

文章编号: 1004-0609(2005)11-1838-05

衬底温度对 Fe-N 薄膜结构、形貌及磁性能的影响^①

王丽丽^{1,2}, 王 欣², 宫 杰¹, 郑伟涛², 宗占国¹

(1. 长春大学 应用物理研究所, 长春 130022;

2. 吉林大学 材料科学与工程学院, 吉林大学汽车材料教育部重点实验室, 长春 130012)

摘 要: 采用直流磁控溅射方法, 以 Ar 和 N₂ 作为放电气体, 在单晶 Si(100) 衬底上沉积了 Fe-N 薄膜。采用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱分析仪(XPS)、原子力显微镜(AFM)和超导量子干涉仪(SQUIDS)对所制备的样品进行了结构、成分、形貌和磁性能分析, 研究了衬底温度对薄膜的结构、形貌和磁性能的影响。结果表明: 衬底温度对 Fe-N 薄膜的结构有重要的影响, 通过控制衬底温度可以获得单相 γ -Fe₄N 化合物薄膜; γ -Fe₄N 具有较高的饱和磁化强度, 是非常有应用前景的磁记录介质及磁头功能材料。

关键词: Fe-N 薄膜; 衬底温度; 磁性能

中图分类号: O 484.1

文献标识码: A

Effects of substrate temperature on structure, morphology and magnetic properties of Fe-N thin films

WANG Lili^{1,2}, WANG Xin², GONG Jie¹, ZHENG Weirao², ZONG Zhanguo¹

(1. Institute of Applied Physics, Changchun University, Changchun 130022, China;

2. School of Materials Science and Engineering,

Key Laboratory of Automobile Materials of Ministry of Education,

Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The single-phase γ -Fe₄N thin films were deposited on single crystal Si(100) substrates by DC magnetron sputtering using an Ar/N₂ gas mixture. The structure and magnetic properties of the films were characterized by X-ray diffractometry, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and superconducting quantum interference device(SQUID). The effects of substrate temperature on the structures, composition, surface morphology and magnetic properties of the thin films were investigated. The results show that substrate temperature has important effects on the structure of Fe-N films. γ -Fe₄N phase has a higher saturation magnetization and lower roughness. The γ -Fe₄N thin films will become function materials which have super soft magnetic property.

Key words: Fe-N thin films; substrate temperature; magnetic properties

Fe-N 材料具有丰富的结构、优良的磁性、耐腐蚀性及耐磨性能, 尤其是 α'' -Fe₁₆N₂ 和 γ -Fe₄N 化合物, 研究表明, 二者均具有高的饱和磁化强度, 可以大大提高磁记录密度, 是很有发展前途的高密度磁记录介质和磁头材料^[1-7]。其中 γ -Fe₄N 引起了科学工作者的更广泛关注^[8,9]。 γ -Fe₄N 相具有面

心立方结构, 其 N 原子占据面心立方结构 γ -Fe 相的体心结构中心位置, 虽然这种化合物饱和磁化强度(1.8 T)低于纯 Fe 的饱和磁化强度(2.15 T), 但是 γ -Fe₄N 相却具有比纯 Fe 更高的力学性能及耐腐蚀性能, 而且与 α'' -Fe₁₆N₂ 相比, 它具有更高的热稳定性。单相 γ -Fe₄N 化合物的制备方法一直为人

① 收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 王丽丽(1974-), 女, 讲师, 博士研究生

通讯作者: 王丽丽; 电话: 13019131280; E-mail: llwang163@163.com

们所关注, 如 Grachev 等^[10, 11]采用分子束外延方法合成了 γ' -Fe₄N, 与分子束外延方法相比, 磁控溅射是一种更加经济、省时、产率高的制备薄膜的方法。本文作者采用直流磁控溅射方法制备单相 γ' -Fe₄N 薄膜, 采用单晶 Si 作为衬底, 研究薄膜的结构、形貌和磁性能, 探讨衬底温度对 γ' -Fe₄N 相形成的影响, 为 Fe-N 薄膜作为磁性功能材料在磁记录介质和磁头等方面的应用提供理论依据。

