

加入 Co 对 Fe-N 薄膜的结构与磁性的影响 *

王合英¹⁾ 马振伟²⁾ 姜恩永²⁾ 何元金¹⁾

1) 清华大学物理系, 北京 100084

2) 天津大学应用物理系, 天津 300072

摘要 研究了加入不同含量的 Co 对 Fe-N 薄膜结构与磁性的影响. 实验结果表明, Co 的原子分数在 0—15% 范围内薄膜的饱和磁极化强度 J_s 值随 Co 含量的增加而增大; Co 的原子分数为 15% 时, 薄膜的 J_s 达到最大值 (2.7 T); 随着 Co 的原子分数进一步增至 30%, (Fe,Co)-N 薄膜的 J_s 值逐渐降低, 但仍高于 Fe-Co 合金的最大 J_s 值 (2.4 T); 当 Co 的原子分数为 35% 时, (Fe,Co)-N 薄膜的 J_s 值低于 2.4 T, 但仍高于纯铁的饱和磁极化强度值 (2.1 T).

关键词 (Fe,Co)-N 薄膜, 掺杂, 饱和磁极化强度

中图法分类号 TM271, O484.1

EFFECTS OF Co ADDITION ON THE STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTY OF Fe-N FILMS

WANG Heying¹⁾, MA Zhenwei²⁾, JIANG Enyong²⁾, HE Yuanjin¹⁾

1) Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084

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

Correspondent: WANG Heying, lecturer, Tel: (010)62783572,

E-mail: mpl@mail.tsinghua.edu.cn or wlx@mail.tsinghua.edu.cn

Manuscript received 1997-12-11, in revised form 1998-04-09

ABSTRACT Effects of Co concentrations on the structure and magnetic properties of Fe-N films were investigated. Experimental results show that the saturation magnetic polarization J_s of (Fe,Co)-N films with 0—15%Co (atomic fraction) increases with the Co content, reaching a maximum value of 2.7 T at 15%Co, and then decreases with the increase of the Co content to 30%, but the J_s of (Fe,Co)-N film with 30%Co is still larger than 2.4 T, which is the maximum J_s value of Fe-Co alloy. The J_s of (Fe, Co)-N films with 35%Co is smaller than that of 2.4 T, but it is larger than that of pure iron (2.1 T).

KEY WORDS (Fe,Co)-N thin film, addition, saturation magnetic polarization

自从 1972 年 Kim 和 Takahashi^[1] 发现 α'' -Fe₁₆N₂ 具有超高饱和磁极化强度 (2.8—3.0 T) 以来, 为搞清楚 α'' -Fe₁₆N₂ 的物理性能, 人们做了大量工作. α'' -Fe₁₆N₂ 饱和磁极化强度值报道的结果一直非常分散, 从 2.8—3.0 T^[2,3] 或 2.5—2.8 T^[4-7] 到 2.1—2.3 T^[8]. 而基于能带结构计算的理论研究到目前仍未给出一个满意的结果^[9-11]. α'' -Fe₁₆N₂ 是否具有大磁矩的问题尚无权威性的定论.

* 清华大学理学院基金资助项目

收到初稿日期: 1997-12-11, 收到修改稿日期: 1998-04-09

在本文作者以前的工作中,用对向靶溅射仪制备出 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 单晶薄膜^[12],磁性测量结果表明, $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 的饱和磁极化强度高达 2.8 — 3.0 T,与 Sugita 等人^[2]用分子束外延方法得到的 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 单晶薄膜的结果一致.本文研究磁性元素 Co 的加入对 Fe-N 薄膜结构与磁性的影响.

1 实验方法

(Fe,Co)-N 薄膜由对向靶溅射仪采用共溅射法制备.实验用靶材为直径 100 mm×5 mm 的铁靶(99.99%)和在铁靶上对称地放置 30 mm×15 mm×2 mm 的钴片(99.99%)组成的复合靶.改变两种靶材的表面面积比和工艺过程,可以控制薄膜中 Fe 和 Co 的相对含量.选择 Si(100)和 NaCl 单晶作为基片,分别用于 X 射线衍射分析和磁性测量及透射电镜观察.工作气体为氩气(99.99%, 0.3 Pa)和氮气(99.99%, 0.04 — 0.08 Pa).溅射前溅射室预抽真空至 6×10^{-5} Pa,基片温度保持 100 °C,溅射速率约为 0.2 — 0.22 nm/s.基片温度用铂电阻测量.

用 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$)和 JEM-200CX (200 keV)透射电镜(TEM)分析样品相组成和晶体结构,样品厚 45 — 50 nm.用振动样品磁强计(VSM)测量样品磁性,所加外场 $H=4\times 10^5$ A/m 平行于膜面.薄膜成分用电子探针分析确定,膜厚用台阶仪和多光束干涉法测量.

