下面主要讨论  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  多晶薄膜的面内/面外磁各向异性. 图 7 为 430 °C 退火 7 h 得到的  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  薄膜的面内/面外 VSM 图谱, 面内/面外磁滞回线表现出明显的磁各向异性, 在面外有较大的退磁场, 是难磁化轴, 而面内任意方向都是易磁化轴, 这种磁各向异性属于典型的磁形状各向异性. 值得注意的是, 面内和面外磁化曲线最终达到的饱和磁化强度完全相等, 表明厚度约为 180 nm 的  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  薄膜样品在垂直膜面的方向上也能被完全磁化. 若逐渐减少薄膜的厚度, 那么是否存在一个临界点, 使得  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  薄膜在临界点附近其面内/面外饱和磁化强度发生突变, 这有待于进一步研究.

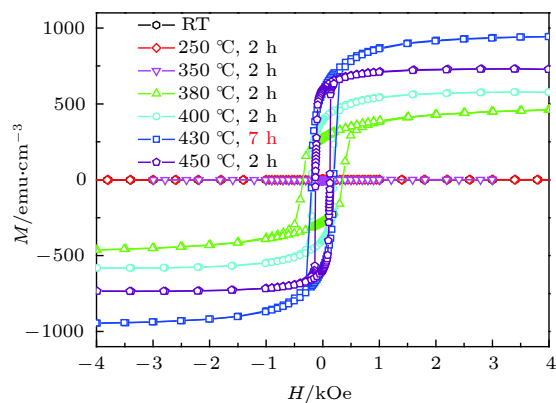


图 6 氮化铁薄膜的面内 VSM 图谱

Fig. 6. In-plane VSM pattern of iron nitride films.

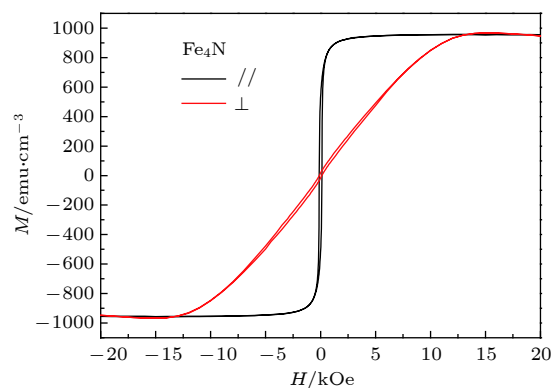


图 7  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  薄膜的面内和面外 VSM 图谱

Fig. 7. In-plane & out-of-plane VSM pattern of the  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  film.

## 4 结 论

$\gamma''\text{-FeN}$  薄膜在 330 °C 以上热处理可有效获得数种低氮相的单相氮化铁薄膜材料, 如  $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$

(350 °C 退火 2 h)、 $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (380 °C 退火 2 h) 以及  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (430 °C 退火 7 h). 在 10 °C/min 的升温速率下,  $\gamma''$ -FeN 薄膜在 RT—800 °C 共经历了 5 次相变过程, 分别为 I (330—415 °C),  $\gamma''$ -FeN $\rightarrow$  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N, 吸热 133.8 J/g; II (415—490 °C),  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N $\rightarrow$  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, 无明显相变潜热; III (510—562 °C),  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N $\rightarrow$  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, 放热 29.3 J/g; IV (590—636 °C),  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N $\rightarrow$  $\gamma$ -Fe, 放热 42.6 J/g; 及 V (636—690 °C),  $\gamma$ -Fe $\rightarrow$  $\alpha$ -Fe, 吸热 14.4 J/g.  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 多晶薄膜在面内几乎没有磁各向异性, 面内任意方向都是易磁化方向, 而面外却存在较大的退磁场, 是难磁化方向, 这种面内/面外磁各向异性属于典型的磁形状各向异性; 此外, 面内和面外的饱和磁化强度完全相同, 都约为 950 emu/cm<sup>3</sup>.

感谢厦门大学材料学院王来森老师的讨论.