1 实验

采用直流磁控溅射系统在单晶 Si(100) 衬底上沉积氮化铁薄膜, 衬底与 Fe(99.99%) 靶间距保持 6.5 cm。溅射前, 衬底分别经丙酮、酒精和蒸馏水超声清洗, 真空室基础真空度为 8×10^{-5} Pa。溅射过程中, 以纯氩气(99.99%)作为溅射气体, 纯氮气(99.99%)作为反应气体, 控制氮气在氩气与氮气混合气体中的流量率为 10%, 溅射压强为 2 Pa, 溅射功率为 110 W, 励磁电流为 2.5 A, 衬底温度分别为室温、150、250 和 350 °C。

X 射线衍射分析采用 D/MAX-rA 型衍射仪, Cu 靶、石墨单色器, 管流 150 mA, 管电压 40 kV; 成分分析采用 VG ESCALAB MK II 型 X 射线光电子能谱分析仪, Mg K_α放射源, 半球形能量分析器, 允许的透能是 20 eV, 发射电流 15 mA, 电压 15 kV, 分辨率为 0.5 eV。薄膜样品的表面形貌和粗糙度分析采用 Digital Instruments Nanoscope III 型原子力显微镜表征; 磁性测试采用美国 MPMS-5S 型超导量子干涉仪; 采用 AB104-N 型电子天平确定了薄膜质量。

2 分析与讨论

2.1 Fe-N 薄膜的 X 射线衍射分析

图 1 所示为单晶 Si(100) 衬底, 氮气流量率 10%, 分别在室温、150、250 和 350 °C 衬底温度下获得的薄膜 X 射线衍射谱。结果表明, $2\theta = 33.01^\circ$ 和 $2\theta = 69.24^\circ$ 两个衍射峰来自 Si 衬底。样品在衬底温度为室温和 150 °C 时没有明显的衍射峰, 从其衍射峰的强度可以认为所制得的薄膜是由无规则排列的小晶粒组成, 这与衬底温度低造成衬底表面原子的迁移率低有关, 结合饱和磁化强度值和矫顽力分析可以确定薄膜结构为 ϵ -Fe₃N, 该相的居里温度大于 300 K, 室温下是铁磁性化合物相, 饱和磁化

强度低于纯铁膜的饱和磁化强度值。当衬底温度升高到 250 °C 时, 薄膜的 X 射线衍射谱中出现了非常强的 γ' -Fe₄N (111) 衍射峰, 衍射峰 2θ 位置为 41.2° , 另一个衍射峰为 γ' (200), 由 γ' (111) 面和 (200) 面的 X 射线衍射峰强度之比可知薄膜生长具有高度择优取向, 没有其它相的衍射峰出现, 说明在 250 °C 时沉积得到的样品为 γ' -Fe₄N 单相, 并被 XPS 结果和磁性分析所证实。当衬底温度升高到 350 °C 时, 除 γ' -Fe₄N 的衍射峰外又出现了新的 α -Fe(110) 的峰位, 由此可以发现衬底温度对 Fe-N 薄膜的结构产生重要的影响, 通过衬底温度的控制可以获得单相 γ' -Fe₄N 薄膜, 薄膜结构随衬底温度增加的转变过程为 ϵ -Fe₃N $\rightarrow$ γ' -Fe₄N $\rightarrow$ γ' -Fe₄N + α -Fe 相。

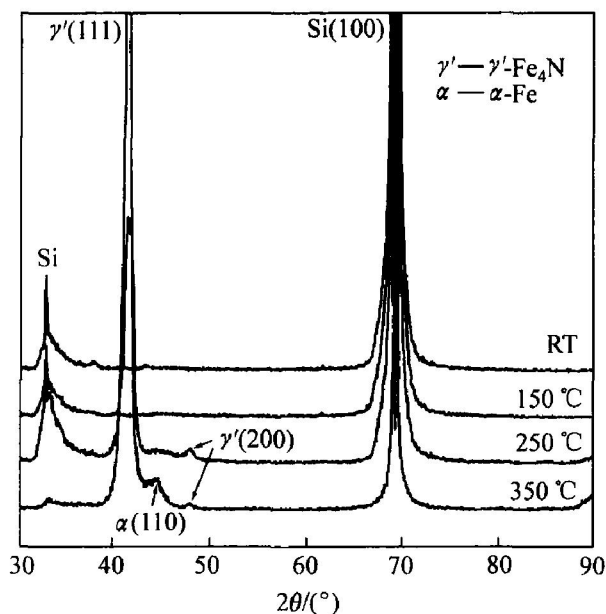


图 1 不同衬底温度时 Fe-N 薄膜样品的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe-N films