2 实验结果与讨论

图 1 给出 (Fe,Co)-N 薄膜的 X 射线衍射谱(XRD)随 Co 含量(原子分数,下同)的变化.未加 Co 时,薄膜由 α' 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相组成;当 Co 含量为 10% 时, $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ (002), (004) 峰和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (111), (311) 峰同时出现,表明薄膜由 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相组成.当 Co 含量增至 25% 时, XRD 中 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ (002), (004) 衍射峰的相对强度降低,表明在此 Co 含量下薄膜中 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相所占的体积比减少;当 Co 含量进一步增至 40% 时, XRD 中 $2\theta = 42^\circ - 44^\circ$ 处出现一个弥散峰,未出现 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 的特征峰,表明在 Co 含量较高时 Fe-N 化合物的形成受到抑制.

图 2 给出上述样品的透射电镜明场像和选区电子衍射图(SAD).未加 Co 时,薄膜主要由 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 组成,还有少量的 α' 和 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$;Co 含量为 5% 和 10% 的两个样品的电子选区衍射基本相同,由 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 的衍射环组成;当 Co 含量增至 15% 时(图 2d),与图 2b, c 相比, SAD 图中 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相衍射环的强度增加,表明薄膜中 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相所

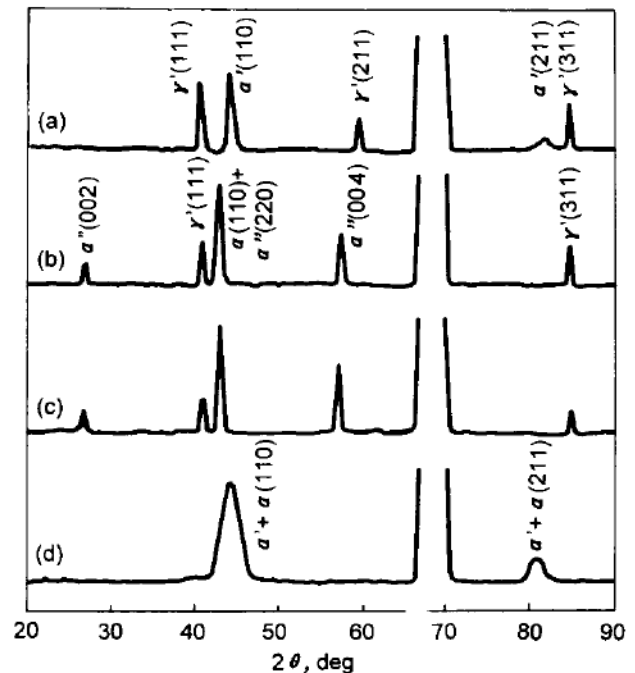


图 1 (Fe,Co)-N 薄膜的 X 射线衍射谱随 Co 含量的变化
Fig.1 X-ray diffraction patterns ($\text{CuK}\alpha$) of the (Fe,Co)-N films with various Co concentrations (atomic fraction)
(a) without Co (b) 10%Co
(c) 25%Co (d) 40%Co

