

На правах рукописи

ЕХарин

Харин Евгений Васильевич

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА СТАТИЧЕСКИЕ
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК
СИСТЕМЫ Fe-Zr-N

05.16.01 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник ИМЕТ РАН

Шефтель Елена Наумовна

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук,
Профессор кафедры Магнетизма,
Физический факультет, Московский
государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Грановский Александр Борисович

Кандидат технических наук,
Доцент кафедры Физического
материаловедения, Заведующий Учебно-
научной лабораторией «Центр рентгено-
структурных исследований и диагностики
материалов», НИТУ «МИСиС»

Щетинин Игорь Викторович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук (ИТПЭ РАН)

Защита состоится «22» декабря 2016 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.01 в ИМЕТ РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « » октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук,
профессор



В. М. Блинов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время магнитно-мягкие материалы используют в системах хранения информации, ориентации и перемещения объектов, телекоммуникационных системах, а также их применяют в датчиках магнитного поля, магнитопроводах, полюсных наконечниках в головках для магнитной записи и др. изделиях. Основными тенденциями их развития являются миниатюризация устройств, быстродействие и повышение чувствительности к слабым магнитным полям. Это требует от магнитно-мягких материалов наличия комплекса физических свойств, среди которых низкая коэрцитивная сила и высокая магнитная проницаемость в широком интервале частот, максимально возможная индукция насыщения, заданная форма магнитного гистерезиса, термическая стабильность свойств, повышенное электросопротивление, высокая твердость и др. свойства.

Нанокристаллические магнитно-мягкие сплавы способны сочетать в себе часть или все вышеперечисленные свойства. Основным отличием магнитной структуры нанокристаллических магнитно-мягких материалов от микрокристаллических является то, что в них размер ферромагнитного зерна меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия. Это явление, описанное в модели случайной магнитной анизотропии (МСМА), приводит к снижению эффективной магнитной анизотропии (в некоторых случаях – на несколько порядков) и, в рамках существующих моделей магнитного гистерезиса, к экстремальному уменьшению коэрцитивной силы [1].

МСМА и родственные ей теоретические модели рассматривают энергию магнитной анизотропии как эффективную величину, при этом отсутствуют представления о закономерностях влияния химического состава и структуры. Влияние каждого из параметров рассмотрено в литературе независимо от других и независимо от МСМА.

Следует отметить, что МСМА зачастую для простоты рассматривает эффективную локальную магнитную анизотропию тождественной магнитокристаллической анизотропии (МКА), что является определённым допущением, т.к. кроме МКА в материале всегда существует магнитоупругая анизотропия K_{me} (вследствие магнитострикции, микродеформаций и макронапряжений) и могут существовать другие виды магнитной анизотропии (магнитостатическая K_{ms} , поверхностная $K_{a,s}$, наведённая K_u).

МКА и магнитострикция являются неотъемлемыми свойствами каждой ферромагнитной фазы и зависят, в частности, от химического состава фазы. Магнитостатическая и поверхностная анизотропии возникают из-за наличия в материале немагнитных фаз или фаз с разными величинами намагниченностей насыщения, имеющими поверхности раздела с основной ферромагнитной фазой. Исследования, посвящённые магнитострикции нанокристаллических магнитно-мягких ферромагнетиков представлены в литературе недостаточно широко, а экспериментальные данные о магнитостатической и поверхностной магнитных анизотропиях малочисленны и разрозненны.

Особенности магнитных свойств и магнитной структуры нанокристаллических и плёночных материалов требуют разработки новых методов измерений. В настоящее время в нашей стране наименее развитой областью таких измерений является аппаратура для измерений магнитострикции плёнок на подложках, что затрудняет комплексный анализ магнитных свойств плёнок.

Требуемый комплекс физических свойств способны сочетать в себе нанокристаллические плёнки Fe-MeX (Me – переходные металлы IV группы Периодической таблицы, X – N, C, O или B), близкие по химическому составу к квазибинарной эвтектике $\alpha(\text{Fe})+\text{MeX}$ и имеющие структуру, дисперсно-упрочнённую фазой MeX. Работы с плёнками таких сплавов, начатые в 90-х годах прошлого столетия, выполняли японские (Nago K., Hasegawa N., Makino A., Isiwata N.) и отечественные исследователи (Шефтель Е.Н., Григорович В.К., Банных О.А.). Однако до настоящего времени для нанокристаллических магнитно-мягких плёнок, и в особенности для класса Fe-MeX, практически отсутствуют систематические исследования количественных взаимосвязей между химическим и фазовым составами, структурой, параметрами магнитной структуры и магнитными свойствами, что является необходимым для целенаправленного создания новых материалов.

В этой связи, целью настоящей работы являлось установление закономерностей формирования статических магнитных свойств при изменении структуры и фазового состава нанокристаллических плёнок системы Fe-Zr-N.

Для достижения цели должны быть решены **основные задачи**:

1. Получить методом магнетронного напыления нанокристаллические плёнки Fe с различным содержанием Zr и N;
2. Исследовать химический и фазовый состав, структуру и оценить уровень макронапряжений полученных плёнок;
3. Выполнить количественную оценку следующих параметров магнитной структуры полученных плёнок:
 - Размер стохастического домена ($2R_L$) и поле анизотропии в нём ($\langle H_a \rangle$);
 - Размер зерна ($2R_c$) и величина локальной магнитной анизотропии в нём (H_a);
4. Определить величины вкладов магнитных анизотропий различной природы в локальную магнитную анизотропию (H_a);
5. Разработать метод измерения магнитострикции плёнок на неферромагнитных подложках и, используя этот метод, измерить магнитострикцию исследуемых плёнок;
6. Изучить закономерности влияния фазового состава и структуры нанокристаллических плёнок Fe с различным содержанием Zr и N на их статические магнитные свойства (B_s , H_c).

Научная новизна полученных результатов:

- 1) Выполнена количественная оценка параметров магнитной структуры исследованных плёнок Fe с различным содержанием Zr и N (размер

стохастического домена $2R_L$ и поле анизотропии в нём $\langle H_a \rangle$, размер области $2R_c$ и величина локальной магнитной анизотропии в ней H_a);

2) Впервые выполнена количественная оценка вкладов магнитокристаллической, магнитоупругой, магнитостатической и поверхностной магнитных анизотропий в локальную магнитную анизотропию плёнок системы Fe-Zr-N, содержащих дисперсные включения нитридных фаз;

3) Результаты измерения магнитострикции ферромагнитных плёнок Fe с различным содержанием Zr и N на неферромагнитных подложках новым, разработанным автором, прямым неразрушающим консольным методом;

4) На примере плёнок состава $Fe_{77}Zr_7N_{16}$ впервые обнаружено существование двух мод коэрцитивной силы, создаваемых двумя различными по величине полями макроскопической магнитной анизотропии $\langle H_a \rangle$, формирующимися в стохастических доменах двух типов, при этом, в одном из них на величину магнитоупругой анизотропии значительное влияние оказывают макронапряжения в плёнке;

5) Оценены вклады различных параметров структуры (размер зерна $2R_c$, поле локальной магнитной анизотропии $D^{1/2}H_a$ и намагниченность насыщения M_s) в величину коэрцитивной силы исследованных плёнок системы Fe-Zr-N;

6) Показано, что исследованные плёнки способны обеспечить комплекс B_s и H_c , превосходящий комплекс свойств объёмных промышленных магнитно-мягких сплавов 79НМ, 50Н и 49К2Ф. По величине B_s и термической стабильности структуры (вплоть до 500°C) исследованные плёнки превосходят нанокристаллические магнитно-мягкие ленточные сплавы типа FINEMET.

Практическая значимость выполненной работы:

- Новый неразрушающий прямой консольный метод измерения магнитострикции ферромагнитных плёнок на неферромагнитных подложках с использованием атомно-силового микроскопа.

- Методика количественной оценки параметров магнитной структуры и компонентов, составляющих локальную магнитную анизотропию магнитно-мягких плёнок.

- Методика количественной оценки влияния размера зерна, величин поля локальной магнитной анизотропии и намагниченности насыщения на величину коэрцитивной силы.

- Предложен комплекс экспериментальных и аналитических методов, который позволяет изучать и количественно оценивать многокомпонентную эффективную магнитную анизотропию магнитно-мягких нанокристаллических ферромагнетиков и их статические магнитные свойства во взаимосвязи с фазовым составом и структурой материала, что способствует эффективному прогнозированию статических магнитных свойств новых материалов и расширяет возможности синтеза материалов с заданными свойствами.