deposited on single crystal Si substrate at different substrate temperatures

2.2 Fe-N 薄膜的光电子能谱分析

采用 X 射线光电子能谱仪对衬底温度为 250 °C 制备的薄膜样品进行了薄膜成分测试, 并分析了薄膜中各原子的化学结合能。薄膜中 N 与 Fe 的摩尔比为 0.24, 接近于 γ' -Fe₄N 中的理论比值 0.25。图 2 所示为 Fe 2p 和 N 1s 的 XPS 谱。Fe-N 薄膜的化学状态通常由 Fe 2p_{3/2} 和 N 1s 的结合能给出。从图中可以看出 Fe 与 N 只有一种化学结合状态, Fe 2p_{3/2} 和 N 1s 的结合能分别为 707.2 和 398.1 eV, 这和 Diekmann 等^[12]获得的 γ' -Fe₄N 的结合能结果相同, 说明在 250 °C 时沉积得到的样品为 γ' -Fe₄N

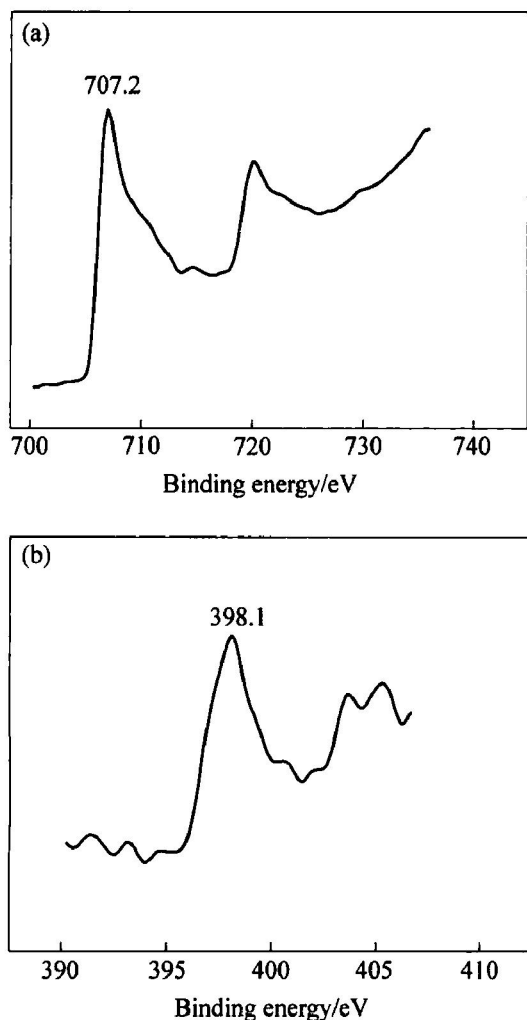


图 2 基片温度为 250 °C 时薄膜样品的光电子能谱
Fig. 2 XPS patterns of Fe-N films deposited at 250 °C on single crystal Si substrate
 (a) —Fe 2p; (b) —N 1s

单相, 进而证实了 X 射线衍射分析结果。其中 707.2 eV 为 Fe^0 的结合能位置, 峰形具有不对称性, 而且没有发生明显增宽现象, 说明 Fe^0 周围仅有一种化学结合状态。

