

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ (ФАНО РОССИИ)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
им. А.А. БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИМЕТ РАН)

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Шефтель Е.Н.

Москва – 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Современное состояние исследований магнитной структуры нанокристаллических магнитно-мягких сплавов. Литературный обзор.....	13
1.1 Структура аморфных и нанокристаллических ферромагнетиков.....	14
1.2 Магнитная анизотропия.....	19
1.3 Магнитная структура нанокристаллических ферромагнетиков.....	24
1.4 Магнитострикция.....	28
1.5 Методы измерения магнитострикции.....	32
1.6 Выводы из главы 1.....	42
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	43
2.1 Магнетронное напыление исследованных плёнок $Fe_{100-x-y}Zr_xN_y$ .....	43
2.2 Вакуумный отжиг исследованных плёнок.....	47
2.3 Химический состав исследованных плёнок.....	48
2.4 Фазовый состав, структура и макронапряжения в исследованных плёнках.....	51
2.5 Атомно-силовая микроскопия.....	53
2.6 Магнитно-силовая микроскопия.....	54
2.7 Вибрационная магнитометрия.....	55
2.8 Корреляционная магнитометрия.....	58
2.9 Выводы из главы 2.....	61
Глава 3. Химический состав, фазовый состав и структура исследованных плёнок ....	62
3.1 Результаты химического анализа плёнок.....	62
3.2 Результаты рентгенодифракционного анализа плёнок.....	65
3.3 Выводы из главы 3.....	75
Глава 4. Статические магнитные свойства и эффективные параметры стохастической магнитной структуры исследованных плёнок.....	76
4.1 Статические магнитные свойства, оцененные по петле гистерезиса.....	76
4.2 Зависимость намагниченности насыщения ОЦК фазы на основе $\alpha$ -Fe от содержания азота в твёрдом растворе $\alpha$ -Fe(N).....	79
4.3 Исследование магнитной структуры плёнок методом магнитно-силовой микроскопии.....	84
4.4 Исследование магнитной структуры методом корреляционной магнитометрии.....	85
4.5 Выводы из главы 4.....	87

Глава 5. Магнитострикция исследованных плёнок.....	88
5.1 Методика измерения магнитострикции исследованных плёнок.....	89
5.2 Измерение магнитострикции исследованных плёнок.....	93
5.3 Апробация на плёнках Ni нового консольного метода измерения магнитострикции плёнок на подложках с применением АСМ.....	96
5.4 Кривые магнитострикции исследованных плёнок.....	100
5.5 Приближение магнитострикции исследованных плёнок к насыщению.....	101
5.6 Объёмная магнитострикция исследованных плёнок.....	102
5.7 Выводы из главы 5.....	103
Глава 6. Компоненты, составляющие локальную магнитную анизотропию исследованных плёнок.....	104
6.1 Выводы из главы 6.....	106
Глава 7. Компоненты стохастической магнитной структуры исследованных плёнок.....	107
7.1 Макроскопическая магнитоупругая анизотропия.....	107
7.2 Две моды коэрцитивной силы.....	109
7.3 Статические магнитные свойства и фазово-структурное состояние исследованных плёнок Fe-Zr-N.....	116
7.4 Выводы из главы 7. ....	118
Основные выводы из работы.....	119
Публикации по результатам диссертационной работы.....	121
Литература.....	126

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

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, быстроедействие 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 магнитная 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 магнитно-мягких материалов является то, что в них размер ферромагнитного зерна меньше длины ферромагнитного обменного взаимодействия. Это явление описано в модели случайной магнитной анизотропии (МСМА) [1], согласно которой локальная (внутризеренная) эффективная энергия магнитной анизотропии усредняется по объему, охваченному обменным взаимодействием, что приводит к снижению эффективной магнитной анизотропии (в некоторых случаях – на несколько порядков) и, в рамках существующих моделей магнитного гистерезиса, к экстремальному уменьшению коэрцитивной силы.

МСМА и родственные ей теоретические модели [2] рассматривают энергию магнитной анизотропии как эффективную величину, при этом отсутствуют представления о закономерностях влияния комплекса параметров атомного строения (химический состав, фазовый состав, структура, её дефекты и напряжённое состояние) на эффективную магнитную анизотропию в рамках МСМА. Влияние каждого из этих параметров рассмотрено в литературе независимо от других и независимо от МСМА.

Следует отметить, что МСМА зачастую для простоты рассматривает эффективную магнитную анизотропию тождественной магнитокристаллической анизотропии (МКА), что является определённым допущением, т.к. кроме МКА в материале всегда существует магнитоупругая анизотропия (вследствие магнитострикции, микродеформаций и

макронапряжений) и могут существовать другие виды магнитной анизотропии (магнитостатическая, поверхностная, наведённая). 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. Изучение и анализ видов магнитной анизотропии в зависимости от комплекса параметров атомного строения (химический состав, фазовый состав, структура, её дефекты и напряжённое состояние) является важной задачей металловедения, решение которой способствует прогнозированию свойств материалов и разработке новых магнитных материалов с заданными свойствами.

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. Возможности прямых измерений магнитострикции плёнок в нашей стране фактически отсутствуют, 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 составом, фазово-структурным состоянием, параметрами магнитной структуры и магнитными свойствами, что является необходимым для целенаправленного создания новых материалов.

В представленной диссертационной работе в качестве легирующих элементов Me и X выбраны Zr и N, как экономически доступные и простые для введения в процессе магнетронного напыления. Учитывая, что эвтектические составы на диаграммах Fe-Zr и Fe-N находятся ~8-10 ат.% Zr и N, то для исследований выбраны плёнки  $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Zr}_x\text{N}_y$ , содержащие  $x = 0..12$  ат.% и  $y = 0..16$  ат.%. В ранее проведённых исследованиях плёнок Fe-ZrN установлено, что наименьшая коэрцитивная сила достигается после

вакуумных отжигов в интервале температур 400-500°C, поэтому в диссертационной работе исследованы плёнки как в состоянии после напыления, так и после вакуумных отжигов при указанных температурах.

#### Цель исследования

Установление закономерностей формирования статических магнитных свойств при изменении структуры и фазового состава нанокристаллических плёнок системы Fe-Zr-N.

#### Задачи исследования

Для достижения цели были поставлены следующие 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:

- 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  $500^\circ\text{C}$ ) исследованные плёнки превосходят нанокристаллические магнитно-мягкие ленточные сплавы типа FINEMET.

Практическая значимость:

- 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. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных 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:

Юбилейная X Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-10), 9-15 ноября 2009, Екатеринбург, Институт физики металлов УрО РАН;

VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 8-11 ноября 2010, Москва, ИМЕТ РАН;

IV Байкальская международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии» (BICMM-2010), 21-25 сентября 2010, Иркутск, Восточно-Сибирская государственная академия образования;

III Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 4-8 октября 2010, Суздаль, ИМЕТ РАН;

IV Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2011», 1-4 марта 2011, Москва, ИМЕТ РАН;

VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 15-18 ноября 2011, Москва, ИМЕТ РАН;

V Московский Международный симпозиум по магнетизму (5th Moscow International Symposium on Magnetism – MISM 2011), 21-25 августа 2011, Москва, МГУ;

IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 23-26 октября 2012, Москва, ИМЕТ РАН;

XIII Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13), 7-14 ноября 2012, Екатеринбург, Институт физики металлов УрО РАН;

IV Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 1-5 октября 2012, Суздаль;

X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 22-25 октября 2013, Москва, ИМЕТ РАН;

Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Инновации в материаловедении", 3-5 июня 2013, Москва, ИМЕТ РАН;

V Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО-2013), 23-27 сентября 2013, Москва, ИМЕТ РАН;

10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13), 9-12 July 2013, Thessaloniki, Greece;

Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications, 9-13 September 2013, Donostia - San Sebastian, Spain.

XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 16-19 сентября 2014, Москва, ИМЕТ РАН.

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», Секция «Физика», 7-11 апреля 2014, Физический факультет МГУ.

Московский международный симпозиум по магнетизму (Moscow International Symposium on Magnetism – MISM 2014), 29 июня – 3 июля 2014, Москва, Физический факультет МГУ.

XII International Conference on Nanostructured Materials – NANO 2014, 13-18 июля 2014, МГУ.

V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 6-10 октября 2014, г. Суздаль.

14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2014), 15-19 September 2014, Garmisch-Partenkirchen, Germany.

Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием "Инновации в материаловедении", 1-4 июня 2015, ИМЕТ РАН.

XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 13-16 октября 2015, ИМЕТ РАН.

Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2015», Секция «Физика», 13-17 Апреля 2015, Физический факультет МГУ.

European Materials Research Society (E-MRS) 2016 Spring Meeting, 2-6 мая 2016, Лилль, Франция.

Результаты диссертационной работы были отмечены 7 дипломами и грамотами:

Диплом «Призеру IV - Байкальской международной конференции "Магнитные материалы. Новые технологии" за лучшую научную работу молодых ученых», 2010, Восточно-Сибирская государственная академия образования, Иркутск;

Грамота «За лучший стендовый доклад, представленный в 2010 году на конкурсе научно-исследовательских работ VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"», 2010, ИМЕТ РАН, Москва;

Грамота «За интересный и оригинальный научный доклад, представленный в 2011 году на конкурсе научно-исследовательских работ VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"», 2011, ИМЕТ РАН, Москва;

Диплом «За интересный и оригинальный научный доклад, представленный в 2012 году на конкурсе научно-исследовательских работ IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"», 2012, ИМЕТ РАН, Москва;

Диплом II степени «За победу в открытом конкурсе научных работ в рамках Всероссийской молодёжной научной конференции с международным участием "Инновации в материаловедении" (Секция "Наноматериалы и нанотехнологии)», 2013, ИМЕТ РАН, Москва;

Диплом «За победу в конкурсе научно-исследовательских работ, представленных в 2014 году на XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"», 2015, ИМЕТ РАН, Москва».

Сертификат рецензента "In recognition of the review made for the Journal of magnetism

and Magnetic Materials”, 2015, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Диссертационная работа была выполнена в рамках следующих грантов:

«Развитие физико-химических и структурных основ создания высокоиндукционных магнитно-мягких пленок на основе системы Fe-N», РФФИ №08-03-00104а (2008-2010);

«Изучение физической природы супермагнитомягких свойств ферромагнитных нанокристаллических плёнок Fe-ZrN», РФФИ №12-02-00116а (2012-2014);

«Высокоиндукционные магнитомягкие нанокристаллические плёнки на основе Fe с высокой твёрдостью», РФФИ №15-08-02831а (2015-2017);

«Изучение упругих динамических свойств магнитомягких плёнок системы Fe-Zr-N», Научная школа РФ НШ-3050.2012.3 «Развитие физико-химических основ создания металлических сплавов и композитных материалов» (2012-2013);

«Создание нового поколения магнитомягких пленочных материалов на основе железа», Научная школа РФ НШ-6207.2014.3 «Развитие физико-химических основ металлических сплавов и композиционных материалов» (2014-2015);

«Физико-химические подходы к созданию магнитомягких нанокристаллических плёнок (покрытий) на основе Fe с высокими значениями индукции насыщения», Программа фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН ОХНМ-02 «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов» (2012-2014);

«Развитие научных основ создания новых магнитно-мягких плёночных металлических материалов с нанокристаллической структурой для многофункционального применения в устройствах микроэлектроники», Программа фундаментальных исследований Президиума РАН П8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» (2012-2014).

### Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 37 печатных работах, в том числе в 9 статьях в зарубежных и российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 28 публикациях в сборниках материалов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

### Структура и объем диссертации

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

## Глава 1. Современное состояние исследований магнитной структуры нанокристаллических магнитно-мягких сплавов. Литературный обзор

В настоящее время магнитные материалы нашли применение во многих областях: производство акустических систем, автомобилестроение, электроника, приборостроение, производство электромоторов и генераторов, медицина, вычислительная техника, автоматика, оптоэлектроника, высокочастотная техника. В последнее время широко востребованы высокочувствительные, обладающие хорошим быстродействием датчики слабого магнитного поля. Магнитные сенсоры используются в таких областях как, как магнитная запись, автомобильная и промышленная автоматика, промышленная дефектоскопия, системы, используемые в электронном и медицинском приборостроении. На базе магнитных пленок возникла новая отрасль науки и техники – магнитная микроэлектроника. Планарные технологии позволяют решать актуальные задачи миниатюризации элементной базы и схемотехники ЭВМ.

Магнитно-мягкие материалы – магнитные материалы, которые намагничиваются до технического насыщения и перемагничиваются в относительно слабых магнитных полях (напряжённостью до 100 Э). Эти материалы характеризуются высокими значениями магнитной проницаемости – начальной  $\mu_0 \sim 10^2-10^5$  и максимальной  $\mu_{\max} \sim 10^3-10^6$ . Коэрцитивная сила  $H_C$  магнитно-мягких материалов колеблется от 0,8 до 800 А/м (от 0,01 до 10 Э). Способность магнитно-мягких материалов намагничиваться в слабых магнитных полях обусловлена низкими значениями энергии магнитокристаллической анизотропии, а у некоторых из них также низкими значениями магнитострикции насыщения  $\lambda_s$ . Помимо высокой магнитной проницаемости и малой коэрцитивной силы магнитно-мягкие материалы должны обладать большой индукцией насыщения  $B_S$ , т.е. пропускать максимальный магнитный поток через заданную площадь поперечного сечения магнитопровода. Выполнение этого требования позволяет уменьшить габаритные размеры и массу магнитной системы.

Развитие техники и миниатюризация различных устройств, в которых применяются магнитно-мягкие материалы, привело к необходимости разработки и создания пленочных материалов.

## 1.1 Структура аморфных и нанокристаллических ферромагнетиков

В современной науке совершенно очевиден тот факт, что разработка и изучение материалов с нанокристаллической и аморфной структурой является корнем прогресса во многих областях [3]. В частности, это особенно актуально в области разработки новых магнитных материалов, способных обеспечить уникальный уровень свойств, превосходящий характеристики традиционных поликристаллических материалов. В связи с тем, что магнитные свойства существенно зависят от расстояния между атомами и размера структурных элементов, естественно предположить, что намагниченность насыщения  $M_s$ , температура Кюри  $T_C$  и другие параметры ферромагнитного состояния аморфных и нанокристаллических материалов будут меняться по сравнению с обычными крупнокристаллическими объектами [4].

### 1.1.1 Особенности структуры аморфных ферромагнетиков

Аморфными называют металлы и металлические сплавы, у которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов, отсутствует кристаллическое упорядочение [5]. Первые образцы аморфных ферромагнетиков были получены в 1964 г. Григсоном и др. [6]. Одним из методов получения аморфных металлических сплавов (АМС) является быстрая закалка расплава при скоростях охлаждения жидкого металла  $10^4 - 10^6$  °C/сек. Магнитно-мягкие аморфные сплавы получают на основе ферромагнитных металлов – железа, кобальта и никеля, используя в качестве аморфизаторов различные сочетания элементов неметаллов: бор, фосфор, кремний, углерод и др.