- Полученные в диссертационной работе результаты используются в курсах лекций, а также при выполнении практических занятий и курсовых научно-исследовательских работ студентов, обучающихся в высших учебных заведениях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Количественные оценки параметров магнитной структуры нанокристаллических магнитно-мягких плёнок системы Fe-Zr-N с различным фазовым составом и структурой;

2. Новый, разработанный в процессе выполнения работы метод измерения магнитострикции ферромагнитных плёнок на неферромагнитных подложках и применение метода корреляционной магнитометрии для оценки магнитострикции насыщения;

3. Эффективная локальная магнитная анизотропия нанокристаллических плёнок на основе Fe, содержащих дисперсные включения нитридных фаз, состоит из магнитокристаллического, магнитоупругого, магнитостатического и поверхностного вкладов.

4. Количественная оценка вкладов фазовых и структурных параметров в величины статических магнитных свойств (B_s и H_c) в исследованных плёнках.

Достоверность результатов. Результаты, представленные в диссертационной работе, получены на основе экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании и с использованием апробированных аналитических методов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных и аналитических методик и подтверждена их воспроизводимостью.

Личный вклад автора. Соискатель участвовал в постановке задач исследования совместно с научным руководителем. Все экспериментальные результаты, включенные в диссертацию, получены либо самим соискателем, либо при его прямом участии; анализ полученных результатов и формулировка основных выводов выполнены автором, либо при непосредственном его участии. Статьи и доклады на всероссийских и международных конференциях написаны при непосредственном участии автора.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация соответствует специальности 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» в областях исследований: п. 1 «Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм), в том числе диаграммами состояния с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов», п. 3 «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов» и п. 10 «Разработка новых и совершенствование существующих методов фазового, структурного и физико-химического анализов сплавов».

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на 24 всероссийских и международных конференциях: Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС), Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2009, 2012; Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, ИМЕТ РАН, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015; IV Байкальская международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии» (ВІСММ-2010), Иркутск, Восточно-Сибирская государственная академия образования, 2010; Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, ИМЕТ РАН, 2010, 2012, 2014; Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО», Москва, ИМЕТ РАН, 2011, 2013; Moscow International Symposium on Magnetism MISM, Москва, МГУ, 2011, 2014; Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Инновации в материаловедении", Москва, ИМЕТ РАН, 2013, 2015; 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13), Thessaloniki, Greece, 2013; Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications, Donostia - San Sebastian, Spain, 2013; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов», Секция «Физика», Москва, МГУ, 2014, 2015; XII International Conference on Nanostructured Materials – NANO 2014, Москва, МГУ, 2014; 14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2014), Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2014; European Materials Research Society (E-MRS) 2016 Spring Meeting, Лилль, Франция.

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 37 печатных работах, в том числе в 4 статьях в российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, в 5 статьях в зарубежных журналах, а также в 28 публикациях в сборниках материалов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций. В конце автореферата приведён список публикаций в рецензируемых журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста и содержит 64 рисунка и 28 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 167 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, её направленность на развитие представлений о влиянии структуры на статические магнитные свойства для создания новых магнитно-мягких нанокристаллических плёночных сплавов на основе Fe.

Глава 1. Литературный обзор. В первой главе представлен анализ литературных данных, в котором рассмотрены особенности структуры аморфных и нанокристаллических магнитно-мягких ферромагнетиков; виды магнитной анизотропии, возможные в таких ферромагнетиках; их магнитная

структура, описываемая МСМА; особенности магнитострикции аморфно-нанокристаллических ферромагнетиков и методы её измерения. Показана недостаточность существующей МСМА для полного описания гистерезисных свойств ферромагнетиков, рассматривающей локальную (внутри зерна) магнитную анизотропию, как эффективную величину, без обсуждения её природы, и ограничивающей макроскопическую магнитную анизотропию только обменным взаимодействием между зёрнами, без учёта влияния других источников макроскопической магнитной анизотропии. Описаны технические сложности измерений кривых магнитострикции плёнок на подложках, приведшие в итоге к отсутствию в стране инструментальной базы для таких измерений. Отмечено отсутствие систематических исследований количественных взаимосвязей между химическим и фазовым составами, структурой, параметрами магнитной структуры и магнитными свойствами, что является необходимым для целенаправленного создания новых магнитно-мягких материалов. На основе выполненного анализа сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Глава 2. Объекты и методы исследования. В представленной диссертационной работе исследованы ферромагнитные плёнки класса Fe-MeX, в качестве легирующих элементов Me и X выбраны Zr и N, как способствующие аморфизации Fe, образующие квазибинарную эвтектику $\alpha(\text{Fe})+\text{ZrN}$ в процессе магнетронного напыления при соответствующих энергетических и температурных условиях процесса, а также экономически доступные и простые для введения. Учитывая, что эвтектические составы на диаграммах Fe-Zr и Fe-N находятся при ~8-10 ат.% Zr и N, то для исследований выбраны плёнки на основе Fe, содержащие 0...12 ат.% Zr и 0...16 ат.% N. В ранее проведённых исследованиях плёнок Fe-ZrN установлено [2], что наименьшая коэрцитивная сила достигается после вакуумных отжигов в интервале температур 400-500°C.

В работе были исследованы плёнки толщиной 180-500 нм, полученные прямым и наклонным магнетронным распылением мишеней Fe и Fe₉₅Zr₅ в атмосфере Ar или Ar + N₂ на подложки из покровного стекла толщиной 0,2 мм, аморфного SiO₂ (толщина 1 мм) и многослойные подложки Si/SiO₂/Si₃N₄ (Si 0,4 мм ориентировки 001 + аморфный SiO₂ 0,4 мкм + Si₃N₄ 0,16 мкм – верхний слой, на который нанесена исследованная плёнка Fe_{100-x-y}Zr_xN_y), применяемые в микроэлектронике.

Наклонное напыление было использовано для получения плёнок с наведённой анизотропией в плоскости плёнки, чтобы оценить возможность получения частоты естественного ферромагнитного резонанса $f_{\Phi MP}$ (и высоких магнитно-мягких свойств) в ГГц интервале частот магнитных полей.

Вакуумный отжиг образцов, полученных наклонным напылением, проводили при температурах 400°C и 500°C в течение 1 часа, вакуум (1-3)·10⁻⁶ мм.рт.ст. Скорость нагрева 2°C/мин, скорость охлаждения не более 10°C/мин.

Химический состав плёнок в исходном состоянии и после отжигов определён методом рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200 с EDAX-приставкой.

Фазовый состав, структура и макронапряжения в плёнках исследованы методом рентгенодифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-3 с излучением $\text{CuK}\alpha$. Для качественного фазового анализа использовали программу PHAN. Количественный фазовый анализ, расчёты размеров зерна $2R_c$ и микродеформации ε осуществляли с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда в программе PHAN%. Для расчётов периода кристаллической решётки a была использована программа OUTSET.

Магнитные свойства плёнок измерены на вибрационном магнитометре в полях до 10 кЭ. Магнитная структура плёнок исследована методами магнитно-силовой микроскопии и корреляционной магнитометрии.

Глава 3. Химический состав и фазово-структурное состояние исследованных плёнок. Методом прямого реактивного магнетронного напыления на подложках из покровного стекла получены плёнки химических составов Fe, $\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$, $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ и $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$. Методом наклонного реактивного магнетронного напыления на подложках из плавленого кварца SiO_2 и на трёхслойных подложках $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (углы падения ионного потока к плоскости подложек 0° , 10° , 20° , 30°) получены плёнки химического состава $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$. Химический состав плёнок, полученных наклонным напылением, после вакуумных отжигов при 400 и 500°C не изменился.

Обнаружено влияние угла наклонного напыления на фазово-структурное состояние плёнок в исходном и отожженном состояниях (таблица 1). Установлено, что тип подложки определяет фазовый состав плёнок:

- на аморфной подложке SiO_2 и подложке из покровного стекла формируется пересыщенный ОЦК твердый раствор N и Zr в α -Fe (таблица 1) или пересыщенный ОЦК твердый раствор N и/или Zr в α -Fe и неферромагнитный нитрид Fe_2N (таблица 2);

- на комбинированной подложке $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ в плёнках $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$ формируется пересыщенный ОЦК твердый раствор N и Zr в α -Fe и неферромагнитная нитридная ГЦК фаза на основе ZrN.

Для пересыщенного твёрдого раствора N и Zr в ОЦК фазе на основе α -Fe (таблица 2) установлена применимость правила Вегарда для периода решётки α -Fe: $a_{bcc-Fe}(N, Zr) = 2,82405 + 0,00622 \cdot N + 0,00664 \cdot Zr$, где N и Zr – концентрации N и Zr, выраженные в ат. %.

Отжиги при 400 и 500°C уменьшают пересыщение твердого раствора в α -Fe, о чём свидетельствует уменьшение периода кристаллической решётки, и не влияют на фазовый состав плёнок. Структура плёнок $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$, отожжённых при 400 и 500°C, характеризуется высокой термической стабильностью, о чём свидетельствует незначительный рост зерна ОЦК фазы на основе α -Fe в процессе отжигов.