2.3 Fe-N 薄膜的 AFM 分析

图 3 所示为在单晶 Si(100) 衬底上采用不同衬底温度沉积薄膜样品的 AFM 形貌, 采用分析软件计算薄膜的粗糙度及晶粒大小。结果表明室温沉积薄膜样品的粗糙度为 10.3 nm, 晶粒尺寸 209 nm; 150 °C 沉积薄膜样品的粗糙度为 12.2 nm, 晶粒尺寸 97 nm; 250 °C 沉积薄膜样品的粗糙度为 8.95 nm, 晶粒尺寸 127 nm。因此可以认为随衬底温度的增加, 同一相薄膜样品的晶粒尺寸减小, 粗糙度增加。当薄膜的结构发生变化时, 样品的粗糙度发

生明显变化, 当衬底温度为 250 °C 时, 与 150 °C 样品相比, 粗糙度和晶粒尺寸都有所降低。薄膜表面这种粗糙度与结构的变化情况可能与薄膜的生长机制有关, 具体分析参见文献[13]。

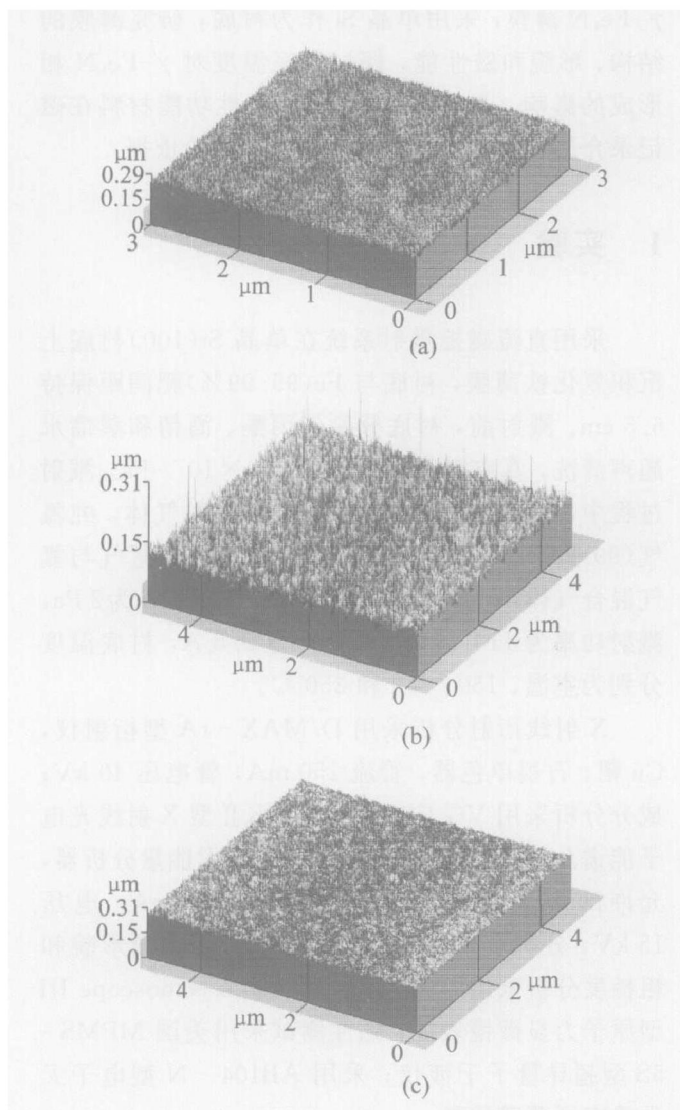


图 3 不同基片温度下 Fe-N 薄膜样品的原子力显微镜照片
Fig. 3 AFM images of Fe-N film deposited on Si substrate at different temperatures
 (a) —RT; (b) —150 °C; (c) —250 °C

2.4 Fe-N 薄膜的 SQUID 分析

图 4 所示为在单晶 Si(100) 衬底上采用不同衬底温度沉积薄膜样品的磁滞回线, 从室温 RT 样品的磁滞回线可以得到该薄膜的矫顽力为 7.04 kA/m 时, 磁矩为 $0.019 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, 计算薄膜的体积可得其饱和磁化强度为 1.46 T。从 150 °C 样品的磁滞回线可以得到薄膜的矫顽力 9.9 kA/m 时, 磁矩为 $0.030 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, 计算薄膜的体积可得薄膜的饱和磁化强度为 1.48 T。可以看出, 当衬底温度低于 150 °C 时, 对于由 eFe_3N 相组成薄膜样品, 其