Исходная аморфная структура неоднородна и термодинамически неравновесна. Её формирование при быстрой закалке создаёт топологические и химические неоднородности. Топологические неоднородности на межатомных расстояниях представляют собой неравновесное геометрическое расположение атомов, характеризующих ближний порядок. Эти неоднородности обуславливают возникновение остаточных напряжений. Химические неоднородности на межатомных расстояниях представляют собой неравновесный химический ближний порядок (т.е. ближайшее окружение атома по химическому составу не является равновесным). Следствием такой аморфной структуры являются необычные магнитные и другие свойства аморфных металлических сплавов. Оба вида беспорядка одинаково важны с точки зрения их влияния на величину среднего атомного магнитного момента и точку Кюри. В таблице 1.1 приведены данные магнитного момента ( $\mu_A/\mu_K$ ) и температуры Кюри ( $T_A/T_K$ ) аморфных

переходных металлов по отношению к металлическим. Из этих данных видно, что наличие беспорядка уменьшает магнитный момент на атоме. Григсон с сотрудниками получил для пленок “чистого” аморфного железа  $\mu = 0,35\mu_B$ , т.е. примерно одну шестую часть значения, соответствующего крупнокристаллическому состоянию железа ( $2,2 \mu_B$ ). Отсюда следует, что в случае железа топологический беспорядок чрезвычайно сильно влияет на средний атомный магнитный момент. Точка Кюри в аморфном состоянии ниже, чем в кристаллическом. Это вызвано тем, что ближний порядок в аморфных сплавах может существенным образом отличаться от ближнего порядка в кристаллах, что должно приводить к изменению обменного взаимодействия.

Таблица 1.1 – Магнитный момент ( $\mu_A/\mu_K$ ) и температура Кюри ( $T_A/T_K$ ) аморфных (А) переходных металлов по отношению к кристаллическим (К)

Металл	$\mu_A/\mu_K$	$T_A/T_K$
Co	0,95–1,00	< 1
Fe	0,20–0,60	< 1
Ni	0,30–0,60	0,60–0,80

В АМС нет границ зерен, двойников, дислокаций, дефектов упаковки и других дефектов кристаллической структуры. Перемещение стенок магнитных доменов при намагничивании и перемагничивании не тормозится границами зерен и другими дефектами. Указанные особенности аморфного состояния сплавов способствуют повышению их магнитной проницаемости и уменьшению гистерезисных потерь. Более высокое значение начальной магнитной проницаемости АМС в переменных магнитных полях на частотах вплоть до высоких определяется высоким удельным электрическим сопротивлением аморфных ферромагнетиков, значительно снижающим потери на токи Фуко. Аморфные металлические сплавы имеют удельное электросопротивление в несколько раз выше, чем у кристаллических сплавов, близких по химическому составу.

### 1.1.2 Особенности структуры аморфно-нанокристаллических ферромагнетиков

Под нанокристаллическими материалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых не превышают 100 нм, по крайней мере, в одном направлении [7]. Магнитные явления в ферромагнитных материалах с наноразмерным зерном должны рассматриваться с иных фундаментальных подходов, чем материалы, структура которых состоит из зёрен микронного размера.

Наибольшее распространение до настоящего времени получили нанокристаллические материалы со смешанной аморфно-нанокристаллической структурой, ярким представителем которых является сплав состава  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ , названный разработчиками файнметом (Finemet). Сплавы этого типа были открыты в конце 80-х годов группой японских исследователей при системном исследовании влияния малых легирующих добавок меди и переходных элементов на магнитные свойства и микроструктуру аморфных сплавов системы Fe–Si–B, прошедших отжиг выше температуры кристаллизации. Основной составляющей микроструктуры нанокристаллического сплава типа файнмет являются зерна размером около 10 нм твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Si) с ОЦК кристаллической решеткой. Кристаллиты  $\alpha$ -Fe(Si) окружены аморфной матрицей (рисунок 1.1), объёмная доля которой регулируется температурой отжига и временем выдержки при отжиге.

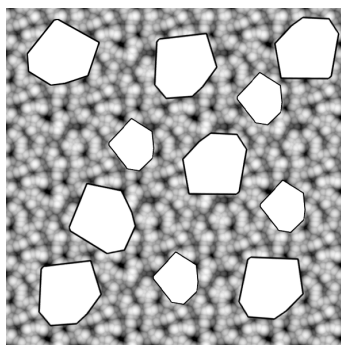


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение кристаллитов  $\alpha$ -Fe(Si) в аморфной матрице

Коэрцитивная сила  $H_C$  этих сплавов может быть менее 3 А/м, а начальная магнитная проницаемость может достигать значений  $\mu_0 \sim 100000$  на рабочих частотах, не превышающих 1-2 МГц [8]. Недостаточно высокая индукция насыщения (1,2-1,45 Тл), низкая эффективная магнитная проницаемость на высоких частотах (менее 400 на 10 МГц), недостаточная термическая стабильность структуры (не выше 350 °С) ограничивают применение этих материалов. Кроме того, технология получения этих сплавов в виде быстро закалённых из расплава лент микронной толщины уступает планарным технологиям по технологичности.

### 1.1.3 Дисперсно-упрочнённые нанокристаллические ферромагнетики

В настоящее время работы с таким классом материалов находятся на этапе исследований и первоначального накопления экспериментальных данных.



В лаборатории №7 (конструкционных сталей и сплавов) ИМЕТ РАН в группе под руководством д.т.н. Шефтель Е.Н. идёт разработка магнитно-мягких плёночных материалов на основе Fe с заданными свойствами, проводятся систематические исследования, посвящённые развитию физико-химического и структурного подхода к созданию такого класса материалов.

На основе предложенного [9] научного подхода целенаправленного выбора составов сплавов и условий формирования структуры, обеспечивающих эффект дисперсного упрочнения сплавов на основе ОЦК металлов, получаемых по традиционным технологиям в виде массивного материала, был разработан новый класс магнитно-мягких Fe сплавов, дисперсно-упрочнённых тугоплавкой термодинамически стабильной немагнитной фазой. Сплавы наряду с рекордно высокой износостойкостью имеют лучшие, чем у известных однофазных магнитно-мягких сплавов, высокочастотные магнитные характеристики [10-13]. Основные положения этого подхода:

1. Выбирается система легирования, в которой металл с ОЦК структурой ( $\alpha$ -Fe) или твёрдый раствор на его основе с наиболее тугоплавкой, термодинамически стабильной и твёрдой фазой внедрения MeX находится в двухфазном равновесии, описываемом квазибинарной диаграммой состояния, характеризующейся эвтектическим типом кристаллизации.

2. Выбирается состав сплава из концентрационной области доэвтектических или эвтектического составов соответствующей квазибинарной системы Fe-MeX.

3. Соотношение ат%Me/ат.%X равняется стехиометрическому для высшего соединения MeX.

4. Растворимость фазы MeX в  $\alpha$ -Fe отсутствует или, при наличии незначительной растворимости, коэффициенты диффузии Me и X в  $\alpha$ -Fe низкие.

5. Скорость охлаждения при кристаллизации должна обеспечить формирование структуры, состоящей из ферромагнитных зёрен и отдельных частиц MeX, расположенных вдоль их границ.

Наиболее термодинамически стабильными и прочными фазами внедрения являются высшие окислы металлов IIIA группы Периодической системы элементов (Al, Y, La, Sc), им несколько уступают по термодинамической стабильности карбиды, нитриды, диоксиды, дибориды металлов IVA группы (Ti, Zr, Hf и Th) и в большей степени карбиды, нитриды металлов VA группы (V, Nb, Ta, Al) [14-16]. Двухфазное с эвтектическим типом кристаллизации равновесие Fe с этими фазами реализуется в системах: Fe-MeIV-O, фазы TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>; Fe-MeIV-N фазы TiN, ZrN, HfN; Fe-MeIV-C фазы TiC, ZrC, HfC; Fe-MeIV-B фазы TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>; Fe-MeV-N фазы VN, NbN, TaN; Fe-MeV-C фазы VC,

NbC, TaC; Fe-Al-O фаза  $Al_2O_3$  [17]. Таким образом, составы перспективных дисперсно-упрочняемых магнитно-мягких сплавов следует выбирать из указанных систем в концентрационном интервале существования квазибинарных сплавов Fe–Me<sub>III-V</sub>X.

С развитием техники и электроники повышается уровень требований, предъявляемый к магнитно-мягким материалам, а миниатюризация электронных устройств требует получения этих материалов в виде тонких и сверхтонких сечений (тонкие пленки). Одной из важнейших областей, требующей разработки таких материалов является технология высокоплотной высокочастотной магнитной записи и хранения информации, в которой из таких материалов изготавливают сердечники записывающих информацию магнитных головок.

С начала 90-х годов вышеописанный подход был применён к классу сплавов с нанокристаллической структурой, принадлежащих по химическому составу к системам Fe–MeX (где М – один из металлов III–V групп Периодической системы элементов и X - один из ряда C, N, O) [18]. Структура пленок, получаемых с помощью планарных технологий, представлена двумя нанокристаллическими фазами: ферромагнитная ОЦК фаза на основе  $\alpha$ -Fe с размером зерна  $\sim 1$ –20 нм и расположенные вдоль их границ дисперсные выделения немагнитной фазы MeX – карбиды, нитриды и т.п. (рисунок 1.2).

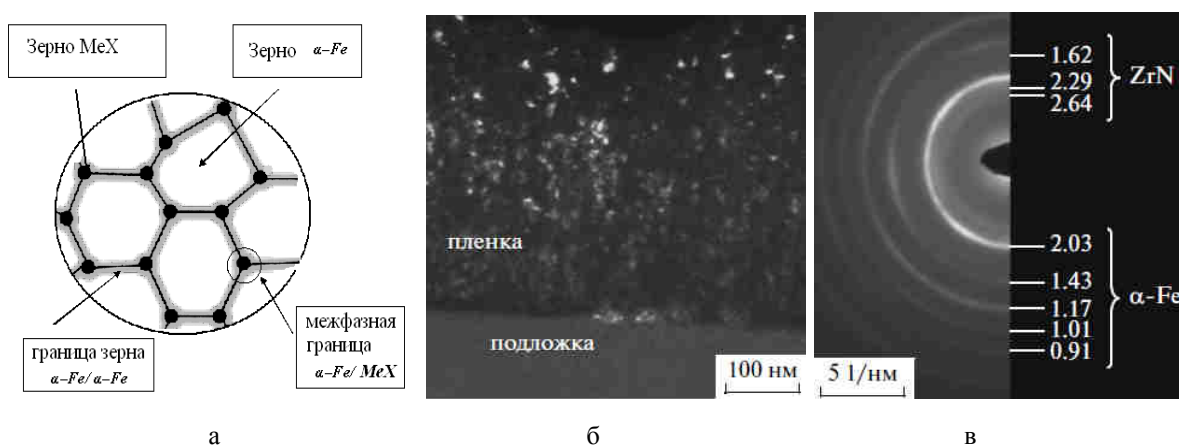


Рисунок 1.2 – Схематичное изображение структуры сплавов состава Fe–MeX (а), темнопольное изображение поперечного среза плёнки Fe-ZrN [121], полученное методом ПЭМ (б), и соответствующая микродифракция (в)

Структура межзеренных ( $\alpha$ -Fe/ $\alpha$ -Fe) и межфазных (MeX/ $\alpha$ -Fe) областей подобна структуре аморфного материала [19-20], что повышает удельное электросопротивление материала [21]. В наноструктурных материалах доля поверхностей раздела (межзёрненные границы и тройные стыки) во всём объёме материала возрастает с уменьшением размера зерна, и при размере зерна  $< 10$  нм может достигать 50% [22]. Доля поверхностей раздела в структуре плёнок Fe-MeX дополнительно возрастает за счёт присутствия межфазных границ (MeX/ $\alpha$ -Fe). При этом, чем больше различаются периоды

кристаллических решёток этих фаз, тем в большей степени разупорядочена структура межфазных границ. Дополнительным фактором роста электросопротивления такого материала является то, что фаза  $MeX$  непроводящая.

Низкие значения коэрцитивной силы  $H_C$  этих сплавов и высокая магнитная проницаемость  $\mu$ , как и сплавов семейства фанмет, определяются низкой энергией эффективной магнитной анизотропии, механизм подавления которой рассмотрен в подразделе 1.3.

В представленной диссертационной работе в качестве легирующих элементов в вышеописанном научном подходе выбраны Zr и N, как экономически доступные и простые для введения в процессе магнетронного напыления. Учитывая, что эвтектические составы на диаграммах Fe-Zr и Fe-N находятся ~8-10 ат.% легирующих элементов, то для исследований выбраны плёнки  $Fe_{100-x-y}Zr_xN_y$ , содержащие  $x = 0...12$  ат.% и  $y = 0...16$  ат.%.

## 1.2 Магнитная анизотропия

Эффективная магнитная анизотропия  $K_{eff}$  равна количеству энергии, необходимой для намагничивания единичного объёма ферромагнитного вещества (плотность энергии). Плотность внутренней энергии ферромагнетика можно вычислить из кривой намагничивания:

$$K_{eff} = \int_0^{M_S} H dM, \quad (1.1)$$

где  $H$  – напряжённость внешнего магнитного поля;  $M$  – намагниченность при данной величине внешнего поля;  $M_S$  – намагниченность насыщения. Т.е. эта энергия равна площади в первом квадранте слева от кривой намагниченности, ограниченной сверху значением намагниченности насыщения ( $M = M_S$ ). Другой метод определения  $K_{eff}$  основан на измерении положения по оси абсцисс максимума на кривой  $d^2M / dH^2 = f(H)$  [23-25], которое равно полю анизотропии  $H_a = 2K_{eff} / M_S$ . Эта энергия равна сумме энергий от различных видов магнитной анизотропии, некоторые из которых описаны ниже.

### 1.2.1 Магнитокристаллическая анизотропия

В 1928 году аспирант Н.С. Акулов на основе двух тензоров (направления внешнего магнитного поля и направления намагниченности насыщения в монокристалле) вывел математическую зависимость доли внутренней энергии ферромагнетного монокристалла

[26-29], необходимой для преодоления магнитокристаллической анизотропии в произвольном кристаллографическом направлении:

$$K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2), \quad (1.2)$$

где  $K_1$  – энергия, названная константой кубической магнитокристаллической анизотропии;  $\alpha_i$  – косинусы углов между вектором намагниченности и кристаллографическими осями. Историческое значение этих работ Н.С. Акулова в том, что в них он ввёл понятие константы магнитокристаллической анизотропии  $K_1$ , которая показывает плотность энергии, необходимой для разворота вектора намагниченности в однородно намагниченном монокристалле из направления лёгкого намагничивания в трудное.

Магнитокристаллическая анизотропия  $K \sim K_1$  определяется кристаллографической текстурой ферромагнетика и является суперпозицией анизотропий совокупности кристаллитов, составляющих материал. Магнитокристаллическая анизотропия имеет свой определённый знак и величину для каждой конкретной ферромагнитной фазы и для каждого конкретного химического состава этой фазы, а значит, зависит от метода получения и обработки материала.