Во всех исследованных плёнках $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$ в исходном состоянии, вне зависимости от типа подложки, при увеличении угла напыления наблюдается уменьшение периодов решёток α -Fe и ZrN, при этом значения периодов остаются

выше табличных, что может являться косвенным подтверждением направленного упорядочения твёрдого раствора, вызванного наклонным напылением [3]. Как показано на плёнках, полученных на подложке из SiO₂, отжига при 400 и 500°C приводят к уменьшению периода решётки α-Fe, который остаётся выше табличного, при этом влияние угла напыления на величину периода решётки не наблюдается, что свидетельствует о разрушении направленного упорядочения твёрдого раствора диффузионными процессами.

Таблица 1 – Результаты анализа дифрактограмм плёнок Fe₇₇Zr₇N₁₆, полученных наклонным напылением

Термообработка	Угол напыления, °	Фазовый состав / об.%	<i>a</i> , Å	2 <i>R_c</i> , нм	ε, %
Плёнки в исходном состоянии после напыления (подложка SiO ₂)	0	α-Fe / 100	2,942±0,004	2,3	0,1
	10		2,935±0,003	3	0,1
	20		2,930±0,003	2,1	0,1
	30		2,921±0,001	4	0,1
Отжиг 400°C, 1 час (подложка SiO ₂)	0	α-Fe / 67	2,887±0,001	5,2	0,01
		FeZr ₂ / 21	12,42	5,5	0,01
		Fe ₄ N / 12	3,755±0,007	9,1	0,1
	10	α-Fe / 100	2,895±0,001	3	0,1
			2,902±0,001	2,1	0,1
30	2,896±0,001	4	0,1		
Отжиг 500°C, 1 час (подложка SiO ₂)	10	α-Fe / 100	2,885±0,003	5,2	0,115
	20		2,878±0,001	7,1	0,436
Плёнки в исходном состоянии после напыления (подложка Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄)	0	α-Fe / 77	2,942±0,002	2,3	0,1
		ZrN / 23	4,730±0,020	2,4	0,1
	10	α-Fe / 77	2,925±0,001	3,2	0,1
		ZrN / 23	4,697±0,009	2,2	0,1
	20	α-Fe / 88	2,930±0,002	2,5	0,1
		ZrN / 12	4,699±0,001	14,4	0,04
30	α-Fe / 68	2,925±0,001	3,3	0,1	
	ZrN / 32	4,688±0,003	5,6	0,115	
Отжиг 500°C, 1 час (Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄)	20	α-Fe / 100	2,864±0,001	23,2	0,018
	30		2,885±0,001	11	0,771

Таблица 2 – Структура и макронапряжения σ в плёнках, полученных прямым напылением

Хим. состав	Фазовый состав / об.%	<i>a</i> , Å	2 <i>R_c</i> , нм	ε, %	σ, МПа
Fe	α-Fe / 100	2,824±0,003	39±11	0,56±0,04	1466
Fe ₉₀ N ₁₀	α-Fe(N) / 95	2,873±0,003	14,6	0,53±0,09	-2717
	Fe ₂ N / 5	a=2,759; c=4,429	78,2	0,07±0,02	
Fe ₉₅ Zr ₅	α-Fe(Zr) / 100	2,857±0,008	34±3	0,23±0,02	-2076
Fe ₈₅ Zr ₅ N ₁₀	α-Fe(N,Zr) / 93	2,899±0,007	11±1	0,24±0,09	-530
	Fe ₂ N / 7	a=2,738; c=4,560	35,4	1,05±0,04	

Полученные результаты о фазовом составе плёнок (ОЦК фаза на основе α-Fe с небольшим количеством неферромагнитных фаз) и размере зерна ферромагнитной фазы (менее 10 нм) позволяют предполагать, что плёнки должны характеризоваться достаточно высокой намагниченностью насыщения и, согласно МСМА, низкими значениями коэрцитивной силы.

Глава 4. Статические магнитные свойства и эффективные параметры стохастической магнитной структуры исследованных плёнок. 4.1 Статические магнитные свойства, оцененные по петле гистерезиса. Индукция насыщения *B_s*, коэрцитивная сила *H_c* и относительная

остаточная индукция B_r/B_s плёнок системы Fe-Zr-N в исходном состоянии (прямое напыление) приведены в таблице 3. Индукция насыщения B_s плёнки Fe близка к величине для чистого металла, равной 2,15 Тл. Легирование плёнок Fe цирконием и азотом значительно снижает их индукцию насыщения.

Таблица 3 – Статические магнитные свойства исследованных плёнок в исходном состоянии

Химический состав	B_s , Тл	H_c , Э	B_r/B_s
Fe	2,12±0,01	13±2	0,75±0,04
Fe ₉₀ N ₁₀	1,67±0,03	90±5	0,75±0,01
Fe ₉₅ Zr ₅	2,01±0,01	45±5	0,34±0,03
Fe ₈₅ Zr ₅ N ₁₀	1,65±0,01	40±5	0,37±0,03

Статические магнитные свойства плёнок Fe₇₇Zr₇N₁₆, измеренные в плоскости плёнки в двух перпендикулярных направлениях параллельно её сторонам (ось 1 и ось 2), приведены в таблице 4. После отжига при 400°C в течение 1 часа плёнки Fe₇₇Zr₇N₁₆ имеют оптимальную форму петель гистерезиса (магнитная индукция, близкая к насыщению, достигается во внешних магнитных полях близких к коэрцитивной силе). Коэрцитивная сила плёнок Fe₇₇Zr₇N₁₆ в результате отжига снижается от единиц эрстед до десятых долей эрстед. Уменьшение коэрцитивной силы после отжигов, притом, что размер зерна практически не меняется (таблица 1) отражает изменения магнитной структуры, что описано в подразделе 7.2.

Известно, что частота $f_{ФМР}$ определяется полем наведённой анизотропии H_k и намагниченностью насыщения M_s : $f_{ФМР} = \gamma(4\pi M_s H_k)^{1/2}$ ($\gamma = 2,8$ МГц/Э - гиромагнитное отношение). Для полученных величин $H_k \approx 40$ Э (угол напыления 30°) и M_s до 1400 Гс (таблица 4) даёт $f_{ФМР}$ до 2,37 ГГц.

Таблица 4 – Влияние типа подложки и отжига на статические магнитные свойства плёнок Fe₇₇Zr₇N₁₆

Термо-обработка	Угол напыления, °	Подложка	H_c , Э		B_r/B_s		B_s , Тл
			Ось 1	Ось 2	Ось 1	Ось 2	
исходное состояние	0	SiO ₂	6,5	7	0,34	0,36	-
	0	Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄	8,5	9	0,45	0,38	1,76
	10		19,5	19	0,27	0,28	1,32
	20	SiO ₂	12	12	0,34	0,32	1,79
	30		13,5	13,5	0,24	0,23	-
	30	Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄	16	10,5	0,15	0,24	1,41
отжиг 400°C, 1 часа	0	SiO ₂	3	9	0,36	0,58	0,57
	10		1,5	10	0,48	0,5	0,85
	20		1,7	1,5	0,41	0,2	1,17
	30		0,2	1,5	0,52	0,22	0,88
отжиг 500°C, 1 часа	10	SiO ₂	2	5,5	0,09	0,13	1,32
	20		0,7	0,8	0,05	0,08	1,12
	20	Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄	0,6	0,2	0,1	0,04	0,89
	30		0,5	0,1	0,13	0,03	1,17

4.2 Зависимость индукции насыщения ОЦК фазы на основе α -Fe от содержания азота в твёрдом растворе α -Fe(N). Установлена зависимость индукции насыщения $B_s^{\alpha\text{-Fe(N)}}$ α -Fe в исследованных плёнках на основе Fe (с содержанием ~9 ат.% Zr и 0...16 ат.% N) от содержания азота в твёрдом

растворе $\alpha\text{-Fe(N)}$. Из рисунка 1 видно, что в плёнках с содержанием азота более ~ 9 ат.% ($N/Zr > 1$) азот, не связанный в нитрид ZrN , образует пересыщенный твёрдый раствор внедрения $\alpha\text{-Fe(N)}$, что выражается в линейном уменьшении индукции насыщения $\alpha\text{-Fe(N)}$. Пунктирная линия на рисунке 1: $B_s^{\alpha\text{-Fe(N)}} \text{ (Тл)} = 2,15 - 0,17 \cdot N$, где N – концентрация N , выраженная в ат.%. Отметим, что такая ситуация возможна только в тех плёнках, в которых весь Zr связан в нитрид ZrN и не образует пересыщенный твёрдый раствор замещения $\alpha\text{-Fe(Zr)}$, наблюдаемый по индукции насыщения на рисунке 1 в области $N/Zr < 1$.