## 参考文献

- [1] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G, et al. 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [2] Ren S K, Zhang F M, Du Y W 2004 *Prog. Phys.* **24** 381 (in Chinese) [任尚坤, 张凤鸣, 都有为 2004 物理学进展 **24** 381]
- [3] Strijkers G J, Ji Y, Yang F Y, et al. 2001 *Phys. Rev. B* **63** 104510
- [4] Vahidi M, Gifford J A, Zhang S K, et al. 2014 *APL Mater.* **2** 046108
- [5] Li S, Takahashi Y K, Sakuraba Y, et al. 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 122404
- [6] Bosu S, Sakuraba Y, Sasaki T T, et al. 2016 *Scripta Mater.* **110** 70
- [7] Ramsteiner M, Brandt O, Flissikowski T, et al. 2008 *Phys. Rev. B* **78** 121303
- [8] Bruski P, Manzke Y, Farshchi R, et al. 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 052406
- [9] Zhang W, Qian Z N, Sui Y, et al. 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4879 (in Chinese) [张炜, 千正男, 隋郁, 等 2005 物理学报 **54** 4879]
- [10] Wang B Y, Qian Z N, Sui Y, et al. 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3386 (in Chinese) [王本阳, 千正男, 隋郁, 等 2005 物理学报 **54** 3386]
- [11] Ji Y, Strijkers G J, Yang F Y, et al. 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5585
- [12] Ding Y, Yuan C, Wang Z, et al. 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 092401
- [13] Wada E, Watanabe K, Shirahata Y, et al. 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 102510
- [14] Tang X L, Zhang H W, Su Y, et al. 2006 *J. Inorg. Mater.* **21** 741 (in Chinese) [唐晓莉, 张怀武, 苏桦, 等 2006 无机材料学报 **21** 741]
- [15] Wang L L, Zheng W T, Gong J, et al. 2009 *J. Alloy. Compd.* **467** 1
- [16] Mi W B, Guob Z B, Fenga X P, et al. 2013 *Acta Mater.* **61** 6387
- [17] Kokado S, Fujima N, Harigaya K, et al. 2006 *Phys. Rev. B* **73** 172410
- [18] Wang X, Zheng W T, Tian H W, et al. 2003 *Appl. Surf. Sci.* **220** 30
- [19] Wang L L, Wang X, Ma N, et al. 2006 *Surf. Coat. Tech.* **201** 786
- [20] Wang L L, Wang X, Zheng W T, et al. 2006 *Mater. Chem. Phys.* **100** 304
- [21] Navío C, Alvarez J, Capitan M J, et al. 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 263112
- [22] Zhang Q, Yang S A, Mi W, et al. 2016 *Adv. Mater.* **28** 959
- [23] Mi W B, Feng X P, Duan X F, et al. 2012 *Thin Solid Films* **520** 7035
- [24] Zhang Y, Mi W, Wang X, et al. 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 15435
- [25] Mi W B, Feng X P, Bai H L 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 1909
- [26] Mi W B, Wang X C 2015 *High Spin Polarized Magnetic Materials* (Tianjin: Tianjin University Press) p124 (in Chinese) [米文博, 王晓姘 2015 高自旋极化磁性材料(天津: 天津大学出版社) 第124页]
- [27] Widenmeyer M, Niewa R, Hansen T C, et al. 2013 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639** 285
- [28] Widenmeyer M, Hansen T C, Meissner E, et al. 2014 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **640** 1265
- [29] Lu Q, Xie M, Han G, et al. 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **474** 76
- [30] Mohn P, Matar S F 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **191** 234

# Thermal analysis on crystal phase synthesis of iron nitride film and its magnetic properties\*

Lu Qi-Hai<sup>1)4)</sup> Tang Xiao-Li<sup>2)†</sup> Song Yu-Zhe<sup>1)</sup> Zuo Xian-Wei<sup>1)</sup>  
 Han Gen-Liang<sup>1)</sup> Yan Peng-Xun<sup>3)</sup> Liu Wei-Min<sup>4)</sup>

1) (*Key Laboratory of Sensor and Sensing Technology of Gansu Province, Institute of Sensor Technology, Gansu Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

2) (*State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

3) (*Institute of Nano-materials Application Technology, Gansu Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

4) (*Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

( Received 12 December 2018; revised manuscript received 14 March 2019 )

## Abstract

The phase transition law of Fe-N system is very important for efficiently synthesizing single-phase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N thin films. The  $\gamma''$ -FeN thin films are deposited on silicon wafers via DC reactive magnetron sputtering; some of them are stripped from the silicon wafers and measured by using the synchronous thermal analysis (TG-DSC) for studying the phase transition law of Fe-N system. The results of TG-DSC show that at a heating rate of 10 °C/min, the Fe-N system has five phase transitions in a temperature range between room temperature (RT) and 800 °C, i.e. I (330–415 °C):  $\gamma''$ -FeN $\rightarrow$  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N with an endothermic value of 133.8 J/g; II (415–490 °C):  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N $\rightarrow$  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N with no obvious latent heat of phase change; III (510–562 °C):  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N $\rightarrow$  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N with an exotherm value of 29.3 J/g; IV (590–636 °C):  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N $\rightarrow$  $\gamma$ -Fe with an exotherm value of 42.6 J/g; V (636–690 °C):  $\gamma$ -Fe $\rightarrow$  $\alpha$ -Fe with an endothermic value of 14.4 J/g. According to the phase transition law of Fe-N system, the crystal phase of iron nitride thin film is effectively regulated by vacuum annealing. The x-ray diffraction pattern (XRD) results show that the iron nitride thin film obtained by direct-sputtering in pure N<sub>2</sub> is a single-phase  $\gamma''$ -FeN film, and it becomes a single-phase  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N film after being annealed at 350 °C for 2 h, a single-phase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N film after being annealed at 380 °C for 2 h, and a single-phase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N film after being annealed at 430 °C for 7 h. The annealing temperature for the phase transition of Fe-N thin film is generally lower than that predicted by the TG-DSC experimental results, because it is affected by the annealing time too, that is, prolonging the annealing time at a lower temperature is also effective for regulating the crystal phase of Fe-N thin film. The magnetic properties of the Fe-N thin film are also studied via vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. The  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N polycrystalline thin film shows an easy-magnetized hysteresis loop for the isotropic in-plane one, but a hard-magnetized hysteresis loop with a large demagnetizing field for the out-of-plane one, which belongs to the typical magnetic shape anisotropy. However, their saturation magnetizations are really the same (about 950 emu/cm<sup>3</sup>) both in the plane and out of the plane.

**Keywords:** semi-metal, crystal structure, simultaneous thermal analysis, magnetic anisotropy

**PACS:** 81.05.Bx, 65.40.-b, 75.30.Gw, 68.37.Ps

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182195

\* Project supported by the Open Foundation of State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, China (Grant No. KFJJ201703), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51772047), the Fund for Less Developed Regions of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51761001, 51665003, 21864003), the National Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 17JR5RA180), the Lanzhou Talent Innovation and Entrepreneurship Project, China (Grant No. 2016-RC-80), and the 2018 "Western Young Scholars" Project.

† Corresponding author. E-mail: [tangtang122@uestc.edu.cn](mailto:tangtang122@uestc.edu.cn)