### 1.2.2 Магнитоупругая анизотропия

Магнитоупругая анизотропия  $K_{me} = (3 / 2) \lambda_S \sigma$  равна произведению магнитострикции насыщения  $\lambda_S$  ферромагнитного материала на внутренние напряжения  $\sigma$ , возникающие в нём в условиях получения и обработки материала. Механические напряжения  $\sigma$  могут оказать весьма значительное воздействие на состояние намагниченности. Так довольно слабые напряжения величиной в несколько мегапаскалей при определённых условиях могут изменить магнитную проницаемость  $\mu$  на несколько порядков [30] (дальнейшие рассуждения справедливы и для коэрцитивности:  $H_c \sim \mu^{-1}$ ). Это явление хорошо иллюстрируется данными рисунка 1.3 для пермаллоев 65 и 85 (железоникелевые сплавы, содержащие соответственно 65 и 85 вес.% Ni). Для пермаллоя 65 результатом приложения растягивающих напряжений является увеличение магнитной проницаемости в направлении растяжения; для пермаллоя 85 явление протекает обратным образом. Причина в том, что пермаллой 65 имеет положительную магнитострикцию (как и все пермаллои, содержащие от 40 до 81% Ni), а пермаллой 85 – отрицательную. Напряжения, совпадающие по знаку с магнитострикцией, увеличивают магнитную проницаемость в

направлении напряжений, и наоборот. В каждом случае влияние сжатия противоположно влиянию растяжения. Если же измерить кривую намагничивания в направлении, перпендикулярном направлению действия напряжения, то эффект будет обратным представленному на рисунке 1.3.

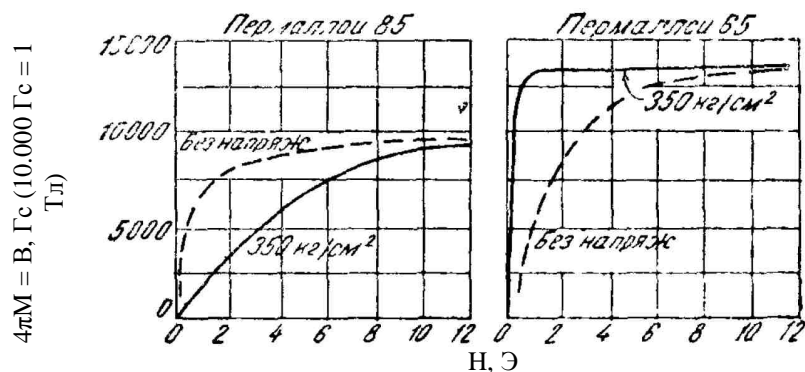


Рисунок 1.3 – Влияние механического растяжения величиной 34 МПа (350 кг/см<sup>2</sup>) на кривые намагниченности пермаллоев [30]

Рассмотрим энергетическую причину влияния напряжений на состояние намагниченности. В качественной форме основными слагаемыми эффективной магнитной анизотропии являются:

$$K_{eff} = K - (3/2)\lambda_s\sigma, \quad (1.3)$$

где  $K$  – плотность энергии магнитокристаллической анизотропии ферромагнетика (см. пункт 1.2.2). Напряжения, совпадающие по знаку с магнитострикцией, уменьшают эффективную магнитную анизотропию, что облегчает процесс намагничивания в направлении действия напряжений.

В зависимости от величины  $K$  влияние напряжений различно. При определённой величине внешних упругих напряжений их влияние начинает преобладать над влиянием кристаллической структуры, и тогда направление намагниченности обусловлено, главным образом, напряжениями.

Наряду с определённо направленными однородными напряжениями, возникающими, например, при упругом растяжении проволоки в направлении её длины, во всех материалах есть и беспорядочно направленные (диффузные) напряжения, меняющиеся по величине, знаку и направлению от точки к точке во всём теле. Местные напряжения (локальные) могут оказывать влияние на направление намагниченности в какой-либо элементарной области; устойчивость этого направления будет тем большей, чем значительнее напряжения. Одной из причин таких напряжений является многофазность сплава.

Другой вид локальных напряжений связан с наличием неметаллических примесных атомов, мешающих правильному расположению атомов в кристаллической решётке металла или сплава. Удаление примесей способствует уменьшению химических напряжений.

Ещё один вид внутренних «природных» напряжений связан с самой магнитострикцией, как упругим явлением, вызывающим напряжения  $\sigma = E\lambda_s$ , где  $E$  – модуль Юнга материала. В размагниченном ферромагнетике эти напряжения обычно беспорядочно направлены, поскольку их направления связаны с ориентацией хаотично ориентированных намагниченностей в доменах. Однако, в процессе намагничивания эти напряжения «разворачиваются» в одном направлении (из-за разворота векторов намагниченности в кристаллах), что и вызывает измеряемую экспериментально магнитострикцию. Эти напряжения вызывают естественную магнитоупругую анизотропию  $eK_{me} = (3/2)E\lambda_s^2$ , которая не зависит от величины механических напряжений в материале.

### 1.2.3 Магнитостатическая анизотропия

При наличии в сплаве двух фаз с различными намагниченностями насыщения, кроме присущих им магнитокристаллической и магнитоупругой энергий, будет существовать магнитостатическая энергия анизотропии, вызванная магнитостатическими зарядами на поверхностях раздела между фазами. Тикадзуми [31, с. 86-87] предлагает следующую формулу для оценки магнитостатической анизотропии:

$$K_{MS} = (1/4)(M_{S1} - M_{S2})^2 V(1 - V)(3N - 1), \quad (1.4)$$

где  $M_{S1}$  и  $M_{S2}$  – намагниченности насыщения матричной фазы и фазы выделения, соответственно;  $V$  – объёмная доля фазы выделения;  $N$  – размагничивающий фактор для одной частицы фазы выделения в направлении намагничивания. Теория включений Керстена [32], рассматривающая сферические немагнитные включения, даёт несколько другую оценку магнитостатической анизотропии:

$$K_{MS} = (3/2) M_S^2 V^{2/3}. \quad (1.5)$$

Важно отметить, что при размере зерна немагнитного включения меньше величины  $D_{crit} = 2(A/2\pi M_S^2)^{1/2}$  ( $A$  – энергия обменного взаимодействия;  $D_{crit}$  для  $\alpha$ -Fe приблизительно

равно 5 нм) [33], обменное взаимодействие почти полностью подавляет такие неоднородности намагниченности, и, следовательно, магнитостатическую анизотропию.

#### 1.2.4 Поверхностная магнитная анизотропия

Понятие поверхностной магнитной анизотропии теоретически обосновано Л. Неелем [34-35] для учёта нарушений симметрии в расположении атомов, вызванных внешней поверхностью материала. Рассматривая один слой атомов на поверхности (110) ОЦК-кристалла, поверхностная анизотропия определяется по формуле [36]:

$$K_s = [3/(8 \cdot 2^{1/2})] a \lambda_{100} E / (1 + \nu), \quad (1.6)$$

где  $a$  – период кристаллической решётки,  $E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – коэффициент Пуассона. В случае плёнки, площадь поверхности которой намного больше её толщины, вклад поверхностной анизотропии в эффективную макроскопическую анизотропию равен  $2K_s / d$  ( $d$  – толщина плёнки; коэффициент 2 из-за наличия у плёнки двух поверхностей). И в случае изолированной сферической частицы радиусом  $R$  поверхностная анизотропия вносит вклад в эффективную анизотропию частицы  $3K_s / R$  ( $3/R$  – отношение площади поверхности к объёму сферы).

#### 1.2.5 Наведённая магнитная анизотропия

Кроме вышеописанных видов магнитной анизотропии, которые присущи всем ферромагнетикам, с помощью различных обработок материалов можно создать в них дополнительные виды магнитной анизотропии, которые получили общее название наведённой анизотропии.

Простейшим случаем наведённой анизотропии можно считать кристаллографическую текстуру (например, после прокатки) [37-39], которая создаёт в поликристалле псевдомонокристаллическую структуру с магнитокристаллической анизотропией соответствующей степени порядка текстуры (см. пункт 1.2.1).

При наклонном напылении плёнок в них может возникать наведённая анизотропия с осью лёгкого намагничивания направленной в плоскости плёнки как параллельно направлению напыления, так и перпендикулярно ему. В первом случае наведённая анизотропия вызвана образованием колонн из кристаллитов в процессе роста плёнки, причём колонны наклонены параллельно направлению напыления [40]. Во втором случае над колонным ростом преобладает так называемый эффект затенения при напылении,

проявляющийся в образовании на поверхности плёнки анизотропного рельефа в виде «складок», направленных перпендикулярно направлению напыления [41]. В обоих случаях наведённая анизотропия имеет магнитостатическую природу (пункт 1.2.3). В случае анизотропного поверхностного рельефа наведённая анизотропия [42] может быть оценена как

$$K_u = 2\pi^2 M_S^2 p^2 / (\lambda d), \quad (1.7)$$

где  $M_S$  – намагниченность насыщения,  $p$  – среднеквадратичное отклонение от средней высоты поверхностного рельефа,  $\lambda$  – преобладающая длина волны шероховатости,  $d$  - толщина плёнки.

Термическая обработка ферромагнетика во внешнем магнитном поле вызывает направленное упорядочение примесных атомов или твёрдого раствора [43-44], что создаёт наведённую анизотропию магнитостатического характера. Дополнительно увеличить наведённую анизотропию можно за счёт закрепления естественной магнитоупругой анизотропии  $eK_{me} = (3/2)E\lambda_S^2$  (пункт 1.2.2) в направлении магнитного поля при термомагнитной обработке [45]. Макроскопический эффект такой обработки аналогичен эффекту от приложенных к ферромагнетику внешних упругих напряжений  $\sigma = E\lambda_S$  (рисунок 1.3).

### 1.3 Магнитная структура нанокристаллических ферромагнетиков

Как показано в подразделе 1.2, в обычных ферромагнетиках всегда имеется магнитная анизотропия, вызванная различными причинами. Магнитная анизотропия существенно уменьшает подвижность доменных стенок и увеличивает коэрцитивную силу. Своеобразие аморфной структуры заключается в отсутствии дальнего порядка в расположении атомов. Как следствие в АМС нет составляющей магнитной анизотропии, характеризуемой магнитокристаллической анизотропией  $K_1$ . На практике же, реальные аморфные ферромагнетики все же обладают магнитной анизотропией, которая, однако, на несколько порядков меньше, чем в кристаллических [46]. Уменьшение магнитной анизотропии приводит к резкому снижению коэрцитивной силы вплоть до значений 0,01 А/м, что уменьшает потери при перемагничивании. Таким образом, аморфные металлические сплавы почти всегда являются магнитно-мягкими ферромагнетиками.

Величина коэрцитивной силы  $H_c$  согласно классическим представлениям [47] определяется энергией сопротивления движению доменной стенки и в



микрокристаллических материалах уменьшается с увеличением размера зерна  $D_3$  для материалов с  $D_3$  больше  $\sim 0,1\text{--}1$  мкм и превышающим толщину доменной стенки Блоха. При этом процесс намагничивания определяется магнитокристаллической анизотропией отдельных зерен. В данном случае границы зерен являются препятствием движения доменной стенки и поэтому мелкозернистые материалы более магнитожёсткие, чем материалы с более крупным зерном. Отсюда при постоянной магнитокристаллической анизотропии требование к размеру зерна  $D_3$  базируется на связи между коэрцитивной силой  $H_C$  и  $D_3$ , которая для обычных поликристаллических материалов имеет вид ( $N$  - теоретически любое положительное число):

$$H_C \sim D_3^{-N}. \quad (1.8)$$

В случае нанокристаллических материалов эта связь нарушается: в нанокристаллическом диапазоне размера зерен наблюдается не увеличение  $H_C$  с уменьшением  $D_3$ , а наоборот, уменьшение  $H_C$ , т.е. эта зависимость имеет вид:

$$H_C \sim D_3^N \quad (1.9)$$

На рисунке 1.4 представлена известная диаграмма Херцера, иллюстрирующая зависимость коэрцитивной силы  $H_C$  различных магнитно-мягких сплавов от размера зерна, изменяющегося в широких пределах – от межатомных расстояний в аморфных сплавах к наноразмерным зернам и далее до зерен макроскопических размеров.

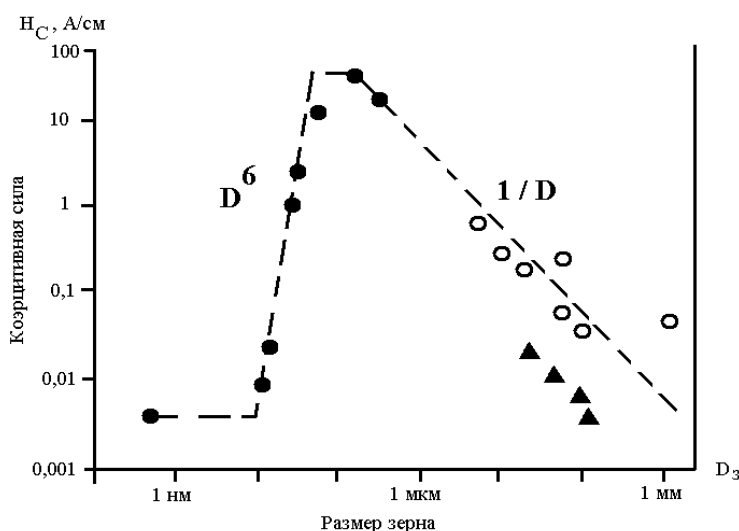


Рисунок 1.4 – Зависимость коэрцитивной силы  $H_C$  от размера зерна  $D$  для различных магнитно-мягких материалов [48]

Это оказывается возможным вследствие существования механизма межзеренного ферромагнитного обменного взаимодействия. Данный механизм становится возможным,

когда размер зерна  $D_3$  оказывается меньше, чем длина обменного взаимодействия  $L_{ex}$ . Это так называемая модель случайной анизотропии (random anisotropy model) [48-49]. Критическим параметром в этой модели является длина  $\delta = (A / K_{эфф})^{1/2}$ , где  $A$  – обменная энергия и  $K_{эфф}$  – эффективная локальная магнитная анизотропия, которая может состоять из нескольких слагаемых, описанных в подразделе 1.2. При  $D_3 \leq \delta$  обязательно возникает обменное взаимодействие между зёрнами, длина  $L_{ex}$  которого зависит от размера зерна  $L_{ex} \sim D_3^{-3}$  (рисунок 1.5).

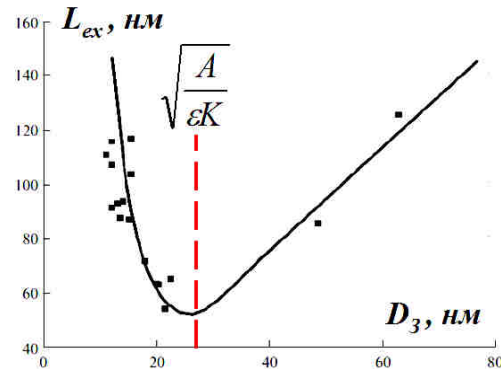


Рисунок 1.5 – Длина обменного взаимодействия  $L_{ex}$  в зависимости от размера зерна  $D_3$  [50]

Впервые Хоффманн теоретически показал, что эффективная магнитная анизотропия  $\langle K \rangle$  на масштабе обменного взаимодействия  $L_{ex}$  уменьшается с увеличением числа зерен  $N$ , вовлеченных в ферромагнитное обменное взаимодействие [51]. При этом по Хоффманну

$$\langle K \rangle = K_{эфф} / N^{1/2}, \quad (1.10)$$

где  $K_{эфф}$  – эффективная локальная магнитная анизотропия, а коэрцитивная сила по Хоффманну  $H_C$  пропорциональна квадрату размера зерна  $D_3$ :

$$H_C \sim D^2. \quad (1.11)$$

Схематичное представление модели случайной анизотропии дано на рисунке 1.6. Число зерен, охваченных межзёрненным обменным взаимодействием, т.е. в объеме  $L_{ex}^3$ , будет равно:

$$N = (L / D)^3. \quad (1.12)$$

Стрелками показано случайное распределение осей легкого намагничивания отдельных зерен.