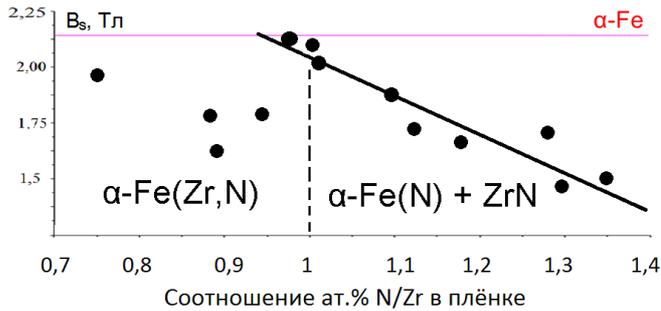


Рисунок 1 – Зависимость B_s фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ от соотношения N/Zr в плёнке

4.3 Исследование магнитной структуры плёнок методом магнитно-силовой микроскопии. Прямые наблюдения магнитной структуры плёнки $\text{Fe}_{78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{12}$ (отжиг 400°C , 1 час) выполнены методом магнитно-силовой микроскопии (рисунок 2) на атомно-силовом микроскопе NT-MDT Smena. На рисунке видны неоднородности контраста, период которых равен размеру стохастического домена $2R_L$ в наноразмерных ферромагнетиках.

Для оценки величины R_L , из-за существования анизотропии контраста на изображении, рассчитывали функции автокорреляций в двух направлениях (по оси ox и по оси oy , рисунок 2). Для расчёта использовали стандартное уравнение

$$C(r) = \langle (z(r') - \langle z \rangle)(z(r' + r) - \langle z \rangle) \rangle, \quad (1)$$

где $C(r)$ – коэффициент автокорреляции, z – амплитуда исследуемого параметра (интенсивность изображения), r' и $r' + r$ – координаты двух точек, находящихся на расстоянии r , для которых рассчитывается коэффициент автокорреляции.

Полученные экспериментальные значения коэффициента автокорреляции $C(r)$, усреднённые по всем линиям для каждого направления (ox и oy), представлены на рисунках 3 и 4.

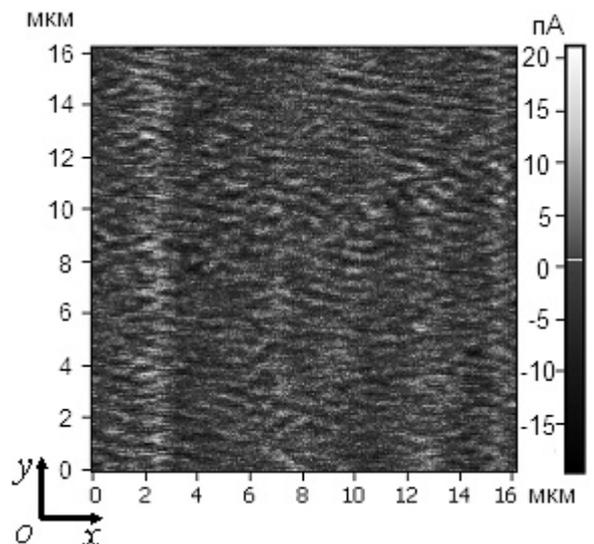


Рисунок 2 – Распределение магнитного поля на поверхности плёнки $\text{Fe}_{78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{12}$ (изображение получено в магнитно-силовом микроскопе)

Из полученных уравнений $C(r) = \exp(-r/R_L)$ и $C(r) = (1+r/R_L)^{-3/2} \cos(r/R_L)$ определили величины R_L для направлений ox и oy . Получены величины

$R_L^{ox} = 170 \pm 9$ нм и $R_L^{oy} = 90 \pm 5$ нм, которые находятся в хорошем количественном согласии со значением $R_L = 130 \pm 40$ нм, полученным методом корреляционной магнитометрии на том же образце.

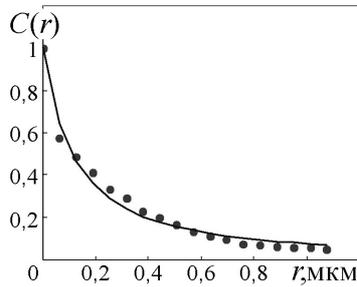


Рисунок 3 – Зависимость $C(r)$ в направлении ox (рисунок 2)

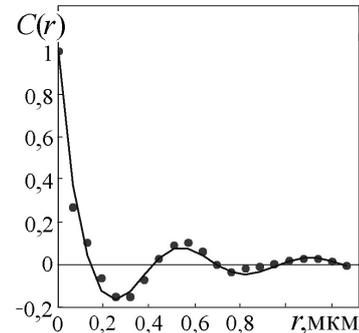


Рисунок 4 – Зависимость $C(r)$ в направлении oy (рисунок 2)

4.4 Исследование магнитной структуры методом корреляционной магнитометрии.

Информацию об эффективных параметрах магнитной структуры содержит в себе полевая зависимость дисперсии намагниченности $d_m = 1 - M(H)/M_s$ в области приближения намагниченности к насыщению [4]. Во всех изученных образцах в соответствии с теорией

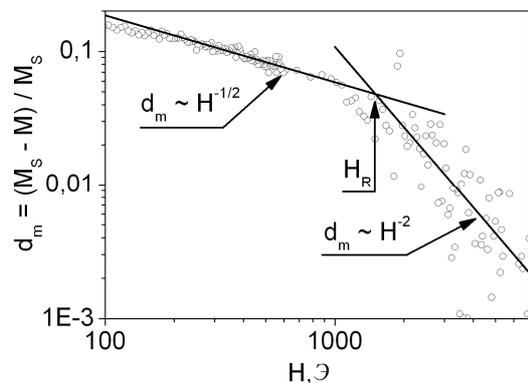


Рисунок 5 – Зависимость дисперсии намагниченности d_m в плёнке $Fe_{90}N_{10}$ от приложенного магнитного поля H

корреляционной магнитометрии дисперсия намагниченности d_m , построенная в двойном логарифмическом масштабе, в сильных полях описывается двумя степенными функциями, пересекающимися в поле H_R . Пример обработки кривой намагничивания $M(H)$ по методу корреляционной магнитометрии приведён на рисунке 5. Непосредственно из кривой намагничивания можно определить две величины: $D^{1/2}H_a$ и H_R и, предполагая одноосную симметрию случайно направленной локальной анизотропии ($D = 1/15$), можно оценить эффективную локальную магнитную анизотропию $K_{eff} = H_a M_s / 2$ (таблица 5). В соответствии с теорией корреляционной магнитометрии по экспериментально полученным величинам $D^{1/2}H_a$ и H_R можно оценить вклад локального поля анизотропии в среднеквадратичную флуктуацию поля анизотропии стохастического домена $D^{1/2}\langle H_a \rangle$ по формуле $D^{1/2}\langle H_a \rangle = (D^{1/2}H_a)^4 / H_R^3$ и относительный радиус стохастического домена R_L/R_c (таблица 5).

Таблица 5 – Параметры магнитной структуры в исследованных плёнках

Хим. состав	$K_{eff}, 10^5$ эрг/см ³	$H_R, Э$	$\langle H_a \rangle, Э$	$D^{1/2}\langle H_a \rangle, Э$	$H_c, Э$	B_r/B_s	R_L/R_c	$R_L, нм$
Fe	10,1±3,4	1700±700	7,27±0,89	1,88±0,23	13±2	0,75	29,74	580±160
Fe ₉₀ N ₁₀	12±2,9	1500±400	54±5	14±1,3	90±5	0,75	10,67	80±10
Fe ₉₅ Zr ₅	6,4±0,8	280±40	320±100	83±26	45±5	0,34	1,82	31±6
Fe ₈₅ Zr ₅ N ₁₀	10,5±0,7	800±50	220±36	57±9	40±5	0,37	3,64	20±2

Глава 5. Магнитострикция исследованных плёнок. Магнитострикция создаёт магнитоупругую анизотропию, определяющую в значительной степени величину коэрцитивной силы (главы 6 и 7). Магнитострикция плёнок измерена разработанным автором консольным методом на атомно-силовом микроскопе NT-MDT Smena, в рабочую часть которого для намагничивания плёнки было установлено специально сконструированное приспособление, в котором плёнка на подложке закреплена в виде консоли (рисунок 6). Экспериментальная методика основана на следующем. В процессе намагничивания в ферромагнитной плёнке расположенной на неферромагнитной подложке под действием магнитострикции возникают упругие напряжения, которые растягивают или сжимают плёнку (в зависимости от знака магнитострикции). Поскольку в подложке при этом не возникают напряжения такой же природы, то деформация реализуется в виде изгиба системы «плёнка-подложка». Изгиб подложки R при включении магнитного поля приводит к изменению высоты рельефа на топографическом изображении поверхности плёнки. В процессе сканирования поверхности плёнки периодически включали и выключали магнитное поле, при этом на изображении поверхности наблюдалось изменение высоты рельефа, соответствующее деформации плёнки (рисунок 7). Изгиб свободного конца подложки, вызванный изменением состояния намагничённости плёнки, связан с магнитострикцией λ в направлении магнитного поля.