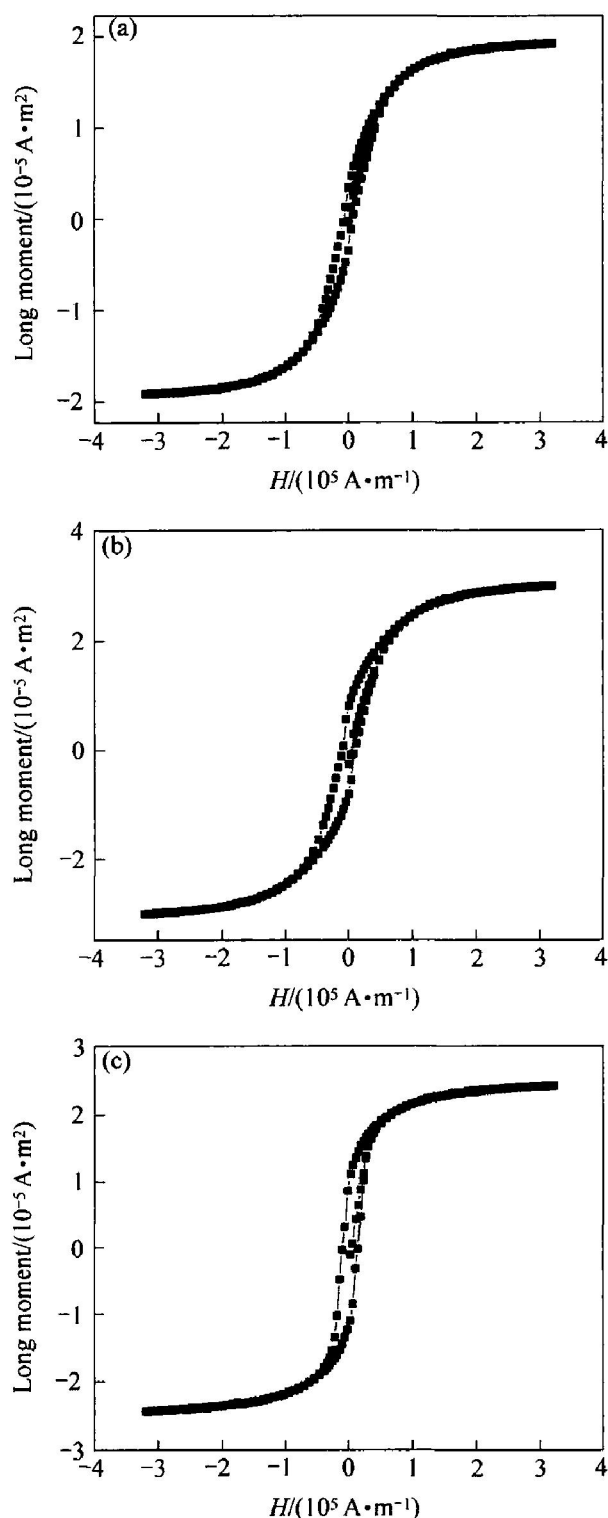


图 4 不同基片温度 Fe-N 薄膜样品的磁滞回线

Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of Fe-N film deposited on Si substrate at different temperatures

(a) -RT; (b) -150 °C; (c) -250 °C

饱和磁化强度值基本不变, 而且大小接近于有关的研究报道结果(α -Fe₃N 饱和磁化强度为 1.5 T)。饱和磁化强度和矫顽力是衡量磁性功能材料磁性能的两个重要参数。饱和磁化强度由物质的相结构所决