На рисунке 1.7 приведена качественная зависимость эффективной магнитной анизотропии для произвольно ориентированных нанозёрен в зависимости от их размера  $D_3$ . Отметим, что эта зависимость построена из предположения  $L_{ex} = const$ , что не соответствует действительности (см. рисунок 1.5), поэтому реальная зависимость  $\langle K \rangle = f(D_3)$  будет идти значительно круче. Здесь важно, что при  $D_3 \geq L_{ex}$  имеем  $\langle K \rangle = K_{эфф}$ . Это означает, что при  $D_3 \geq L_{ex}$  процессы перемагничивания контролируются только локальной магнитной анизотропией, т.е. величиной константы  $K_{эфф}$ . Наоборот, при достаточно малой величине нанозерна роль локальной магнитной анизотропии резко уменьшается – усредненная магнитная анизотропия  $\langle K \rangle$  принимает очень малые значения, и процессы перемагничивания в целом становятся менее зависимыми от локальной магнитной анизотропии.

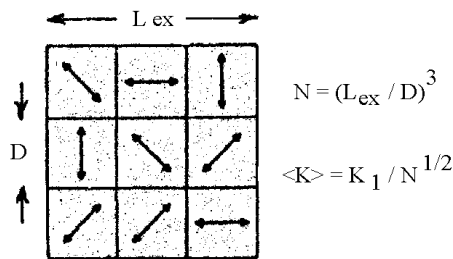


Рисунок 1.6 – Схематичное представление модели случайной анизотропии [4]

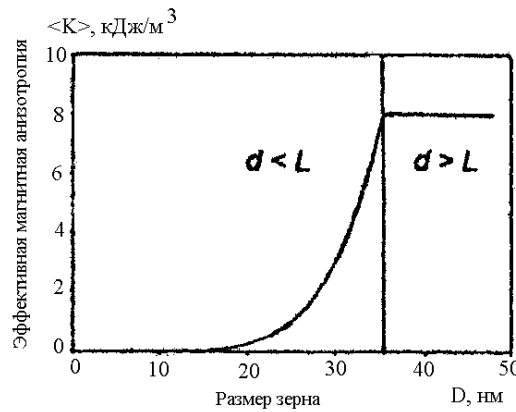


Рисунок 1.7 – Качественная зависимость эффективной магнитной анизотропии  $\langle K \rangle$  от размера произвольно ориентированных нанозёрен  $D_3$  [4]

Зависимость (1.10) для эффективной магнитной анизотропии  $\langle K \rangle$  можно преобразовать к виду:

$$\langle K \rangle \sim K_{эфф} (D_3 / \delta)^6, \quad (1.13)$$

$$\langle K \rangle \sim K_{эфф}^4 D_3^6 / A^3. \quad (1.14)$$

Облегчение процесса намагничивания, когда он определяется энергией  $\langle K \rangle$ , есть следствие того, что флуктуации энергии анизотропии внутри группы зерен, охваченных обменным взаимодействием, становятся очень малыми. Но они возрастают с ростом величины нанозерна  $D_3$  вследствие уменьшения длины обменного взаимодействия  $L_{ex}$  и, следовательно, возрастания роли локальной магнитной анизотропии отдельных зёрен.

Так как коэрцитивная сила  $H_C$  пропорциональна эффективной энергии магнитной анизотропии,  $H_C \sim \langle K \rangle / M_S$ , то коэрцитивная сила  $H_C$  будет определяться выражением вида:

$$H_C \sim K_{эфф}^4 D_3^6 / M_S A^3. \quad (1.15)$$

#### 1.4 Магнитострикция

Явление магнитострикции было открыто в 1842 году Дж. Джоулем [52-55]. Феноменология магнитострикции заключается в следующем: при охлаждении ферромагнетика ниже температуры Кюри в нём одновременно со спонтанной намагниченностью возникает спонтанная упругая деформация – *спонтанная магнитострикция*. Она проявляется в виде двух явлений: *объёмная* (изотропная) магнитострикция и *анизотропная* магнитострикция (иногда называемая чётной или линейной). *Объёмная магнитострикция* является следствием обменного взаимодействия; она вносит вклад в тепловое расширение ферромагнетика, не зависит от направления намагниченности и при постоянной температуре возрастает за счёт парапроцесса намагниченности. *Анизотропная магнитострикция* (далее будем называть её просто *магнитострикцией*) зависит от кристаллографического направления, в котором кристалл намагничен до насыщения, и направления измерения магнитострикции, и характеризуется величиной *магнитострикции насыщения* ( $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  для кристаллов с кубической кристаллической решёткой).

Для случая изотропных однофазных поликристаллов магнитострикция насыщения  $\lambda_s$  может быть оценена по измерениям магнитострикции монокристалла такого же химического состава, как и поликристалл:  $\lambda_s = (2/5)\lambda_{100} + (3/5)\lambda_{111}$ .

В идеально размагниченом ферромагнетике магнитострикционные деформации, равные  $\lambda_s$  в направлении вектора намагниченности внутри каждого из магнитных доменов, однородно распределены в случайных направлениях (как и намагниченность), что в сумме даёт макроскопическую магнитострикцию равную нулю. При намагничивании материала из такого состояния за счёт процесса вращения векторов намагниченности в доменах суммарная макроскопическая магнитострикция (*вынужденная магнитострикция* под

действием внешнего магнитного поля) достигает значения  $\lambda_s$ , равного спонтанной магнитострикции, при намагниченности образца, равной насыщению.

Чтобы начальное распределение спонтанной намагниченности (два предельных случая: идеально размагниченное состояние и остаточная намагниченность) не влияло на измеряемую величину магнитострикции, необходимо измерить магнитострикцию в направлении намагничивания ( $\lambda_{||}$ ) и перпендикулярно ему ( $\lambda_{\perp}$ ), тогда  $\lambda_s = (2/3)(\lambda_{||} - \lambda_{\perp})$ . Из измерений  $\lambda_{||}$  и  $\lambda_{\perp}$  можно оценить объёмную магнитострикцию:  $\omega = \lambda_{||} + 2\lambda_{\perp}$ .

Кривая магнитострикции  $\lambda(H)$  до насыщения (зависимость магнитострикции от внешнего поля) определяется кривой намагничивания, которая в свою очередь зависит энергии магнитной анизотропии. В случае процесса намагничивания только вращением  $\lambda(H) = \lambda_s [M(H)/M_s]^2$ , где  $M(H)$  – зависимость намагниченности от приложенного поля и  $M_s$  – намагниченность насыщения.

Вышеизложенная феноменологическая теория магнитострикции насыщения была развита в 1920-30-х гг. в работах Н.С. Акулова [26].

Основные данные о магнитострикции однофазных поликристаллов и связанных с ней явлений изложены в обзоре [56]. Магнитострикция редкоземельных и их интерметаллидных поликристаллов [57] и плёнок рассмотрены в книгах [58-59].

#### 1.4.1 Магнитострикция нанокристаллических ферромагнетиков

Технологические возможности получения структур с размером кристаллитов ферромагнетика менее 100 нм открыли перспективы создания рекордных по свойствам как магнитно-мягких, так и магнитотвёрдых материалов. В случае таких магнитно-мягких сплавов размер ферромагнитного зерна  $D_3$  должен быть меньше длины обменного взаимодействия  $L_{ex}$ , тогда локальная (внутризеренная) магнитокристаллическая анизотропия  $K_1$  отдельных случайно ориентированных зёрен усредняется на масштабе  $L_{ex}$  до величины  $\langle K_1 \rangle = K_1 (D/L_{ex})^6$  благодаря обменному взаимодействию охватывающему соседние зёрна, что и объясняет чрезвычайно низкую коэрцитивную силу. Снижение магнитокристаллической анизотропии до  $\langle K_1 \rangle$  повышает роль магнитоупругой анизотропии  $(3/2)\lambda_s\sigma$  ( $\sigma$  – внутренние макронапряжения) в величине эффективной макроскопической магнитной анизотропии, что в свою очередь увеличивает важность изучения магнитострикции таких материалов. С другой стороны, в магнитотвёрдых нанокристаллических материалах крайне высокая коэрцитивная сила объясняется тем, что зёрна ферромагнитной фазы имеют размер близкий к однодоменному и разделены немагнитной матрицей, предотвращающей обменное взаимодействие между зёрнами. В

таком материале коэрцитивная сила приближается к теоретической величине, определяемой эффективной локальной магнитной анизотропией, которая включает в себя и магнитоупругую  $(3/2)\lambda_s\sigma$ . В случае как магнитно-мягких, так и магнитотвёрдых нанокристаллических материалов значительно увеличивается роль поверхности наноразмерного зерна в формировании эффективных величин физических свойств материала, в том числе и магнитострикции. Наличие аморфной фазы, значительной объёмной доли границ зёрен и немагнитных включений или матрицы также оказывает влияние на магнитострикцию.

#### 1.4.2 Магнитострикция аморфно-нанокристаллических ферромагнетиков

Нанокристаллические материалы, полученные контролируемой кристаллизацией аморфного сплава на основе Fe, состоят из кристаллитов ОЦК-фазы и аморфной фазы на основе Fe. Аморфная фаза имеет положительную магнитострикцию  $\lambda_s \approx +(20-30) \cdot 10^{-6}$ , а кристаллиты на основе  $\alpha$ -Fe – отрицательную  $\lambda_s \approx -(4-6) \cdot 10^{-6}$ . Первоначально [48] эффективная макроскопическая магнитострикция  $\lambda_{eff}$  таких материалов рассматривалась как простое объёмное усреднение положительного вклада аморфной фазы ( $\lambda_{am}$ ) и отрицательного от зёрен ( $\lambda_{cr}$ ):

$$\lambda_{eff} = p\lambda_{cr} + (1 - p)\lambda_{am}, \quad (1.16)$$

где  $p$  – объёмная доля кристаллитов.

Справедливость зависимости (1.16) показана на рисунке 1.8 [60].

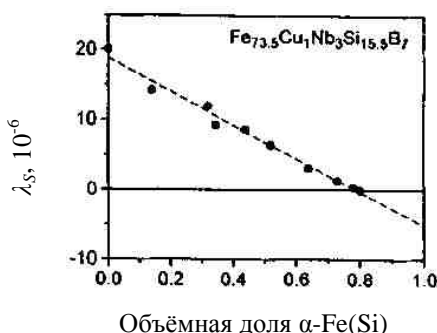


Рисунок 1.8 – Зависимость магнитострикции насыщения  $\lambda_s$  от объёмной доли кристаллитов  $\alpha$ -Fe(Si) в аморфно-нанокристаллическом сплаве  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{15,5}B_7$  после разных режимов отжига [60]

### 1.4.3 Поверхностная магнитострикция и магнитострикция границ зёрен

Недостатками формулы (1.16) является то, что она не учитывает изменение магнитострикции аморфной фазы  $\lambda_{am}$  при изменении её химического состава, происходящего при отжиге аморфно-нанокристаллического сплава, и влияние магнитострикции поверхностного слоя на зёрнах, который при размере зерна  $< 20$  нм имеет заметную объёмную долю.

Во многих исследованиях было установлено, что формула (1.16) не описывает экспериментальные измерения магнитострикции. С учётом изменения магнитострикции аморфной фазы при отжиге (эмпирический коэффициент  $k$ ) и вклада поверхностной магнитострикции  $\lambda_{surf}$  сферических зёрен, формула (1.16) принимает вид:

$$\lambda_{eff} = p\lambda_{cr} + (1 - p)(\lambda_{am} + pk) + p\lambda_{surf}(3 / R). \quad (1.17)$$

Формула (1.17) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, приведённые на рисунке 1.9 [61].

Кроме кристаллической ОЦК-фазы и аморфной фазы, методом мёссбауэровской спектроскопии обнаружено наличие третьей, зернограничной, ферромагнитной фазы [61-62]. Формула (1.17) с учётом магнитострикции зернограничного слоя  $\lambda_i$  толщиной  $\delta$  теперь [63-64] выглядит как:

$$\lambda_{eff} = p[1 - (3\delta / R)^2]\lambda_{cr} + [1 - p(1 + 3\delta / R)](\lambda_{am} + pk) + p(1 + 3\delta / R)(3\delta / R)\lambda_i. \quad (1.18)$$

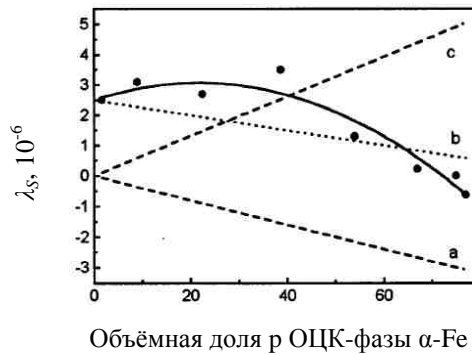


Рисунок 1.9 – Зависимость магнитострикции насыщения  $\lambda_s$  от объёмной доли кристаллитов ОЦК-фазы в аморфно-нанокристаллическом сплаве  $Fe_{85}Zr_7B_6Cu_2$  после разных режимов отжига [61]. Сплошная линия – описание экспериментальных точек формулой (1.17). Пунктирные линии соответствуют различным вкладам в эффективную магнитострикцию по формуле (1.17): а – от кристаллитов  $p\lambda_{cr}$ ; б – от аморфной фазы  $(1 - p)(\lambda_{am} + pk)$ ; с – от поверхности зёрен  $p\lambda_{surf}(3 / R)$

Если толщина граничного слоя  $\delta$  пренебрежимо мала относительно радиуса зерна  $R$ , т.е.  $\delta / R \rightarrow 0$ , и учитывая, что  $\lambda_{surf} = \delta\lambda_i$ , тогда формула (1.18) переходит в формулу (1.17).

Недостатками формул (1.17) и (1.18) кроме линейной зависимости  $\lambda_{am}$  от химического состава аморфной фазы через эмпирический коэффициент  $k$  является то, что для описания ими экспериментальных данных средний радиус зерна  $R$  и толщина зернограничного слоя  $\delta$  должны быть одинаковыми для всех исследуемых образцов. Кроме того, если учесть сильную нелинейную зависимость магнитострикции  $\lambda_{cr}$  кристаллической ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe от химического состава твёрдого раствора в ней [65-66], то можно констатировать, что анализ эффективной магнитострикции  $\lambda_{eff}$  на основе формул (1.16)-(1.18) в вышерассмотренных работах отличается довольно низкой точностью.