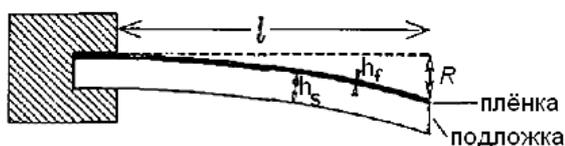


Рисунок 6 – Геометрия плёнки на подложке, закреплённой в виде консоли в атомно-силовом микроскопе

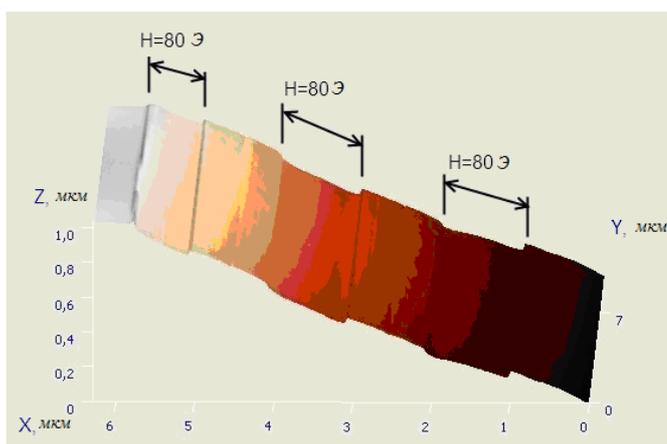


Рисунок 7 – Изображение топографии поверхности плёнки $Fe_{95}Zr_5$ в атомно-силовом микроскопе. Магнитное поле напряжённостью 80 Э прикладывается в процессе сканирования в интервалах, отмеченных стрелками. Смещение рельефа по оси Z при включении поля (отметки 1, 3 и 5 мкм по оси X) происходило в отрицательном направлении, а при выключении поля (отметки 2, 4 и 6 мкм по оси X) – в положительном, что соответствует положительной деформации плёнки.

Экспериментально полученные зависимости величины магнитострикции от приложенного магнитного поля величиной до 80 Э (рисунок 8) были проэкстраполированы до поля $H = \infty$ ($H^N = 0$), что позволило впервые, используя метод корреляционной магнитометрии, определить магнитострикцию насыщения λ_s плёнок (рисунок 9, таблица б). Как видно, наибольшей магнитострикцией обладает нелегированная плёнка Fe. Легирование Zr в количестве 5 ат.% значительно снижает магнитострикцию плёнки Fe. Легирование азотом в количестве 10 ат.%

приводит к изменению знака магнитострикции нанокристаллической плёнки на основе Fe от плюса к минусу и уменьшению её величины по модулю. При легировании Fe совместно цирконием и азотом в количествах 5 и 10 ат.%, соответственно, магнитострикция плёнки уменьшается, однако оказывается больше, чем у плёнки Fe₉₅Zr₅, но остаётся намного меньше, чем у плёнки Fe.

Таблица 6 – Величина магнитострикции насыщения λ_s исследованных плёнок

Химический состав	Fe	Fe ₉₀ N ₁₀	Fe ₉₅ Zr ₅	Fe ₈₅ Zr ₅ N ₁₀
$\lambda_s, 10^{-6}$	17±3	-8±2	7,5±0,5	21±2

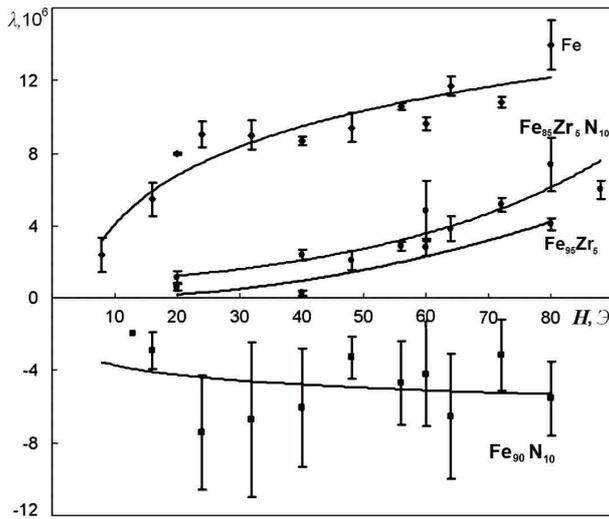


Рисунок 8 – Кривые магнитострикции $\lambda(H)$ плёнок Fe, Fe₉₅Zr₅, Fe₉₀N₁₀ и Fe₈₅Zr₅N₁₀

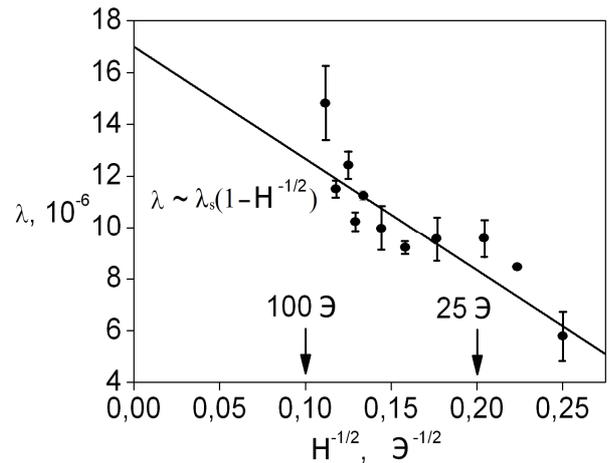


Рисунок 9 – Приближение магнитострикции к насыщению в плёнке Fe

Глава 6. Компоненты, составляющие локальную магнитную анизотропию исследованных плёнок. Экспериментально полученные величины эффективной локальной магнитной анизотропии K_{eff} (таблица 5) значительно превышают величину МКА K_1 монокристалла Fe (приблизительно $4,8 \cdot 10^5$ эрг/см³ [5]), что, по всей видимости, связано с дополнительными вкладами магнитоупругой K_{me} , а в двухфазных плёнках, содержащих частицы нитридной фазы – ещё и поверхностной $K_{a,s}$ и магнитостатической K_{ms} энергий. Вклады локальных энергий магнитоупругой K_{me} , поверхностной $K_{a,s}$ и магнитостатической K_{ms} природы оценены следующим образом.

$K_{me} = (3/2) \varepsilon \lambda_s E_f / (1 + \nu_f)$, где ε – микродеформация в ферромагнитной фазе (таблица 2); E_f – модуль Юнга плёнки (принятый равным $1,42 \cdot 10^{12}$ эрг/см³) и ν_f – коэффициент Пуассона (принят равным 0,3).

На границах зёрен неферромагнитной фазы Fe₂N с ферромагнитной матрицей должны возникать магнитостатические заряды [6], вызывающие $K_{ms} = (3/2) M_s^2 V_{Fe2N}^{2/3}$, где V_{Fe2N} – объёмная доля фазы Fe₂N (таблица 2).

Границы зёрен Fe₂N с зёрнами α -Fe являются областью с нарушенной симметрией в расположении атомов на поверхности ферромагнитного зерна α -Fe. Поверхностная магнитная анизотропия [7] K_s в исследованных плёнках оценена как

$$K_s = 3a \lambda_s E_f / [(1 + \nu_f)(8 \times 2^{1/2})], \quad (2)$$

где a – период решётки α -Fe (таблица 2).

$$K_{a,s} = 6 K_s V_{Fe_2N} / (2R_{Fe_2N}), \quad (3)$$

где $2R_{Fe_2N}$ – размер зерна фазы Fe_2N (таблица 2). Полученные значения K_{me} , K_{ms} и $K_{a,s}$ приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Вклады в K_{eff} в исследованных плёнках

10^5 эрг/см ³	Fe	Fe ₉₀ N ₁₀	Fe ₉₅ Zr ₅	Fe ₈₅ Zr ₅ N ₁₀
K_{eff}	10,1±3,4	12±2,9	6,4±0,8	10,5±0,7
K_{me}	1,6±0,3	0,7±0,2	0,28±0,03	0,83±0,32
K_{ms}	неприменимо	3,5±0,5	неприменимо	4,2±0,4
$K_{a,s}$	неприменимо	0,13±0,04	неприменимо	0,67±0,08
K_1	4,8 (МКА ОЦК Fe [5])			

Таким образом, видно, что высокие значения K_{eff} в исследованных плёнках (таблица 5) после вычитания из них вкладов K_{me} , $K_{a,s}$ и K_{ms} становятся близки (в пределах погрешностей K_{eff}) к величине МКА ОЦК Fe $\sim 4,8 \cdot 10^5$ эрг/см³ [5].