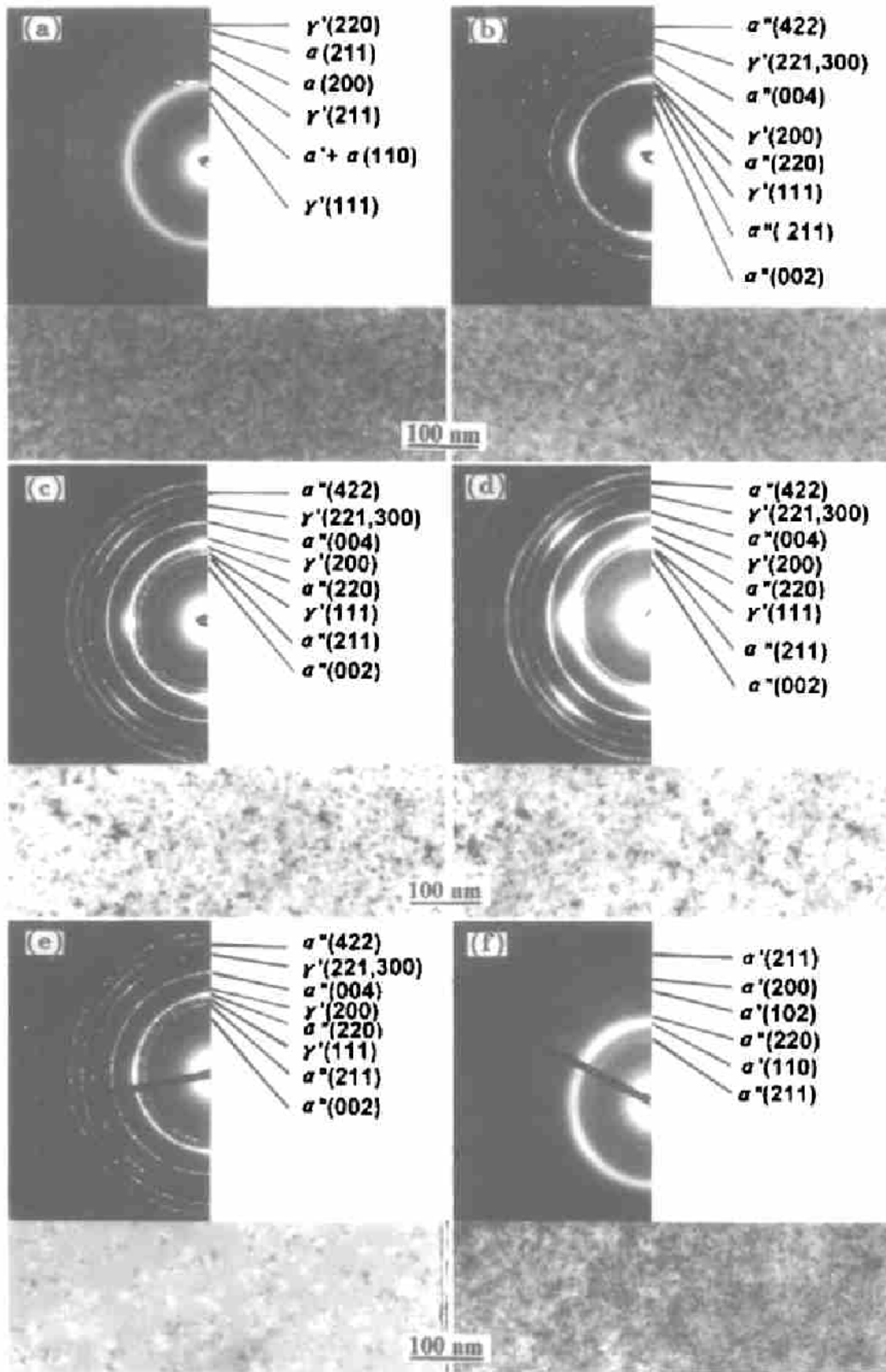


图 2 (Fe,Co)-N 薄膜的透射电镜明场像和选区电子衍射图 (SAD) 随 Co 含量的变化

Fig.2 TEM bright field images and SAD patterns for (Fe,Co)-N films with various Co concentrations

(a) without Co (b) 5%Co (c) 10%Co (d) 15%Co (e) 25%Co (f) 40%Co

占体积比增加;当 Co 含量进一步增至 40% 时(图 2f),电子衍射图由 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 和 α' 的衍射环组成,但 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 的衍射环强度很弱,薄膜主要由 $\alpha'\text{-(Fe,Co)}$ 相组成. Co 含量为 40% 时,因为薄膜中 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相含量太少,故 X 射线衍射图中未出现 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 衍射峰.

由上述结构分析可以看出,Co 的适量加入有利于 $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜中 α'' 相的形成. Jack^[13] 在制备 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 体材料时曾研究了第三种合金元素如 Mn, V, Cr, Co 和 Ni 的加入对 α'' 相形成的影响,发现 Co 是 γ 相稳定剂,适量 Co 的加入不仅有利于 $(\text{Fe,Co})_8\text{N}$ 相的形成,而且可以提高 α'' 相的稳定性. 本文的实验结果也表明,Co 的适量加入可以提高 $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜中 α'' 相的含量,但其物理机制尚待进一步探讨.

从图 3 可以看出, $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜的饱和磁极化强度 J_s 随 Co 含量在的变化. Co 含量在 5%—30% 范围内, $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜的 J_s 值为 2.5—2.7 T, 均高于 Co 含量为 30% 的 Fe-Co 合金的最大饱和磁极化强度值 (2.4 T), 因为在这一含量范围内, 薄膜中有较多的 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相. Co 含量为 40% 的 $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜中含有较多的 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 合金相及少量的 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相, 薄膜仍具有较高的 J_s 值 (2.3 T); 未加 Co 的 Fe-N 薄膜, 其 J_s 仅为 1.9 T, 这是因为在此制备条件下 Fe-N 薄膜中 Fe_4N 是主要的相, 而 Co 含量为 0—40% 的 $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜的 J_s 值随 Co 含量的变化与 Slater-Pauling 曲线呈现相似的变化趋势, 所