#### 1.4.4 Влияние немагнитных матрицы и включений на магнитострикцию

Аналитическое рассмотрение сферических магнитострикционных частиц в немагнитострикционной матрице (либо матрице, магнитострикция которой пренебрежимо мала по сравнению с частицами), привело исследователей [67] к следующей зависимости эффективной магнитострикции:

$$\lambda_{eff} = p\lambda_{cr}(1,1538 - 1,2628\nu - 0,2122p^{2/3}) / (1 - 1,25\nu), \quad (1.19)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона матрицы. Использование модели, в которой сферические частицы расположены в матрице в узлах кубической решётки (т.е. при увеличении  $p$  невозможно полное замещение матрицы магнитострикционными частицами) привело к тому, что формула (1.19) неприменима для  $p > 0,8$  (например, при  $p = 1$  и  $\nu = 0,33$   $\lambda_{eff} = 0,8933\lambda_{cr}$ ). На рисунке 1.10 показано сравнение формулы (1.19) с экспериментом. Хорошо видно, что экспериментальные измерения несколько лучше описываются простой линейной зависимостью  $\lambda_{eff} = p\lambda_{cr}$ , нежели формулой (1.19).

#### 1.5 Методы измерения магнитострикции

Методы измерения магнитострикции ферромагнетиков подразделяются на прямые и косвенные. Прямые методы основаны на прямом измерении магнитострикционной деформации образца или магнитострикционного напряжения в нём при изменении его намагничённости. Косвенные методы основаны на измерении магнитоупругой анизотропии  $(3/2)\lambda_s\sigma$  вызванной внешним механическим напряжением  $\sigma$  или её компенсации каким-либо другим видом магнитной анизотропии.



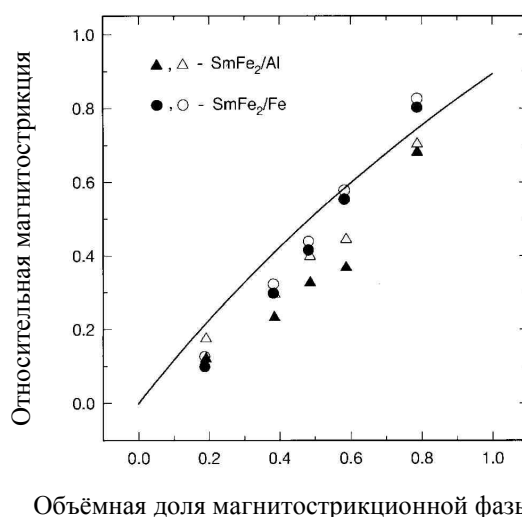


Рисунок 1.10 – Зависимость относительной магнитострикции от объёмной доли кристаллитов магнитострикционной фазы [67]. Закрашенные точки – измерения магнитострикции в поле 19 кЭ. Полые точки – экстраполяция измерений на бесконечное поле

### 1.5.1 Прямые методы для неплёночных образцов

Для измерения эффективной магнитострикции нанокристаллических материалов без подложек (массивные образцы, стержни, ленты, фольги, плёнки отделившиеся от подложек) применим весь спектр методов, разработанных за 170-летнюю историю изучения магнитострикции.

#### 1.5.1.1 Тензометрический метод

Идея метода [68] аналогична методу измерения теплового расширения твёрдых веществ с помощью проволочных датчиков. Проволочка наклеивается вдоль того направления, в котором необходимо измерить изменение линейного размера образца. По изменению электросопротивления проволочки при намагничивании образца, к которому она приклеена, определяется относительное изменение длины проволочки, а, следовательно, и образца.

#### 1.5.1.2 Метод механооптического рычага

Как и первый метод, этот [69] также заимствован из экспериментов по измерению теплового расширения образцов (в данном случае образцы в форме стержней или лент). Стержень жёстко закреплён вертикально за верхний конец (рисунок 1.11). Нижний конец стержня соединён с коротким плечом горизонтального рычага, а на конце длинного плеча

рычага горизонтально закреплено зеркало, с которого отражается «зайчик» на измерительную шкалу. Малое изменение длины стержня умножается на отношение длины длинного плеча рычага к короткому, после чего дополнительно увеличивается за счёт изменения угла отражения луча, падающего на зеркало.

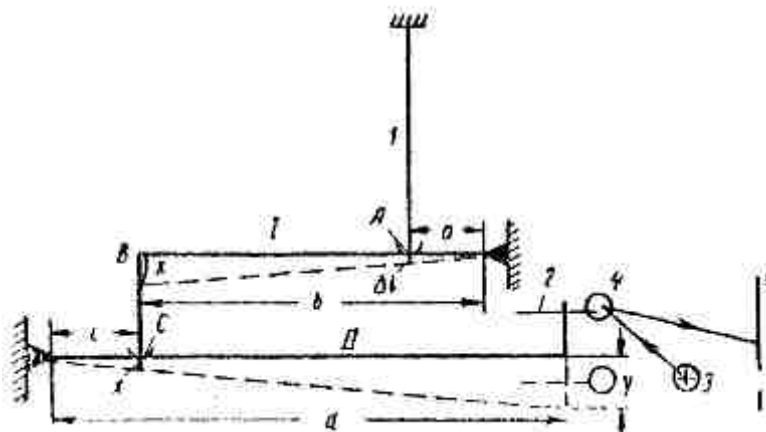


Рисунок 1.11 – Схема механооптического метода с двумя рычагами (I и II) с длинами  $b$  и  $d$ , соответственно. 1 – образец; A – точка соединения образца с рычагом I; если  $\Delta l$  – изменение длины образца, то  $x = \Delta l \cdot b/a$ . Рычаг I соединён с рычагом II в точках B и C.  $y = x \cdot d/l$ . 2 – ось, на которой закреплено зеркало 4; 3 – лампа; 5 – шкала, на которую падает отражённый луч. Схема из работы [70]

### 1.5.1.3 Интерференционный метод

В нём используется [71] интерференционный микроскоп аналогичный тому, который применяется для измерения толщин покрытий. Образец в форме стержня смещает связанное с ним зеркало (или полированный торец образца сам служит зеркалом), что приводит к передвижению интерференционных полос, количество которых зависит от величины абсолютного смещения зеркала.

### 1.5.1.4 Ёмкостный метод

Образец в форме стержня связан с одной из обкладок плоского воздушного конденсатора [72]. При изменении длины образца изменяется зазор между обкладками конденсатора. Ёмкость конденсатора линейно зависит от расстояния между его обкладками.

### 1.5.1.5 Методы, использующие зонды для микроскопии

Кроме вышеперечисленных методов, в качестве датчика перемещения свободного конца образца используются зонды сканирующего туннельного микроскопа [73-74], сканирующего оптоволоконного интерференционного микроскопа [75], атомно-силового микроскопа [76-77]. Рассмотрим их подробнее.

Измерение магнитострикции с помощью сканирующей силовой микроскопии началось в 1990 году [73] на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). Образец в форме ленты помещён в кварцевую трубу и может двигаться на масляной смазке только в плоскости ленты (рисунок 1.12). На торце свободного конца ленты закреплена алюминиевая фольга с напылённой на неё золотой плёнкой, которая исполняет роль туннелируемой поверхности. Туннельный эффект состоит в измерении электросопротивления между платиновой иглой и золотой поверхностью, через которые протекает ток (напряжение смещения на рисунке 1.12). Алюминиевая фольга с золотой плёнкой нужна для того, чтобы туннелирующая игла и туннелируемая поверхность находились вне магнитного поля. Т.к. ток, протекающий через иглу, очень мал (величиной в несколько наноампер), то при попадании иглы в магнитное поле, оно будет влиять на величину тока. Пьезопривод иглы поддерживает постоянное расстояние между иглой и поверхностью с целью поддержания постоянной величины электросопротивления между иглой и поверхностью. При изменении длины магнитострикционной ленты в магнитном поле пьезопривод иглы выдвигается или втягивается на ту же величину. Смещение измеряется стандартной пьезоэлектрической системой обратной связи. Измерение магнитострикции таким методом идейно совпадает с первыми прямыми методами (см. пункт 1.5.1). Недостаток метода: он применим только для образцов без подложек – ленты, проволоки, стержни.

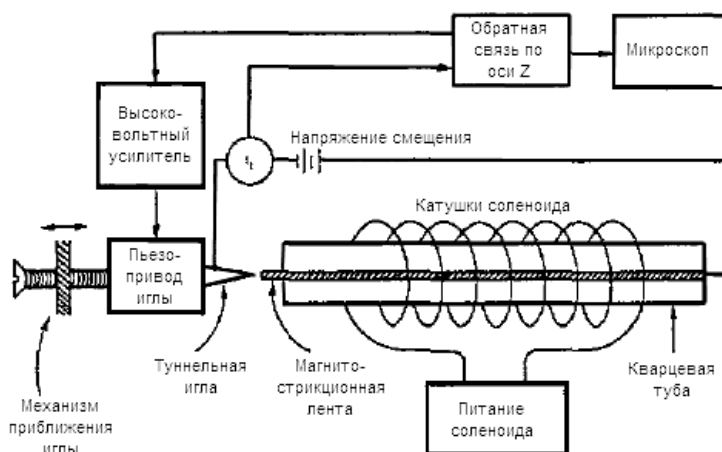


Рисунок 1.12 – Дилатометрия с помощью туннельной иглы для измерения магнитострикции [73]

Для проволок СТМ-метод был опубликован в 1995 году [74]. Также для проволок был применён метод с использованием сканирующего оптоволоконного интерференционного микроскопа, описанный в [75]; преимущество такого метода в том, что не нужно крепить к торцу образца алюминиевую фольгу с золотой плёнкой, т.к. интерференционный зонд не чувствителен к внешнему магнитному полю.

В 2004 году был опубликован метод измерения магнитострикции проволок на АСМ [76], не требующий особой подготовки образцов, как в методе с использованием СТМ. Метод основан на том, что ферромагнитная проволока, закреплённая с одного конца и помещённая в магнитное поле параллельное её оси, будет изменять свою длину, что отразится на смещении рельефа под зондом АСМ. Если в процессе сканирования включить магнитное поле, то сканируемый рельеф сместится в направлении поля на величину, равную  $\lambda \cdot l$ , где  $l$  – расстояние между закреплённым концом проволоки и точкой сканирования. Так по смещению рельефа можно определить магнитострикцию  $\lambda$  в данном магнитном поле. Недостатки метода: применим только на проволочных и массивных образцах; необходимо найти на поверхности образца участок с чётко различимым рельефом строго перпендикулярным направлению поля, чтобы можно было однозначно определить величину смещения рельефа при включении поля; требует микроскоп с высокой разрешающей способностью в плоскости сканирования. Отечественные исследователи повторили этот эксперимент в 2006 году [77].

### 1.5.2 Косвенные методы для неплёночных образцов

Все косвенные методы для массивных образцов и плёнок без подложек основаны на изменении эффективной магнитной анизотропии  $K_{eff}$  образца за счёт приложения к нему внешнего механического напряжения различной симметрии (растяжение, сжатие или кручение) и в различных условиях намагничивания (в области гистерезиса или за его пределами).

#### 1.5.2.1 Намагничивание под внешним механическим напряжением

Метод [78] основан на изменении эффективной магнитной анизотропии  $K_{eff}$  образца при приложении к нему внешнего механического напряжения. При приложении к образцу внешнего механического напряжения одного знака с магнитострикцией, это напряжение вызовет обратный магнитоупругий эффект, который приведёт к снижению эффективной анизотропии  $K_{eff}$ . При приложении напряжения противоположного по знаку

магнитострикции, эффективная анизотропия  $K_{eff}$  будет увеличиваться за счёт увеличения в ней доли магнитоупругой анизотропии  $(3/2)\lambda_s\sigma$ . При сильных напряжениях, противоположных по знаку магнитострикции, кривая намагничивания станет прямой, наклон которой (магнитная восприимчивость  $\chi$ ) будет обратно пропорционален величине внешнего напряжения (рисунок 1.13):

$$\chi = M_s^2 / (3\lambda_s\sigma). \quad (1.20)$$

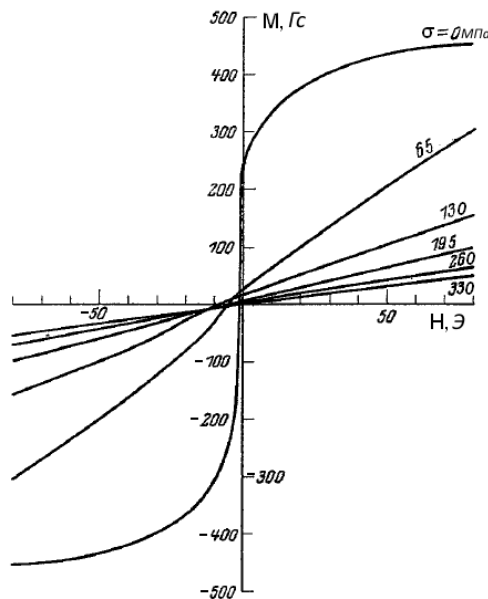


Рисунок 1.13 – Кривые размагничивания Ni стержня в зависимости от величины растягивающего напряжения [78]

В случае, когда технически возможно приложить напряжение только одного знака с магнитострикцией, вместо магнитной восприимчивости точнее будет измерять непосредственно эффективную магнитную анизотропию [79], равную площади в первом квадранте слева от кривой намагничивания:

$$K_{eff} = \int_0^{M_s} H dM. \quad (1.21)$$

В магнитных полях за пределами магнитного гистерезиса изменение  $\Delta K_{eff}$  эффективной анизотропии зависит от изменения  $\Delta\sigma$  внешнего напряжения:

$$\Delta K_{eff} = (3/2)\lambda_s\Delta\sigma. \quad (1.22)$$

Метод применим для конструирования датчиков натяжения [80].

За пределами магнитного гистерезиса для измерений магнитострикции также можно использовать измерения закона приближения намагниченности к насыщению [81-82] в присутствии внешних или внутренних механических напряжений.

#### 1.5.2.2 Метод малоуглового вращения намагниченности

В этом методе [83-84] образец, намагниченный до состояния близкого к насыщению, находится под одновременным воздействием внешнего напряжения и слабого переменного магнитного поля (создаваемого, например, переменным током, протекающим сквозь образец). Суть метода заключается в том, чтобы изменение магнитоупругой анизотропии от воздействия внешнего напряжения (формула (1.22) из подпункта 1.5.2.1) компенсировать изменением напряжённости переменного поля так, чтобы намагниченность образца оставалась постоянной (что контролируется по величине ЭДС создаваемого намагниченностью образца в катушке, намотанной на образец). Тогда магнитострикция образца

$$\lambda_s = -M_s \Delta H / (3\Delta\sigma), \quad (1.23)$$

где  $\Delta H$  – изменение напряжённости переменного поля, необходимое для компенсации изменения внешнего напряжения  $\Delta\sigma$ .

#### 1.5.2.3 Метод кручения проволоки

Из исследуемого ферромагнитного материала изготавливается тонкая проволока, которую помещают в намагничивающийся соленоид [85]. Проволока находится в вертикальном положении, при этом один конец ее жестко закреплен, а к другому присоединена рамка, по которой пропускают ток. Эта рамка свободно вращается между полюсами электромагнита. Для определения магнитострикции исследование проводят при двух условиях: при наличии магнитного поля, когда образец находится в насыщенном состоянии, и без поля. В первом случае угол закручивания нити пропорционален вращающему моменту рамки. Во втором случае, когда поле отсутствует, угол закручивания нити не будет линейной функцией вращающего момента, так как в этом случае имеется не только упругая деформация, но и деформация, связанная с переориентацией доменов при появлении магнитоупругой анизотропии. При достаточно больших натяжениях зависимость становится опять линейной как в первом случае. Из

измерений в магнитном поле и без поля можно рассчитать магнитострикцию насыщения  $\lambda_s$ .