Глава 7. Компоненты стохастической магнитной структуры исследованных плёнок. 7.1 Макроскопическая магнитоупругая анизотропия. Допуская, что в условиях подавления обменным взаимодействием локальной анизотропии основной вклад в величину коэрцитивной силы вносит магнитоупругая анизотропия, можно оценить коэрцитивную силу плёнок $\sigma H_c = (3/2) \lambda_s \sigma / M_s$. Полученные для плёнок Fe, Fe₉₀N₁₀, Fe₉₅Zr₅ и Fe₈₅Zr₅N₁₀ величины σH_c (таблица 8) значительно превышают H_c , измеренную по петлям гистерезиса (таблица 3 и рисунок 10). Это косвенно указывает на то, что в исследованных плёнках H_c , в основном, определяется свойствами стохастических доменов (Глава 4). Известно [8], что при двухмодальном распределении магнитной анизотропии в ферромагнитной фазе, на дифференциальной восприимчивости dM/dH материала наблюдаются два максимума. Кривые dM/dH исследованных плёнок хорошо описываются суммой двух функций Лоренца с максимумами при H_c и σH_c (рисунок 11). Объёмные доли V_1 и V_2 каждой из магнитных анизотропий (H_c и σH_c , соответственно), оцененные по относительным площадям под лоренцианами, приведены в таблице 8.

Достаточно хорошее совпадение оценок σH_c (таблица 8) с положением второго максимума dM/dH (рисунок 11) косвенно подтверждает магнитоупругую природу магнитной анизотропии V_2 . Такая форма кривых dM/dH характерна для большинства исследованных в работе плёнок. Наблюдаемые формы петель гистерезиса (рисунок 10), и, в частности, величины относительной остаточной индукции B_r/B_s (таблица 3), можно объяснить тем, что в образцах Fe и Fe₉₀N₁₀ магнитострикция λ_s и макронапряжения σ имеют одинаковый знак, что увеличивает прямоугльность петель гистерезиса; а в образцах Fe₉₅Zr₅ и Fe₈₅Zr₅N₁₀

магнитострикция λ_s и макронапряжения σ имеют противоположные знаки, что вызывает значительную перпендикулярную анизотропию (наличие второй магнитной анизотропии V_2).

Таблица 8 – Компоненты макроскопической магнитной анизотропии в исследованных плёнках

Хим. состав	H_c , Э	σH_c , Э	V_1 , %	V_2 , %	B_r/B_s
Fe	13±2	220	87	13	0,75
Fe ₉₀ N ₁₀	90±5	245	92	8	0,75
Fe ₉₅ Zr ₅	45±5	146	66	34	0,34
Fe ₈₅ Zr ₅ N ₁₀	40±5	127	65	35	0,37

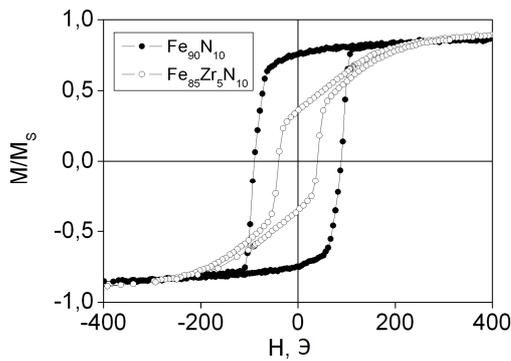


Рисунок 10 – Петли гистерезиса плёнок Fe₉₀N₁₀ и Fe₈₅Zr₅N₁₀

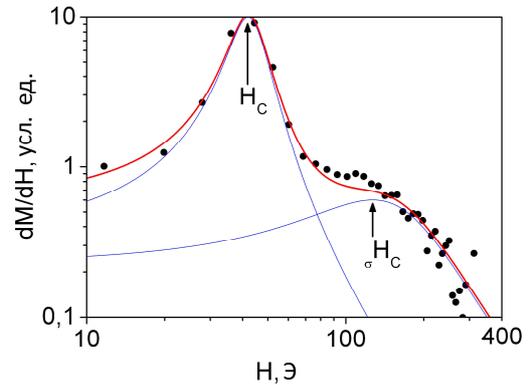


Рисунок 11 – Кривая дифференциальной восприимчивости dM/dH плёнки Fe₈₅Zr₅N₁₀

7.2 Две моды коэрцитивной силы. В предыдущем подразделе рассмотрена двухмодальная коэрцитивная сила, в которой одна мода обнаружена методом корреляционной магнитометрии, а вторая – из кривых дифференциальной восприимчивости. В данном подразделе на примере плёнок, полученных наклонным напылением, химический состав и фазово-структурное состояние которых рассмотрены в Главе 3, рассмотрены параметры магнитной структуры с двухмодальной коэрцитивной силой, выявленной методом корреляционной магнитометрии.

На рисунке 12 представлены петли гистерезиса плёнок Fe₇₇Zr₇N₁₆ в зависимости от температуры отжига. Наличие протяжённого возрастающего участка петли гистерезиса в полях выше коэрцитивной силы, наблюдаемого для неотожжённых плёнок (рисунок 12а), свидетельствует о присутствии в плёнках перпендикулярной анизотропии. Отжиги при 400 и 500°C привели к уменьшению коэрцитивной силы H_{c1} (относительно исходного состояния) тем в большей степени, чем больше угол наклона при напылении (рисунок 12б). При этом, отжиг при 500°C приводит к формированию в плёнках дополнительной магнитной анизотропии со значительно большей, чем H_{c1} , коэрцитивной силой H_{c2} (о чём свидетельствует расширение петли, рисунок 12в).

Петли гистерезиса исследованных плёнок Fe₇₇Zr₇N₁₆ были описаны суммой двух функций Ланжевена

$$M(H) = M_{s1}(cth(P_1(H \pm H_{c1})) - (P_1(H \pm H_{c1}))^{-1}) + M_{s2}(cth(P_2(H \pm H_{c2})) - (P_2(H \pm H_{c2}))^{-1}) + \chi H, \quad (4)$$

что позволило определить коэрцитивные силы каждой из магнитных анизотропий (H_{c1} и H_{c2}) и их объёмные доли M_{s1} и M_{s2} (рисунок 12в). При этом использовали подгоночные параметры P_1 , P_2 и χ .

Для количественной оценки параметров локальной и макроскопической магнитной структуры кривые намагничивания в сильных полях были описаны уравнением

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{1}{2} \frac{(D^{1/2} H_a)^2}{H^{1/2} H_R^{3/2} + H^2} \right). \quad (5)$$

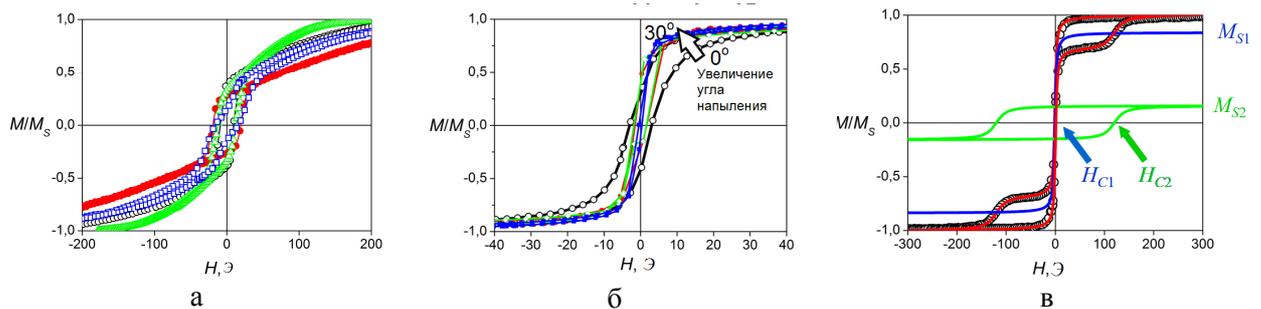


Рисунок 12 – Изменение формы петли гистерезиса плёнок $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$, расположенных на разных подложках, в зависимости от температуры отжига: а - плёнки на подложках $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, без отжига; б – плёнки на подложках SiO_2 , отжиг 400°C ; в – плёнки на подложках $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, отжиг 500°C

Из этого уравнения измерены среднеквадратичная флуктуация локального поля анизотропии $D^{1/2}H_a$ и обменное поле H_R , по которым была определена среднеквадратичная флуктуация поля анизотропии стохастического домена $D^{1/2}\langle H_a \rangle_1$:

$$D^{1/2}\langle H_a \rangle_1 = \frac{(D^{1/2} H_a)^4}{H_R^3}, \quad (6)$$

действующая на масштабе стохастического магнитного домена размером $2R_{L1} = 2R_c(H_R/D^{1/2}H_a)^2$.

Зависимость дисперсии намагниченности $d_m = 1 - M/M_s$ от внешнего поля H , построенная в двойном логарифмическом масштабе (рисунок 5), описывается асимптотами $d_m \sim H^{1/2}$ и $d_m \sim H^2$, а также участком в области низких значений приложенных полей, описываемым зависимостью $d_m = (D^{1/2}\langle H_a \rangle_2/H)^2$. Из этого участка определена вторая среднеквадратичная флуктуация поля анизотропии стохастического домена $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$. Поля анизотропии $D^{1/2}\langle H_a \rangle_1$ и $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$ различаются на один-два порядка.