不同的是出现 J_s 峰值时的 Co 含量不同. 在 0—30% Co 含量范围内, Fe-Co 合金的 J_s 值随着 Co 含量的增加而增大, Co 含量为 30% 时达到最大值 (2.4 T), Co 含量超过 30%, 合金的 J_s 值随着 Co 含量的增加而降低. 而 $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 三元合金, Co 含量在 0—15% 范围内, 薄膜的 J_s 随 Co 含量的增加而增大, Co 含量为 15% 时, 薄膜的 J_s 达到最大值 (2.7 T), 大于 Fe-Co 合金的 J_s 的最大值 (2.4 T). 随着 Co 含量进一步增至 30%, $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜的 J_s 值逐渐降低, 但仍高于 Fe-Co 合金的最大 J_s 值. 当 Co 含量超过 35% 时, $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜的 J_s 值低于 2.4 T, 但仍高于纯铁的 J_s 值 (2.1 T). 由结构分析可知, Co 含量低于 30% 时, 薄膜的高饱和磁极化强度 J_s 主要是 α'' 相的贡献; 而当 Co 含量较高时, 薄膜的 J_s 值则主要来自 Fe-Co 合金的贡献.

$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相虽然可以由纯铁获得, 但因其亚稳定性较难制备, 而且也难于应用于实际中, 加入适量的 Co 可使 α'' 相较易制备, 适当条件下制备的 $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜在较宽的 Co 含量范围内 (5%—30%) 均具有很高的饱和磁极化强度值 ($J_s=2.5\text{—}2.7\text{ T}$), 在适当条件下制备的 $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜比 Fe-N 薄膜更具有实际应用价值.

3 结 论

在 Co 含量为 0—15% 范围内薄膜的饱和磁极化强度 J_s 值随 Co 含量的增加而增大; Co 含量为 15% 时, 薄膜的 J_s 达到最大值 (2.7 T); 随着 Co 含量进一步增至 30%, $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜

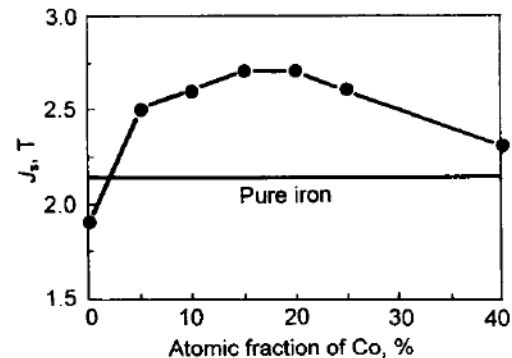


图 3 $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ 薄膜饱和磁极化强度 J_s 随 Co 含量的变化

Fig.3 The saturation magnetic polarization J_s of $(\text{Fe,Co})\text{-N}$ films with various Co concentrations (atomic fraction)

的 J_s 值逐渐降低, 但仍高于 Fe-Co 合金的 J_s 值 (2.4 T). (Fe,Co)-N 薄膜的高饱和磁极化强度归因于高饱和磁极化强度相 α'' -Fe₁₆N₂ 相的形成.

本实验的样品制备在天津大学应用物理系薄膜实验室完成. 在实验过程中得到吴 萍、白海力、王 怡、刘裕光、王存达等老师的支持和帮助, 谨致谢忱.

参 考 文 献

- 1 Kim T K, Takahashi M. *Appl Phys Lett*, 1972; 20: 492
- 2 Sugita Y, Takahashi H, Komuro M, Mitsuoka K, Sakuma A. *J Appl Phys*, 1994; 76: 6637
- 3 Gao C, Doyle W D. *J Appl Phys*, 1993; 73: 6579
- 4 Nakajima K, Okamoto S, Okada T. *J Appl Phys*, 1989; 65: 4357
- 5 Ortiz C, Dumpich G, Morrish A H. *Appl Phys Lett*, 1994; 65: 2737
- 6 Jiang H, Tao K, Li H. *J Phys: Condens Matter*, 1994; 6: L279
- 7 Wallance W E, Huang M Q. *J Appl Phys*, 1994; 76: 6648
- 8 Takahashi M, Shoji H, Nashi H, Wakiyama T, Doi M, Matsui M. *J Appl Phys*, 1994; 76: 6642
- 9 Min B I. *Phys Rev*, 1992; B46: 8232
- 10 Coehoorn R, Daalderop G H O, Jansen H J F. *Phys Rev*, 1993; B48: 3830
- 11 Coey J M D, Donnell K O, Qinian Q, Touchais E, Jack K H. *J Phys: Condens Matter*, 1994; 6: L23
- 12 Sun D C, Lin C, Jiang E Y. *J Phys: Condens Matter*, 1995; 7: 3667
- 13 Jack H K. *J Appl Phys*, 1996; 76: 6620