### 1.5.3 Прямые методы для плёночных образцов

Прямые измерения магнитострикции ферромагнитных плёнок на подложках начаты в 1976 году [86] с ёмкостного метода. В этом методе плёночный образец является одной из обкладок плоского воздушного электрического конденсатора. Эта обкладка выполнена в виде вытянутого прямоугольника, один из узких торцов которого жёстко закреплён. Система «плёнка-подложка» ведёт себя как биметалл, в котором напряжения, возникающие в тонком слое (плёнка), сдерживаются толстым слоем (подложка). Что приводит не к растяжению плёнки, а к изгибу подложки. Напряжения в плёнке в такой системе описываются уравнением Стони [87]. Геометрия образца для измерений представлена на рисунке 1.14: плёнка толщиной  $h_f$  на подложке толщиной  $h_s$ . На расстоянии  $l$  от закреплённого конца изгиб  $D$ , вызванный магнитострикционной деформацией  $\lambda$  от магнитного поля, приложенного вдоль консоли, равен:

$$\lambda = \frac{D}{3} \frac{h_s^2}{h_f l^2} \frac{E_s / (1 + \frac{l}{l+w} \nu_s)}{E_f / (1 + \nu_f)}, \quad (1.24)$$

где  $E_f$  и  $E_s$  – модули Юнга плёнки и подложки, соответственно;  $\nu_f$  и  $\nu_s$  – коэффициенты Пуассона плёнки и подложки, соответственно;  $w$  – ширина плёнки. Формула применима при выполнении условий  $h_f / h_s \leq 0,01$  и  $w / l \leq 0,5$  (формула (1.24) приведена с учётом изменений, изложенных в [88]).

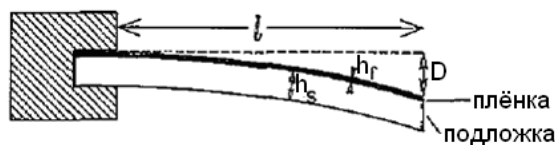


Рисунок 1.14 – Геометрия консоли для измерения магнитострикции тонких плёнок

Вместо ёмкости воздушного конденсатора в качестве показателя изгиба подложки может использоваться: отклонение луча лазера, падающего на свободный конец подложки [89-90]; интерференционный зонд [91]; зонд для наноиндентирования [92]. Эти методы в литературе получили общее название консольных.

#### 1.5.4 Косвенные методы для плёночных образцов

Суть косвенных методов для плёночных образцов та же, что в косвенных методах для массивных образцов. Различие заключается в том, что внешнее механическое напряжение прикладывается к плёнке посредством изгиба подложки [93]. В таких методах также используются формулы (1.21)-(1.23), но в них  $\sigma = E_f t / (2R)$ , где  $E_f$  – модуль Юнга плёнки,  $t$  – толщина подложки,  $R$  – радиус кривизны изогнутой подложки. На эксперименте при закреплении образца с двух узких сторон и его прогибе посередине вместо радиуса кривизны подложки  $R$  удобнее контролировать прогиб середины подложки  $D$  [94], связанный с кривизной подложки  $R = (l^2 + 4D^2) / 8D$ , где  $l$  – длина подложки. В случае, когда  $l \gg D$ , то  $R = l^2 / 8D$ . И тогда напряжение в плёнке равно  $\sigma = 4E_f t D / (l^2 + 4D^2)$  или в случае  $l \gg D$ :  $\sigma = 4E_f t D / l^2$ . И поле анизотропии, вызванное напряжением, равно  $H_a = 3\lambda_s \sigma / M_s$ .

Другой косвенный метод основан на измерении смещения резонансного поля  $\Delta H$  (при постоянной частоте ВЧ-поля) ферромагнитного резонанса при приложении к образцу внешнего механического напряжения [95]. Магнитострикция насыщения  $\lambda_s$  определяется по формуле (1.23). Метод впервые был использован в работе [96].

#### 1.5.5 Методы визуализации локальных магнитострикционных деформаций

Последние достижения в изучении магнитострикции связаны с развитием сканирующей зондовой микроскопии. Благодаря ей стало возможным прямое наблюдение локальных (внутризеренных) магнитострикционных деформаций [97-99].

В 1996 году был представлен метод измерения магнитострикции на атомно-силовом микроскопе (АСМ) магнитотвёрдого сплава Terfenol-D ( $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2$ ) с гигантской магнитострикцией ( $\lambda_s > 10^{-4}$ ), основанный на измерении градиента деформации зёрен [97]. На этом сплаве визуально показано, что поверхностная доменная структура вызывает деформацию зёрен в направлении векторов намагниченности, что является следствием магнитострикционных деформаций внутри доменов. Величина отклонения (градиент деформации) поверхности зёрна от горизонтальной поверхности образца связывается с величиной магнитострикции в направлении вектора намагниченности внутри этого зерна. Показана зависимость градиента деформации от магнитного состояния образца: авторы сравнивают деформацию поверхности в размагниченном состоянии и в состоянии остаточной намагниченности. Метод применим только к материалам, имеющим зерно и области спонтанной намагниченности одного размера (чтобы точно связать деформацию



зерна с магнитострикцией домена), и обладающим гигантской магнитострикцией (чтобы деформация домена была различима на АСМ-снимке).

В 2000 году на конференции Modern Trends in Magnetostriction Study and Application (22 мая – 2 июня 2000, Киев, Украина) был представлен метод измерения магнитострикции магнитно-мягких образцов с помощью АСМ [98]. Образец (может быть как массивный, так и плёночный) намагничивается перпендикулярно своей поверхности в переменном поле с прямоугольной синусоидой с частотой 10 Гц. За счёт магнитострикции в направлении приложения поля (по нормали к поверхности образца) поверхность образца совершает колебательные движения с частотой 20 Гц в направлении поля (магнитострикция – чётный эффект, т.е. её знак не зависит от знака поля, поэтому за один период переменного внешнего поля в образце происходят две магнитострикционных деформации). При АСМ сканировании такой колеблющейся поверхности со скоростью намного выше частоты колебаний, на АСМ снимке будет видна амплитуда колебаний в виде чередующихся полос двух высот, соответствующих моментам, когда образец в поле и без поля. Т.к. амплитуда колебаний составляет несколько ангстрем, то она легко теряется на фоне естественного рельефа образца, поэтому область сканирования должна быть выбрана минимальной из возможных размеров, чтобы снизить интервал высот естественного рельефа, попадающего в область сканирования. Авторы метода использовали область сканирования  $5 \times 5 \text{ нм}^2$ , что требует использования контактного режима работы АСМ, высококачественных кантилеверов для этого режима и высокоточной головки микроскопа.

Те же исследователи предложили метод визуализации доменной структуры образца, основанный на разнице в величине и направлении магнитострикции домена и междоменной стенки [99]. Образец помещают в переменное поле с частотой, равной половине частоты механического резонанса кантилевера АСМ (чтобы поверхность образца колебалась с двойной частотой, равной резонансной частоте кантилевера, за счёт чётности магнитострикции). В случае, когда намагничивание идёт за счёт вращения векторов намагниченности внутри доменов, магнитострикционные деформации локализованы внутри доменов. При сканировании поверхности, кантилевер, попадая своей иглой на области доменов, колеблющихся на двойной частоте поля, будет входить в резонанс, что отразится на АСМ-снимке. Таким образом, АСМ-снимок будет одновременно отображать топографию поверхности и её доменную структуру. Недостатком этого метода, кроме его высокой требовательности к разрешающей способности атомно-силового микроскопа, является его применимость только для

материалов с достаточно высокой магнитной анизотропией, при которой существуют доменные стенки.

## 1.6 Выводы из главы 1

Из проведённого анализа литературы видно, что модель случайной анизотропии не рассматривает влияние магнитоупругой, магнитоэластической и поверхностной магнитной анизотропий на эффективную локальную магнитную анизотропию. Для заполнения этих пробелов необходимы комплексные сравнительные исследования нанокристаллических материалов с различным фазовым составом (магнитные и немагнитные фазы), химическим составом фаз, дефектами структуры и макронапряжениями для количественных оценок возможных в них видов магнитной анизотропии. Отметим отсутствие систематических исследований количественных взаимосвязей между химическим составом, фазово-структурным состоянием, параметрами магнитной структуры и магнитными свойствами, что является необходимым для целенаправленного создания новых магнитно-мягких материалов.

В соответствии с этим, целью работы было поставлено исследование влияния фазового и структурного состояний на статические магнитные свойства нанокристаллических плёнок системы Fe-Zr-N.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие 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 параметров магнитной структуры полученных плёнок:
  - 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 ( $H_a$ );
4. Определить величины компонентов локальной магнитной анизотропии ( $H_a$ );
5. Разработать метод измерения магнитострикции плёнок, расположенных на неферромагнитных подложках, и измерить магнитострикцию исследуемых плёнок;
6. Исследовать статические магнитные свойства ( $B_s$ ,  $H_c$ ) полученных плёнок и изучить влияние фазового и структурного состояний на статические магнитные свойства.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

В этом разделе описаны условия получения исследованных плёнок и традиционные методы, использованные для их изучения.

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 Zr = 0...12 ат.% и N = 0...16 ат.%. В ранее проведённых исследованиях плёнок Fe-ZrN установлено [2], что наименьшая коэрцитивная сила достигается после вакуумных отжигов в интервале температур 400-500°C.

### 2.1 Магнетронное напыление исследованных плёнок $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Zr}_x\text{N}_y$

В работе были исследованы достаточно толстые пленки (толщины 180-500 нм), полученные напылением на подложки из покровного стекла толщиной 0,2 мм [100], аморфного  $\text{SiO}_2$  (толщина 1 мм) и многослойные подложки Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (монокристалл Si 0,4 мм ориентировки 001 + аморфный SiO<sub>2</sub> 0,4 мкм + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 0,16 мкм – верхний слой, на который нанесена исследованная плёнка  $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Zr}_x\text{N}_y$ ), используемые в микроэлектронике. Плёнки были получены реактивным магнетронным распылением в атмосфере Ar или Ar+N<sub>2</sub> на постоянном токе и высокочастотным распылением из трёх литых мишеней: чистые Ni и Fe и сплав Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub>. Плёнки Ni были использованы для апробации метода измерения магнитострикции и сравнения результатов с литературными данными.

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

#### 2.1.1 Изготовление мишеней для магнетронного напыления

Для магнетронного напыления были использованы три литые мишени: из чистых Ni

и Fe и из сплава  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ . Мишень  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$  была получена в ГИРЕДМЕТ сплавлением компонентов мишени, в данном случае карбонильного железа и йодидного циркония, в вакуумно-дуговой печи с нерасходуемым W электродом [101]. Выплавку слитков проводят в следующем порядке. В тигель загружают шихтовый материал (куски железа и легирующего элемента – циркония). После вакуумирования камеру заполняют инертным газом (аргоном), возбуждают дугу путем касания катода и материала. Затем устанавливают требуемые длину дуги, силу тока и выдерживают материал под воздействием дугового разряда до полного расплавления. В результате плавки получают слиток, который затем подвергают токарной обработке до размеров цилиндра диаметром  $\approx 100$  мм и высотой  $\approx 5$  мм.

### 2.1.2 Распылительная вакуумная установка для магнетронного напыления

Все исследованные в работе плёнки изготовил в ИРЭ РАН к.т.н. Крикунов А.И. методами магнетронного реактивного распыления мишени на постоянном токе (dc) и высокочастотного (rf) магнетронного реактивного распыления. Для этих целей использовалась планарная распылительная вакуумная установка УРМ 3.279.051 (рисунок 2.1). В данной установке демонтирован источник ионов и установлены четыре планарных магнетронных распылительных системы. Откачная система состоит из механического насоса предварительной откачки и диффузионного насоса с азотной ловушкой, обеспечивающих предварительный вакуум  $\sim 10^{-6}$  мм.рт.ст. Установка оборудована системой напуска газов (3 канала), каруселью для размещения и вращения подложек, а также нагревателем подложек.

Нагреватель подложек обычно используют для обеспечения лучшей адгезии, то есть для лучшего сцепления ионов материала с подложкой, так как он снижает градиент температур между подложкой и осаждаемой пленкой. Однако необходимо отметить, что использование обогрева подложек не позволяет формировать в пленках наноструктуру, так как приводит к росту зерен. В связи с этим обогрев подложек не производился.

Блок питания распылительной системы, в случае магнетронного напыления на постоянном токе, был реализован на основе имеющегося в установке блока питания источника ионов. Он обеспечивает подачу на мишень постоянного напряжения до 1,5 кВ при токе до 2,5 А. В случае высокочастотного магнетронного напыления, в качестве источника питания использовался генератор с частотой 13,56 МГц мощностью 600 W и согласующее устройство.

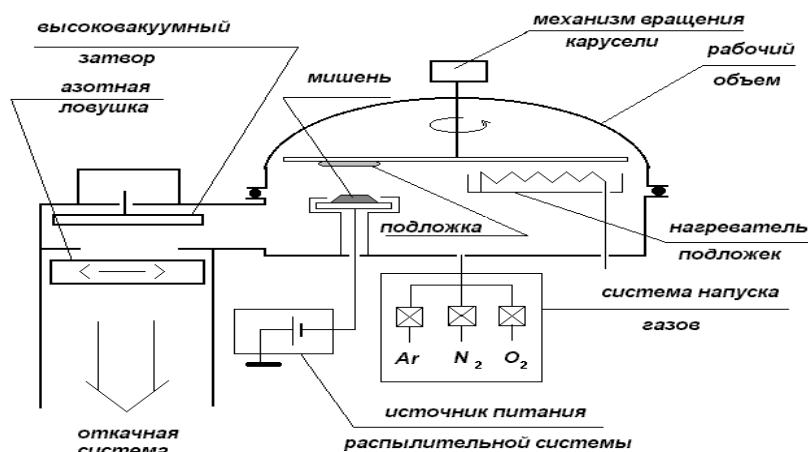


Рисунок 2.1 – Магнетронная распылительная система для осаждения пленок

Физические основы получения пленок в магнетронных распылительных системах достаточно хорошо изучены [102]. Для метода магнетронного распыления характерно то, что источником ионов является плазма, поддерживаемая вторичными электронами, эмитируемыми катодом. При этом электроны ускоряются до разницы потенциалов между катодом и плазмой, а траектории их искривляются действием постоянного магнитного поля системы. В результате действия электрического и магнитного полей электроны эффективно ионизуют остаточный газ, слабо участвуя в непосредственной бомбардировке поверхности подложки. Ионы рабочего газа, ускоряясь в направлении мишени, бомбардируют ее, обеспечивая эмиссию вторичных электронов и распыление материала мишени. Элементарным актом, обеспечивающим перенос атомов с поверхности мишени на подложку, считается передача импульса от иона атомам приповерхностного слоя мишени непосредственно, либо через серию упругих столкновений.

Необходимо отметить, что перед каждым процессом напыления необходимо проводить очистку мишени, так называемое предраспыление. Так же для улучшения качества получаемых образцов необходимо предварительно подготавливать подложки. Подготовка подложек состояла в следующем:

1. Гидромеханическая обработка в моющих жидкостях;
2. Травление в хромовой смеси ( $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ );
3. Промывка и кипячение в дистиллированной воде;
4. Сушка подложек при помощи обдувки сухим воздухом или инертным газом.