В случае, когда коэрцитивная сила определяется только обменным взаимодействием между зёрнами, она описывается как $H_c \sim K_{\text{eff}}^4(2R_c)^6/(M_s A^3)$. Для удобства экспериментальной проверки это соотношение можно преобразовать к виду $H_c/D^{1/2}H_a = (R_c/\delta)^6$, где $\delta = (A/K)^{1/2}$, $K = H_a M_s/2$, $R_c/\delta = (R_L/R_c)^{-1/4}$. Для исследованных плёнок $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$ корреляция между величинами $H_c/D^{1/2}H_a$ и R_c/δ приведена на рисунке 13 (сплошная линия –

равенство $H_c/D^{1/2}H_a = (R_c/\delta)^6$, тождественное $H_c = D^{1/2}\langle H_a \rangle$. Это свидетельствует о том, что поле $D^{1/2}\langle H_a \rangle_1$ внутри области $2R_{L1}$ равно величине H_{c1} (рисунок 14). Коэрцитивная сила H_{c2} (рисунок 13) равна полю $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$ (получено методом корреляционной магнитометрии). Для плёнок в состоянии без отжига поле $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$ равно полю перпендикулярной анизотропии (рисунок 11а), источником которой может быть колонный рост плёнок или отрицательная магнитоупругая анизотропия от внутренних макронапряжений. Отожжённые плёнки имеют коэрцитивную силу H_{c2} от магнитной анизотропии, лежащей в плоскости плёнки. Как видно из рисунков 13 и 14, обе моды коэрцитивной силы подчиняются МСМА и степенному закону $H_c \sim (2R_c)^6$.

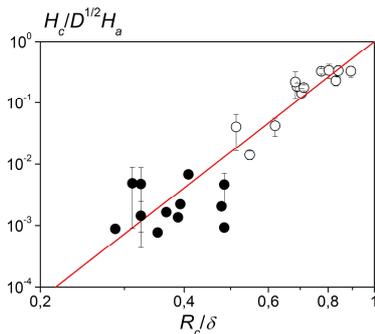


Рисунок 13 – Корреляция $H_c/D^{1/2}H_a$ и R_c/δ в плёнках $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$: ● – $H_{c1}/D^{1/2}H_a \sim R_c/\delta_1$; ○ – $H_{c2}/D^{1/2}H_a \sim R_c/\delta_2$; сплошная линия – равенство $H_c/D^{1/2}H_a = (R_c/\delta)^6$

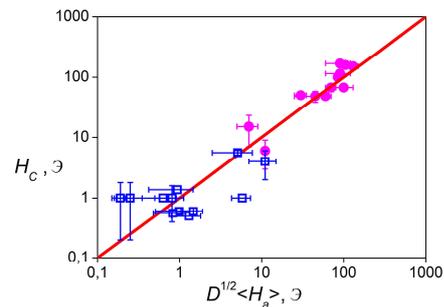


Рисунок 14 – Корреляция двух полей анизотропии ($D^{1/2}\langle H_a \rangle_1$ и $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$) и двух коэрцитивных сил (H_{c1} и H_{c2}) в исследованных плёнках $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$: □ – $H_{c1} \sim D^{1/2}\langle H_a \rangle_1$; ● – $H_{c2} \sim D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$; сплошная линия – равенство $H_c = D^{1/2}\langle H_a \rangle$

7.3 Статические магнитные свойства и фазово-структурное состояние исследованных плёнок Fe-Zr-N. На основе полученных данных о фазовом составе, структуре и магнитной структуре исследованных в работе плёнок можно дать следующие качественные рекомендации по оптимизации фазового состава и структуры для получения наивысших статических магнитно-мягких свойств (высокая индукция насыщения и минимальная коэрцитивная сила).

Индукция насыщения. Наличие неферромагнитных фаз (уменьшение объёмной доли ферромагнитной фазы в материале, таблицы 3 и 4), твёрдый раствор неферромагнитных элементов в ферромагнитной фазе (рисунок 1), увеличение объёмной доли границ зёрен при уменьшении размера зерна и аморфизация (ослабление обменного взаимодействия) – всё это снижает индукцию насыщения сплава.

Коэрцитивная сила. Микродеформация кристаллической решётки в зерне ферромагнитной фазы, включения неферромагнитных фаз и фаз с намагниченностью меньше матричной фазы (таблица 7), случайно ориентированные макронапряжения (таблица 8) приводят к увеличению энергии магнитной анизотропии и, как следствие, к увеличению коэрцитивной силы. К значительному снижению коэрцитивной силы приводит структура с размером зерна на много меньше длины обменного взаимодействия (рисунок 13).

На основе полученных данных о магнитной структуре исследованных в работе плёнок была дана количественная оценка влияния размера зерна ($2R_c$, таблицы 1 и 2), поля локальной магнитной анизотропии ($D^{1/2}H_a$, таблица 5 и рисунок 13) и намагниченности насыщения (B_s , таблицы 3 и 4) на величину коэрцитивной силы (H_c , таблицы 3 и 4). В этой связи для 18 состояний исследованных плёнок был проведён регрессионный анализ зависимости $H_c = f(2R_c, D^{1/2}H_a, M_s)$ с использованием нормализованных величин параметров $2R_c$, $D^{1/2}H_a$, M_s . В результате был получен полином $H_c = 68 + 215(2R_c) - 291(D^{1/2}H_a) - 154M_s - 63(2R_c)(D^{1/2}H_a) + 264(2R_c)M_s + 277(D^{1/2}H_a)M_s - 443(2R_c)^2 + 93(D^{1/2}H_a)^2 + 76M_s^2$. Затем был рассчитан вклад P_n каждого из слагаемых этого полинома, $P_n = 100(b_n^2/\Sigma b_n^2)$, $n \neq 0$ (b_n – коэффициенты полинома). P_n отсортированы по убыванию и по ним построена диаграмма (рисунок 15), отражающая количественный вклад каждого параметра в величину коэрцитивной силы (диаграмма Парето). Из рисунка видно, что в соответствии с главным соотношением МСМА $H_c \sim K_{eff}^4(2R_c)^6/(M_s A^3)$, наибольший вклад в H_c даёт размер зерна, затем – локальная магнитная анизотропия, затем – их произведения на намагниченность насыщения; эти четыре слагаемых дают более 80% накопленного вклада (рисунок 15).

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что в нанокристаллических плёнках Fe-Zr-N, в частности на составе $Fe_{77}Zr_7N_{16}$ после отжига при 500°C , можно получить индукцию насыщения более высокую, чем в объёмных промышленных магнитно-мягких сплавах 79НМ и 50Н (пермаллои) и в нанокристаллических магнитно-мягких ленточных сплавах FINEMET (рисунок 16). По коэрцитивной силе исследованные плёнки значительно лучше, чем объёмный промышленный магнитно-мягкий сплав 49К2Ф (пермендюр) и сравнимы с пермаллоями, которые, согласно действующему ГОСТ 10160 на прецизионные сплавы, имеют наименьшую статическую коэрцитивную силу среди всех объёмных магнитно-мягких сплавов. Термическая стабильность структуры исследованных плёнок Fe-Zr-N (по крайней мере, до 500°C) превосходит нанокристаллические магнитно-мягкие ленточные сплавы FINEMET (300°C) [9].

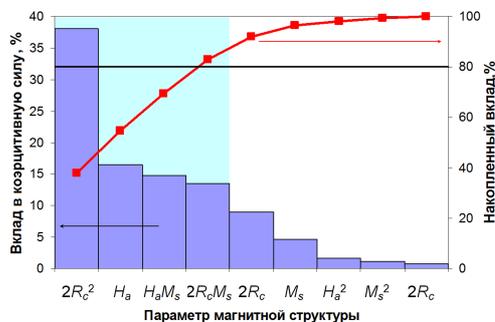


Рисунок 15 – Вклады параметров структуры в величину коэрцитивной силы исследованных плёнок

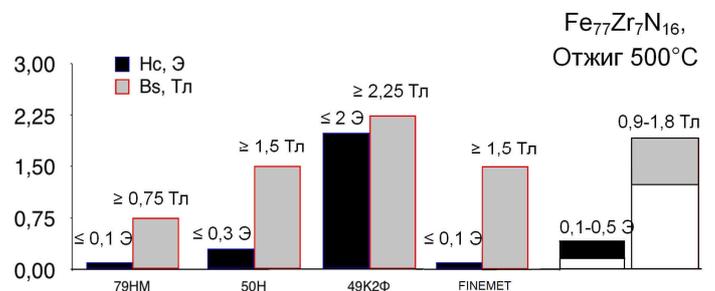


Рисунок 16 – Сравнение величин B_s и H_c исследованных плёнок со свойствами промышленных сплавов 79НМ, 50Н, 49К2Ф (действующий ГОСТ 10160 на прецизионные сплавы) и FINEMET

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами прямого и наклонного магнетронного напыления при различных режимах напыления получены нанокристаллические плёнки на основе Fe (с содержанием 0...12 ат.% Zr и 0...16 ат.% N) и проведены вакуумные отжиги плёнок при температурах 400 и 500°C в течение 1 часа. Фазовый состав плёнок после напыления или отжига в зависимости от химического состава и условий получения и отжига представлен различными сочетаниями нанокристаллических ферромагнитных и неферромагнитных фаз: твёрдый раствор ОЦК α -Fe(Zr,N), Fe₄N, Fe₂N, FeZr₂ и ZrN. Отжиги приводят к уменьшению периода кристаллической решётки этой фазы в связи с обеднением твёрдого раствора легирующими элементами. Плёнки характеризуются значительными, в зависимости от химического состава имеющими значения в интервале от -2717 до +1466 МПа.