定, 而影响矫顽力的因素却很多, 如晶粒尺寸、外部及内部应力、溅射压强、薄膜表面粗糙度、结构组成及各向异性等方面都影响磁性材料的矫顽力, 减小薄膜的厚度可以降低矫顽力, 同一相薄膜样品的矫顽力随粗糙度增加而增加^[14]。由 250 °C 试样的磁滞回线得到该薄膜样品的饱和磁化强度为 1.82 T, 该值略高于 Coey^[15] 提出的 γ -Fe₄N 单相的饱和磁化强度值 1.8 T, 可以认为是由于质量称量误差所致, 矫顽力为 12.11 kA/m。由磁性结果进一步确定本实验中获得了单相 γ -Fe₄N 薄膜。

3 结论

采用直流磁控溅射系统, 单晶 Si(100) 作为衬底, 通过控制衬底温度可以成功获得单相 γ -Fe₄N 化合物薄膜。通过对所获得的薄膜结构、表面形貌和磁性能进行表征可知, 减小薄膜的厚度可以降低矫顽力, 同一相薄膜样品的矫顽力随粗糙度增加而增加。 γ -Fe₄N 薄膜生长具有高度择优取向, 且具有低的表面粗糙度, 较高的饱和磁化强度, 是非常有应用前景的磁记录介质及磁头功能材料。

REFERENCES

- [1] Kim T K, Takahashi M. New magnetic material having ultrahigh magnetic moment[J]. Appl Phys Lett, 1972, 20: 492 - 494.
- [2] Jiraskova Y, Havlicek S, Schneeweiss O, et al. Characterization of iron nitrides prepared by spark erosion, plasma nitriding, and plasma immersion ion implantation[J]. J Magn Magn Mater, 2001, 234: 477 - 488.
- [3] Kiriake W, Kuwahara K, Iwanaga H, et al. Preparation of iron nitride thin films by magnetron sputtering under surface magnetic field on substrates[J]. Surf Coating Technol, 1998, 98: 1293 - 1297.
- [4] Iwatsubo S, Naoe M. Characteristics of Fe-N films deposited by a reactive ion beam sputtering using adsorptive and ionized nitrogen[J]. Vacuum, 2002, 66: 251 - 256.
- [5] Utsushikawa Y, Niizuma K. The saturation magnetization of Fe-N films prepared by nitriding treatment in N₂ plasma[J]. J Alloys Comp, 1995, 222: 188 - 192.
- [6] Abdellateef M A, Heiden C, Lemke H, et al. Magnetic properties and structure of the α -Fe₁₆N₂ films[J]. J Magn Magn Mater, 2003, 256: 214 - 220.
- [7] Zhan Q, Yu R, He L L, et al. Microstructural characterization of Fe-N thin films[J]. Thin Solid Film,

- 2002, 411: 225 - 228.
- [8] Bobo J F, Chabi H, Vergnat M, et al. Magnetic and structural properties of iron nitride thin films obtained by argon-nitrogen reactive radio-frequency sputtering [J]. J Appl Phys, 1995, 77: 5309 - 5313.
- [9] Yamaguchi T, Sakita M, Nakamura M. Synthesis and characteristics of Fe₄N powders and thin films [J]. J Magn Magn Mater, 2000, 215 - 216: 529 - 531.
- [10] Grachev S Y, Borsa D M, Boerma D O. On the growth of magnetic Fe₄N films [J]. Surface Sci, 2002, 515: 359 - 368.
- [11] Grachev S, Borsa D M, Vongtragool S. The growth of epitaxial iron nitrides by gas flow assisted MBE [J]. Surface Sci, 2001, 482 - 485: 802 - 808.
- [12] Diekmann W, Panzner G, Grabke H J. The bonding state of nitrogen segregated on Fe(001) and on iron nitrides Fe₄N and Fe₃N [J]. Surf Sci, 1989, 218: 507.
- [13] Wang X, Zheng W T, Tian H W. Growth, structural, and magnetic properties of iron nitridethin films deposited by dc magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2003, 220: 30 - 39.
- [14] Wang X, Zheng W T, Wang L L. Effect of substrate temperature and bias by DC magnetron sputtering [J]. J Magn Mag Mater, 2004, 283: 282 - 286.
- [15] Coey J M D, Smith P A I. Magnetic nitrides [J]. J Magn Magn Mater, 1999, 200: 405 - 424.

(编辑 龙怀中)