В процессе магнетронного распыления мишени на её поверхности образуется так называемая зона эрозии, в пределах которой процессы распыления идут наиболее интенсивно.

### 2.1.3 Параметры магнетронного напыления плёнок $Fe_{100-x-y}Zr_xN_y$

В работе были исследованы достаточно толстые пленки (толщины 180-500 нм), полученные магнетронным напылением на подложки из покровного стекла толщиной 0,2 мм [100], аморфного  $SiO_2$  (толщина 1 мкм) и многослойные подложки  $Si/SiO_2/Si_3N_4$  (монокристалл Si 0,4 мм ориентировки 001 + аморфный  $SiO_2$  0,4 мкм +  $Si_3N_4$  0,16 мкм – верхний слой, на который нанесена исследованная плёнка  $Fe_{100-x-y}Zr_xN_y$ ), используемые в микроэлектронике.

Образцы Ni, Fe и  $Fe_{90}N_{10}$  на подложках из покровного стекла для измерений магнитострикции и изучения компонентов магнитной анизотропии были получены методом магнетронного реактивного распыления мишени на постоянном токе. Условия получения пленок представлены в таблице 2.1.

Пленки составов  $Fe_{95}Zr_5$  и  $Fe_{85}Zr_5N_{10}$  на подложках из покровного стекла для измерений магнитострикции и изучения компонентов магнитной анизотропии были получены методом высокочастотного реактивного магнетронного напыления. Условия получения пленок представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Условия и режимы напыления пленок Ni, Fe и  $Fe_{90}N_{10}$

Параметры напыления	Ni	Fe	$Fe_{90}N_{10}$
Мощность W, Вт	300		
Предварительный вакуум $P_0$ , мм.рт.ст.	$2 \times 10^{-6}$		
Давление азота $P_{N_2}$ , мм.рт.ст.	0	0	$2,5 \times 10^{-4}$
Давление аргона $P_{Ar}$ , мм.рт.ст.	$3,5 \times 10^{-3}$		
Время напыления t, мин	2	5	5
Содержание азота в газовой смеси, об.%	0	0	6,5
Скорость напыления v, нм/с	1,5	1,23	1
Толщины пленок, нм	180	370	300

Таблица 2.2 – Условия напыления пленок  $Fe_{95}Zr_5$  и  $Fe_{85}Zr_5N_{10}$

Параметры напыления	$Fe_{95}Zr_5$	$Fe_{85}Zr_5N_{10}$
Частота генератора, МГц	13,56	
Мощность W, Вт	300	
Предварительный вакуум $P_0$ , мм.рт.ст.	$2 \times 10^{-6}$	
Давление азота $P_{N_2}$ , мм.рт.ст.	0	$2,5 \times 10^{-4}$
Давление аргона $P_{Ar}$ , мм.рт.ст.	$3,5 \times 10^{-3}$	
Время напыления t, мин	5	7,5
Содержание азота в газовой смеси, об.%	0	6,5
Скорость напыления v, нм/с	1,18	1
Толщины пленок, нм	370	500

Для изучения влияния угла наклона при наклонном напылении и последующего отжига на микромагнитную структуру были получены пленки номинального химического состава  $Fe_{77}Zr_7N_{16}$  при 4 разных углах напыления методом высокочастотного реактивного магнетронного напыления на подложки  $SiO_2$  и  $Si/SiO_2/Si_3N_4$ . Условия получения пленок представлены в таблицах 2.3 и 2.4. Наклонное напыление создаёт наведённую магнитную

анизотропию, которая имеет множество технических применений, в частности она влияет на частоту ферромагнитного резонанса. Большой фундаментальный интерес представляет сосуществование наведённой анизотропии со случайной анизотропией и вызванные этим модификации модели случайной анизотропии.

Таблица 2.3 – Параметры магнетронного напыления плёнок Fe<sub>77</sub>Zr<sub>7</sub>N<sub>16</sub>

Параметры напыления	Значения
Мощность, Вт	300
Рабочее давление, мм.рт.ст.	$3,5-3,7 \times 10^{-3}$
Остаточное давление, мм.рт.ст.	$5 \times 10^{-6}$
Расстояние мишень-подложка, мм	50
Скорость роста пленок, нм/с	0,5
Состав рабочего газа	Ar + 10% N <sub>2</sub>

Таблица 2.4 – Условия напыления пленок Fe<sub>77</sub>Zr<sub>7</sub>N<sub>16</sub>

№ серии	ат.%Zr в мишени	об.%N в газовой смеси	Время напыления, мин.	Толщина, нм	Угол наклона, град.	Подложка
1	5	10	16	500	0	SiO <sub>2</sub>
Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>						
2					10-15	SiO <sub>2</sub>
						Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
3					20-25	SiO <sub>2</sub>
						Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
4					30-35	SiO <sub>2</sub>
						Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

## 2.2 Вакуумный отжиг исследованных плёнок

Вакуумный отжиг образцов проводили при температурах 400°C и 500°C в течение 1 часа, вакуум  $(1-3) \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. Скорость нагрева 2°C/мин, скорость охлаждения не более 10°C/мин. Выбор температур отжигов основан на ранее проведённых исследованиях плёнок Fe-Zr-N [18], которые показали, что наименьшая коэрцитивная сила достигается после отжигов в интервале температур 400-500°C; скорости нагрева и охлаждения выбраны так, чтобы добиться наименьшей вероятности отслоения плёнок в процессе отжигов.

Электропечь вакуумная «Отжиг-4» (лаб. №7 ИМЕТ РАН) предназначена для отжига образцов различных металлов и сплавов в вакууме. Производитель: ООО «Бриаком», год

выпуска – 2003. Габариты электропечи, мм: длина 1800, ширина 800, высота 1410; масса электропечи не более 500 кг; размер рабочей зоны: диаметр – не менее 90 мм, длина – не менее 150 мм; точность поддержания температуры в точке регулирования для диапазона температур 400....700°C  $\pm$  5°C, для диапазона температур 250....400°C  $\pm$  15°C; вакуумная система должна обеспечивать (при прогреве вакуумных магистралей и заполнении системы между процессами осушенным азотом) получение предельного вакуума не хуже  $(1...2) \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст и во время технологического процесса не хуже  $(5...7) \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. при обработке не дающих испарений изделий. Внешний вид вакуумной электропечи «Отжиг-4» представлен на рисунке 2.2. Вакуумная печь обеспечивает чистый (без углерода) вакуум благодаря откачке при помощи турбомолекулярного насоса (ТМН 150/63). Нагрев осуществляется накаtywаемой печью сопротивления с тремя независимыми нагревателями. Печь позволяет осуществлять ступенчатый нагрев и охлаждение с различной скоростью (2-30°C/мин). Для проведения отжига образцы должны обладать твердой поверхностью, не давать испарений. Это – пленки, объемные малогабаритные образцы различных сплавов.



Рисунок 2.2 – Внешний вид вакуумной электропечи «Отжиг-4»

### 2.3 Химический состав исследованных плёнок

Известно, что физические и механические свойства материалов во многом определяются их химическим составом. Существуют различные способы определения химического состава материалов, например, масс-спектрометрия, эмиссионная спектроскопия с искровым возбуждением, рентгеноспектральный микроанализ. Главная



трудность изучения химического состава исследованных пленок заключалась в том, что одним из основных легирующих элементов являлся азот (легкий элемент), который очень сложно определить с достаточной точностью. С целью определения химического состава образцов был проведен рентгеноспектральный микроанализ, т.к. этот метод является одним из наиболее освоенных и позволяет определять содержание легких элементов в пленке с погрешностью 1–2 ат.%.

Рентгеноспектральный микроанализ выполнен в Центре коллективного пользования МФТИ совместно с аспирантом МФТИ Коростылёвым Е.В. на растровом электронном микроскопе (РЭМ) FEI Quanta 200 (рисунок 2.3).

Основные возможности РЭМ FEI Quanta 200:

- 1) Возможность измерения в высоком ( $10^{-5}$  мм.рт.ст.) и низком (до 1 мм.рт.ст. - для измерения диэлектрических образцов) вакууме;
- 2) Диапазон ускоряющих напряжений от 100 В до 30 кВ;
- 3) Регистрация истинно-вторичных и упруго-отраженных электронов;
- 4) Приставка для изучения катодолюминесценции (Gatan) в диапазоне длин волн от 300 нм до 1000 нм при температуре образца выше 80 К;
- 5) Приставка для рентгеноспектрального микроанализа (EDAX): энергодисперсионный и волновой спектрометры;
- 6) Приставка для исследования дифракции обратно-рассеянных электронов.



Рисунок 2.3 – Внешний вид растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200

РЭМ состоит из электронной пушки, системы электромагнитных линз, предметного столика, системы сканирования (может быть реализована путем перемещения микронзонда по образцу или путем перемещения образца относительно микронзонда), детекторов рентгеновского излучения и вторичных электронов, оптической системы наблюдения и системы отображения и обработки данных. Вольфрамовая нить,

находящаяся в электронной пушке, под действием электрического тока нагревается и испускает электроны, при этом она является катодом. Эмитированные электроны разгоняются до разности потенциалов между катодом и анодом, которая может составлять несколько сотен кВ. Полученные таким образом электроны проходят через систему электромагнитных линз, которая формирует из них достаточно узкий пучок диаметром до 1 – 10 нм. Этот пучок падает на поверхность образца и электроны взаимодействуют с веществом, при этом основными являются неупругие столкновения падающих электронов с электронами образца и упругие столкновения с ядрами. В результате падения высокоэнергетического электронного пучка на поверхность образца в нем возникают различные области возбуждения процессов взаимодействия электронов с веществом (рисунок 2.4).

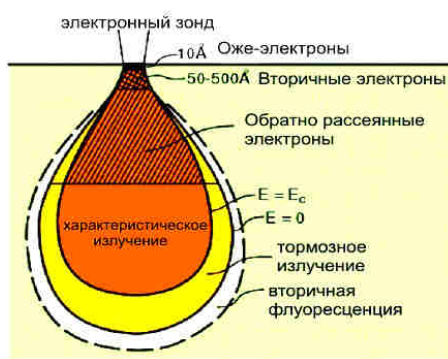


Рисунок 2.4 – Области возбуждения в объекте разных процессов взаимодействия электронов с веществом

Наибольший интерес для нас представляет область характеристического излучения, так как именно энергия возбужденного характеристического излучения элемента позволяет судить о его количестве в образце. Зона характеристического излучения находится на некотором удалении от поверхности образца, поэтому необходимо принять поправку на поглощение рентгеновского излучения. Необходимо, так же, ввести поправки на флуоресценцию и различие атомных номеров эталона и образца (ZAF-коррекция). Благодаря высокому уровню развития современной электроники, весь процесс испытаний и обработки результатов исследования практически полностью автоматизирован и осуществляется с помощью ЭВМ.

Необходимо отметить, что качество изображения, глубина анализируемого слоя и разрешающая способность РЭМ сильно зависят от энергии электронов, диаметра электронного зонда и природы анализируемого материала. Более подробно принцип работы растрового электронного микроскопа описан в [103].

В связи с тем, что одним из основных легирующих компонентов является азот (легкий элемент), для повышения точности измерений был использован образец

известного химического состава, энергетический спектр которого принят за эталон. Сведения об эталоне приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Химический состав использованного эталона

Fe, масс. %	Zr, масс. %	N, масс. %	Толщина пленки, мкм	Подложка	Состояние
77,93	18,67	3,40	0,7	SiO <sub>2</sub>	Исх., без ТО

#### 2.4 Фазовый состав, структура и макронапряжения в исследованных плёнках

Структурные исследования выполнены рентгенодифракционным методом в ИМЕТ РАН. Рентгеновские методы исследования структуры тонких поликристаллических пленок являются неразрушающими, позволяют исследовать интегральные структурные характеристики многослойных композиций, не требуют специальной подготовки пленок или предварительной обработки их поверхности.

Для определения фазового состава пленок использовали метод дифракции рентгеновских лучей. Определение фазового состава является наиболее распространенной задачей рентгеновской дифракции. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку, а значит, характеризуется и определенным набором межплоскостных расстояний.

Особенностями дифракционной картины от тонких поликристаллических пленок являются:

- присутствие отражений от подложки, а в случае многослойных композиций (пленок) — отражений от всех или нескольких кристаллических слоев;
- наличие в пленках часто встречающейся четкой аксиальной текстуры (одно- или многокомпонентной). Это не позволяет сопоставлять относительные интенсивности экспериментально полученных дифракционных отражений с табличными значениями для бестекстурных образцов. Из-за текстуры самая интенсивная линия может отсутствовать, а слабая – стать наиболее интенсивной [104].

Съемка полнопрофильных дифрактограмм пленок, исследуемых в данной работе, проводилась на управляемом персональным компьютером дифрактометре ДРОН-3 (рисунок 2.5) с использованием графитового монохроматора на излучении Cu-K<sub>α</sub>. Интервал съемки по 2Θ 5-80° с шагом 0,05°, экспозиция на точку съемки выбиралась равной 3 секундам. Полученные дифрактограммы анализировали на ПК с помощью специального пакета программ, включающих в себя программы PHAN, PHAN%, OUTSET и SPECTRUM [105]. Точные положения (2Θ) всех присутствующих на дифрактограммах пиков, которые соответствуют межплоскостным расстояниям  $d_{HKL}$ , характеризующим

каждую фазу, и интенсивность пиков определяли с помощью программы OUTSET. Ряд полученных значений  $d_{HKL}$  сравнивали с табличными значениями выбранных по определенным критериям фаз, присутствующих в базе данных программы PHAN, тем самым, определяя фазовый состав пленок.

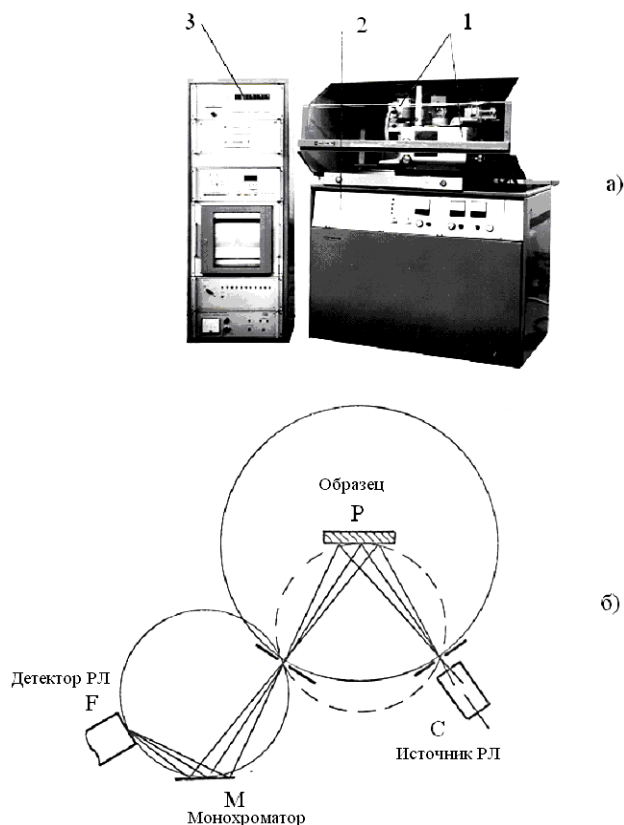


Рисунок 2.5 – (а) Аппарат рентгеновский ДРОН-3: 1 – стойка дифрактометрическая с гониометром ГУР-8, рентгеновской трубкой и детектором; 2 – устройство рентгеновское питающее; 3 – устройство электронно-вычислительное унифицированное УЭВУ-МІ-2. (б) Схема хода рентгеновских лучей

Тонкую кристаллическую структуру, в частности ОКР, принимаемый в наноматериалах за размер зерен присутствующих фаз, определяли по физическому уширению  $\beta$  рентгеновских линий. Выделение физического уширения линии,  $\beta$ , проводили методом аппроксимации с использованием программы PROFILE. По доле уширения,  $\beta$ , пропорциональной  $\sec \Theta$  определяли размер зёрен:  $D_3 = (\lambda \cdot \sec \Theta) / \beta$ .