2. Исследованные плёнки в зависимости от химического и фазового составов и условий напыления и отжигов имеют индукцию насыщения в интервале 0,57-2,12 Тл и коэрцитивную силу 6,5-90 Э в плёнках до отжигов и 0,3-10 и 0,1-6 Э после отжигов при 400 и 500°C, соответственно. Установлена линейная зависимость индукции насыщения $B_s^{\alpha\text{-Fe(N)}}$ от содержания азота в твёрдом растворе α -Fe(Zr,N): $B_s^{\alpha\text{-Fe(N)}} \text{ (Тл)} = 2.15 - 0,17 \cdot N$, где N – ат.% N.

3. В плёнках, полученных прямым напылением, поле локальной магнитной анизотропии и поле магнитной анизотропии стохастического домена немонотонно увеличиваются при увеличении содержания легирующих элементов (от 700 до 1800 Э и от 7 до 220 Э, соответственно). При этом размеры стохастических доменов, измеренные методами корреляционной магнитометрии и магнитно-силовой микроскопии, уменьшаются (от 580±160 до 20±2 нм).

4. Кривые магнитострикции плёнок на подложках измерены разработанным в настоящей работе консольным методом с использованием атомно-силового микроскопа. Впервые, применив метод корреляционной магнитометрии к кривым магнитострикции, зависимость магнитострикции от магнитного поля была описана соотношением $\lambda \sim \lambda_s(1 - H^{1/2})$, что дало возможность определить магнитострикцию насыщения. Для плёнок Fe, содержащих 0 или 5 ат.% Zr и 0 или 10 ат.% N, значения магнитострикции насыщения λ_s , находятся в диапазоне $(-8...+21) \cdot 10^{-6}$.

5. На основе данных о магнитострикции насыщения, намагниченности насыщения, фазовом составе и структуре на плёнках Fe, содержащих 0 или 5 ат.% Zr и 0 или 10 ат.% N выполнены количественные оценки вкладов в эффективную локальную магнитную анизотропию: магнитокристаллическая ($4,8 \cdot 10^5$ эрг/см³), локальная магнитоупругая ($[0,28-1,6] \cdot 10^5$ эрг/см³ вызвана микродеформацией в зёрнах), локальная магнитостатическая ($[3,5-4,2] \cdot 10^5$ эрг/см³ вызвана неферромагнитными включениями) и локальная поверхностная ($[0,13-0,67] \cdot 10^5$ эрг/см³ вызвана асимметрией формы неферромагнитных зёрен) магнитные анизотропии.

6. Установлено, что коэрцитивная сила H_c во всех исследованных плёнках определяется полем анизотропии стохастического домена. Как

показано на плёнках Fe, содержащих 0 или 5 ат.% Zr и 0 или 10 ат.% N, макронапряжения вызывают магнитоупругую анизотропию, создающую качественно другой, по своей природе, стохастический магнитный домен и, соответственно, вторую моду H_c (величиной 127-245 Э против 13-90 Э основной моды H_c). Вторая мода коэрцитивной силы установлена и оценена по форме петли магнитного гистерезиса и методом корреляционной магнитометрии.

7. Оценены вклады различных параметров структуры (размер зерна $2R_c$, поле локальной магнитной анизотропии $D^{1/2}H_a$ и намагниченность насыщения M_s) в величину коэрцитивной силы. Показано, что исследованные плёнки способны обеспечить комплекс таких свойств, как индукция насыщения B_s 0,9-1,8 Тл и коэрцитивная сила H_c 0,1-0,5 Э, превосходящий комплекс свойств объемных промышленных магнитно-мягких сплавов 79НМ, 50Н и 49К2Ф, а величину B_s и термическую стабильность структуры (до 500°C) – превосходящие таковые у нанокристаллических магнитно-мягких ленточных сплавов типа FINEMET.

ПУБЛИКАЦИИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в зарубежных и российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Шефтель Е.Н., Харин Е.В., Комогорцев С.В. Исследование физической природы магнитомягких свойств нанокристаллических пленок Fe-ZrN // *Металлы*. – 2011. – №5. – с. 105-112.

2. Harin E.V., Sheftel E.N., Krikunov A.I. Atomic force microscopy measurements of magnetostriction of soft-magnetic films // *Solid State Phenomena*. – 2012. – Vol. 190. – p. 179-182.

3. Iskhakov R.S., Komogortsev S.V., Sheftel E.N., Harin E.V., Krikunov A.I., Eremin E.V. Magnetization correlations and random magnetic anisotropy in nanocrystalline films Fe₇₈Zr₁₀N₁₂ // *Solid State Phenomena*. – 2012. – Vol. 190. – p. 486-489.

4. Sheftel E.N., Harin E.V. Components of magnetic anisotropy of soft magnetic nanocrystalline Fe-based films // *Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol. 233-234. – p. 619-622.

5. Харин Е.В., Шефтель Е.Н. Микромагнитная структура магнитомягких нанокристаллических плёнок на основе Fe // *Физика металлов и металловедение*. – 2015. – том 116. – вып. 8. – с. 795-802.

6. Шефтель Е.Н., Теджетов В.А., Харин Е.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Титова А.О. Фазовое состояние, структура и магнитные свойства плёнок Fe – Zr – N, полученных магнетронным распылением нагретой мишени // *Перспективные материалы*. – 2015. - № 12. – с. 54-61.

7. Sheftel E.N., Harin E.V., Tedzhetov V.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A., Perov N.S., Titova A.O. Magnetic structure and magnetic properties of nanocrystalline and amorphous Fe-Zr-N films // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. – 2016. – Vol. 494. – p. 13-19.

8. Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., **Harin E.V.**, Kiryukhantsev-Korneev F.V., Usmanova G.Sh. High-induction nanocrystalline soft magnetic $Fe_xTi_yB_z$ films prepared by magnetron sputtering // *Physica Status Solidi C: Current topics in solid state physics.* – 2016. – P. 1-7. – DOI: 10.1002/pssc.201600107 (в печати).

9. Шефтель Е.Н., **Харин Е.В.**, Теджетов В.А., Усманова Г.Ш., Крикунов А.И. Наведенная магнитная анизотропия в нанокристаллических пленках $FeZrN$, полученных наклонным магнетронным напылением // *Металлы.* – 2016. – №5. – с. 54-60.

Список использованных источников

1. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials // *Acta Materialia.* – 2013. - Vol. 61. - P. 718-734.

2. Sheftel E.N. Soft magnetic nanocrystalline films of alloys of Fe-refractory interstitial phase for application in devices for magnetic recording // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* – 2010. - Vol. 1. - P. 17-24.

3. Zhong X., Phuoc N.N., Liu Y., Ong C.K. Employment of Co underlayer and oblique deposition to obtain high resonance frequency and excellent thermal stability in FeCo thin films // *J. Magn. Magn. Mat.* – 2014. – Vol. 365. – P. 8-13; Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения: Пер. с японского А.И. Леонова по ред. д.ф.-м.н. проф. Р.В. Писарева. – М.: Мир, 1987, с. 62-110.

4. Iskhakov R.S., Komogortsev S.V. Magnetic Microstructure of Amorphous, Nanocrystalline, and Nanophase Ferromagnets // *Physics of Metals and Metallography.* - 2011. - Vol. 112. - P. 666-681.

5. Wei D. *Micromagnetics and Recording Materials.* Springer. - 2012. – 110 p.

6. Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм. М.-Л.: ОГИЗ. - 1948. - 816 с.

7. Chen Ch., Kitakami O., Okamoto S., Shimada Yu. Surface anisotropy in giant magnetic coercivity effect of cubic granular $FeCo/SiO_2$ and $NiCo/SiO_2$ films: A comparison with Néel's theory // *J. Appl. Phys.* - 1999. - Vol. 86. - P. 2161-2165.

8. Kobayashi S., Takahashi H., Kamada Ya. Evaluation of case depth in induction-hardened steels: Magnetic hysteresis measurements and hardness-depth profiling by differential permeability analysis // *J. Magn. Magn. Mat.* - 2013. - Vol. 343. - P. 112-118.

9. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 64. – P. 6044-6046.