Рентгеновский количественный фазовый анализ, т.е. определение количества какой-либо одной или всех фаз в многофазных композициях, основан на определении интенсивности линий исследуемых фаз и сравнении интенсивности линий определяемых фаз между собой или с интенсивностью линии эталонного образца, снимаемого в тех же условиях, полученной на рентгенограмме или дифрактограмме (метод подмешивания эталона или метод независимого эталона). В настоящее время для количественного

фазового анализа используется главным образом дифрактометр. Количественное соотношение присутствующих в пленке фаз определяли исходя из того, что интенсивность линий каждой фазы зависит от ее объемной доли. С помощью программы PHAN% создавали модельный спектр всех установленных в пленке фаз, и оптимизировали его под экспериментальный. В программе PHAN% оптимизация происходит путем варьирования объемной доли каждой фазы, ее периода решетки и модельных параметров уширения линий фаз (размера зерна и микродеформации зерна  $\epsilon$ ).

Макронапряжения  $\sigma$  в плёнках рассчитаны по параметрам решётки в двух кристаллографических направлениях по методу, предложенному в работе [106]:

$$\sigma_{\text{res}} = \frac{a_{h_1k_1l_1} - a_{h_2k_2l_2}}{2(a_{h_2k_2l_2} K_{h_1k_1l_1} - a_{h_1k_1l_1} K_{h_2k_2l_2})}, \quad (2.1)$$

где  $a_{h_1k_1l_1}$  и  $a_{h_2k_2l_2}$  – периоды кристаллической решётки фазы  $\alpha$ -Fe, определённые по дифракционным пикам 110 и 200;  $K_{h_1k_1l_1}$  и  $K_{h_2k_2l_2}$  – упругие константы кристаллографических плоскостей 110 и 200 ( $K_{hkl} = (\nu / E)_{hkl}$ , где  $\nu$  и  $E$  – коэффициенты Пуассона и модули Юнга соответствующих кристаллографических плоскостей) [106].

## 2.5 Атомно-силовая микроскопия

Для изучения топографии исследованных пленок, магнитно-силовой микроскопии и технической реализации нового консольного метода измерения магнитострикции был использован универсальный сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) NT-MDT Smena в ИРЭ РАН. Технические характеристики этого прибора представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Технические характеристики СЗМ NT-MDT Smena

Диапазон сканирования	50x50x2,2 мкм
Минимальный шаг сканирования	0,006 нм
Размер образца	не ограничен
Диапазон установок частоты сканирования	10 Гц – 2 МГц
Точность установки частоты	0,01 Гц
Диапазон перемещения платформы позиционирования образца	5x5 мм
Точность позиционирования платформы	5 мкм

Данный прибор позволяет осуществлять сканирование поверхности в контактном, полуконтактном (зонд периодически касается поверхности образца) и бесконтактном режимах, также возможно проведение магнитно-силовых исследований образца. Рассмотрим кратко принцип работы атомно-силового микроскопа в контактном режиме. В сканирующем зондовом микроскопе используются зонды кантилеверного типа, которые

состоят из консоли гибкого кантилевера и острой иглы. Изображение кантилевера с иглой представлено на рисунке 2.6.

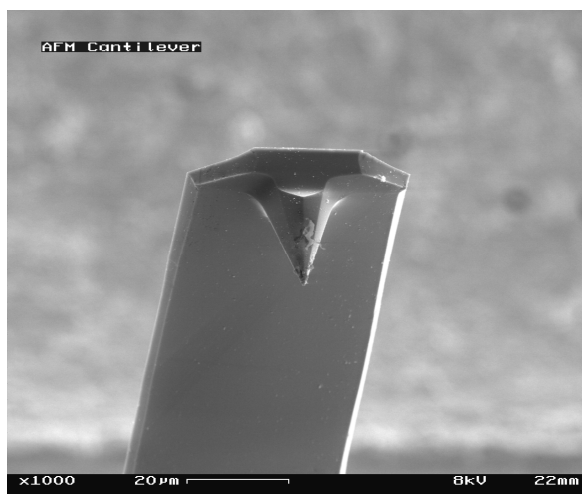


Рисунок 2.6 – РЭМ изображение кантилевера и иглы

Принцип работы сканирующего зондового микроскопа основан на зондировании поверхности образца острой иглой, которая находится на свободном конце кантилевера – гибкой пластины, закрепленной вторым концом на сканере. При взаимодействии с поверхностью образца кантилевер отклоняется на некоторую величину от изначально установленного значения; величина этого отклонения фиксируется с помощью регистрирующей системы и передается в компьютер, где величина отклонения зонда по нормали к поверхности интерпретируется как рельеф образца. Наглядно принцип работы сканирующего зондового микроскопа представлен на рисунке 2.7.

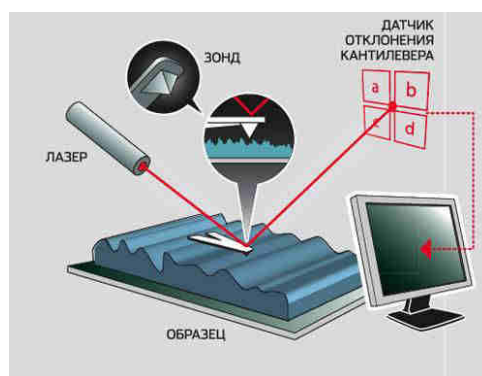


Рисунок 2.7 – Принцип работы атомно-силового микроскопа

## 2.6 Магнитно-силовая микроскопия

В методе магнитно-силовой микроскопии сканирование поверхности производится иглой покрытой ферромагнитным материалом (обычно кобальт), намагниченным

перпендикулярно сканируемой поверхности, при этом игла не касается сканируемой поверхности, а находится на фиксированном удалении от неё. За счёт диполь-дипольного взаимодействия между иглой и поверхностью возникают пандеромоторные силы между ними (магнитное взаимодействие), изгибающие кантилевер АСМ. Рельеф на АСМ изображении полученном таким методом отражает относительную напряжённость магнитного поля образца по нормали к его поверхности.

## 2.7 Вибрационная магнитометрия

Измерения статических магнитных свойств (намагниченность насыщения  $M_S$  и коэрцитивная сила  $H_C$ ) исследованных плёнок были проведены на вибрационном магнитометре в полях до 10 кЭ при комнатной температуре на Физическом факультете МГУ. При измерении магнитных свойств образцов внешнее магнитное поле прикладывали в плоскости образца (вдоль двух перпендикулярных направлений параллельных сторонам образца и в двух диагональных направлениях) и перпендикулярно плоскости образца для определения намагниченности насыщения и величины наведённой анизотропии.

Магнитометр – прибор для измерения характеристик магнитного поля и магнитных свойств веществ (магнитных материалов). Магнитометры классифицируют в соответствии с физическими явлениями, положенными в основу их действия. Принцип действия вибрационного магнитометра основан на индукционном методе измерения магнитных моментов, т.е. на явлении электромагнитной индукции – возникновении ЭДС в измерительной катушке при изменении проходящего сквозь её контур магнитного потока  $\Phi$ . Изменение потока  $\Delta\Phi$  в катушке вибрационного магнитометра связано с периодическим изменением положения (вращением, колебанием) измерительной катушки в измеряемом поле.

На рисунке 2.8 приведена схема вибрационного магнитометра. Образец, закрепленный на штоке, приводится в колебательное движение в системе измерительных катушек. При этом ось колебаний параллельна плоскости катушек, а магнитный момент образца, индуцируемый внешним магнитным полем, ориентирован перпендикулярно плоскости катушек. Катушки расположены на полюсах электромагнита, который является источником магнитного поля. На каждом полюсе в парах катушки соединены «встречно», а пары между собой – «последовательно». При движении образца вверх увеличивается магнитный поток в верхних катушках и уменьшается в нижних катушках. Возникающие в них ЭДС имеют разные знаки, но, благодаря встречному включению катушек,

складываются. Подобным образом развивается ситуация при движении образца вниз. В то же время, однородное поле электромагнита создает взаимно компенсирующиеся сигналы в катушках, которое благодаря такой схеме включения катушек не влияет на измеряемый магнитный момент образца.

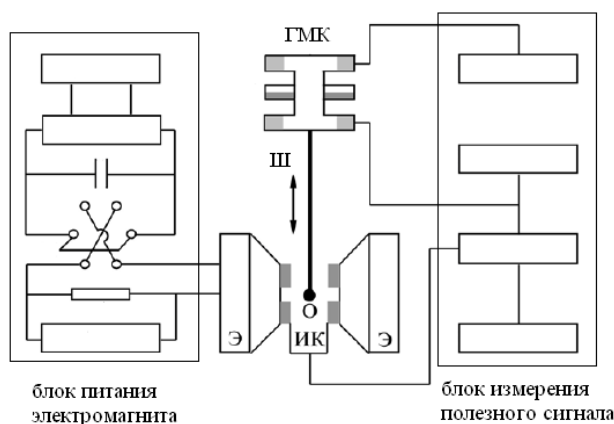


Рисунок 2.8 – Схема вибрационного магнитометра. О – образец, Ш – шток, ГМК – генератор механических колебаний; ИК – измерительные катушки; Э – электромагнит

При определении коэрцитивной силы  $H_C$  образцов и определении оси легкого намагничивания (ОЛН) внешнее магнитное поле прикладывалось в плоскости образца вдоль нескольких направлений путем поворота образца на определенный угол, и измеряли петли гистерезиса для каждого направления (рисунок 2.9). По графику измеряли значения коэрцитивной силы и определяли ОЛН, как направление поля для наиболее прямоугольной петли.

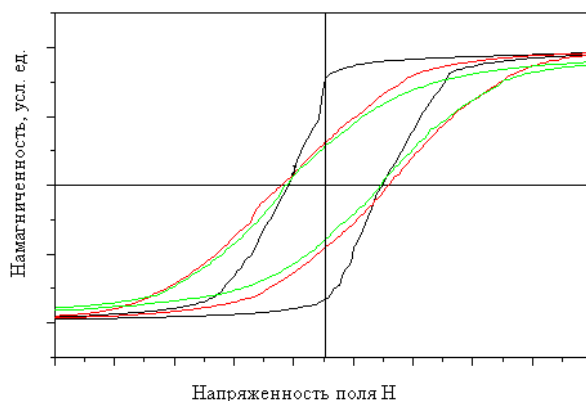


Рисунок 2.9 – Петли магнитного гистерезиса образца, измеренные в трех различных направлениях в плоскости плёнки

ЭДС в измерительных катушках зависит не только от магнитного момента образца, но и от геометрии катушек, размеров и формы образца. Поэтому прямые измерения абсолютных значений магнитного момента (намагниченности) затруднены. Для



измерения намагниченности насыщения образца измерялась зависимость намагниченности в условных единицах от магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца. При измерении в перпендикулярном плоскости плёнки направлении из-за размагничивающего фактора плёнки  $4\pi$  величины приложенного поля 10 кЭ явно недостаточно для полного выхода вектора намагниченности из плоскости и достижения насыщения. Однако, экстраполируя полученную экспериментальную зависимость, можно, как это показано на рисунке 2.10, получить значение поля насыщения  $H_S = 4\pi M_S$  для кривой намагничивания перпендикулярно плоскости плёнки из её пересечения с кривой намагничивания в плоскости плёнки, откуда можно получить оценочное значение для намагниченности насыщения  $M_S = H_S / 4\pi$ .

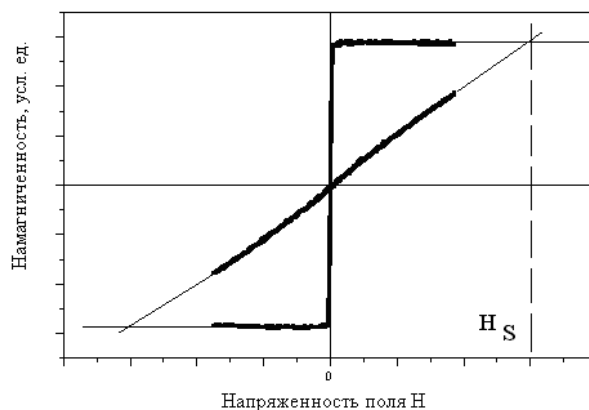


Рисунок 2.10 – Определение намагниченности насыщения образца методом экстраполяции кривой намагничивания перпендикулярно плоскости плёнки до пересечения с кривой намагниченности в плоскости плёнки

Недостатком вышеизложенного метода определения намагниченности насыщения является то, что в нём обе кривые намагничивания (в плоскости плёнки и перпендикулярно ей) описываются прямыми линиями. Однако хорошо известно [26], что в области сильных полей кривая намагничивания может быть описана законом приближения намагниченности к насыщению (закон Акулова):

$$M(H) = M_s \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{D^{1/2} H_a}{H} \right)^2 \right], \quad (2.2)$$

где  $D^{1/2} H_a$  – среднеквадратичная флуктуация эффективного поля локальной анизотропии (внутри зерна),  $D$  – дисперсия осей анизотропии, равная 1/15 для случайно ориентированных осей одноосной анизотропии. Коэффициент 1/2 в законе Акулова необходим при измерениях в полях  $H \ll 4\pi M_S$  (приблизительно 20 кЭ для Fe) и возникает из-за «внутреннего» магнитного поля, которое вызвано различием в ориентации векторов

намагниченности различных зёрен [81]. Экстраполяция линейного в координатах  $M - H^2$  закона Акулова для кривой намагничивания в плоскости плёнки до пересечения с линейной зависимостью  $M(H) = a + bH$  перпендикулярно плоскости плёнки (рисунок 2.10) даёт величину поля насыщения  $H_S$ , по которому определена намагниченность насыщения  $M_S = H_S / 4\pi$ .

Такая модификация метода определения намагниченности насыщения из поля насыщения перпендикулярно плоскости плёнки значительно увеличивает точность метода и лишена недостатка метода, использующего эталон с известным магнитным моментом: не нужно знать с высокой точностью площадь поверхности и толщину плёнки для определения её объёма. Предложенная методика оценки намагниченности насыщения использована впервые.

## 2.8 Корреляционная магнитометрия

Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов во многом обусловлены их необычным структурным состоянием. В аморфных сплавах отсутствие дальнего порядка в расположении атомов должно приводить к отсутствию макроскопической кристаллографической анизотропии. Однако существование ближнего порядка и структурных неоднородностей ведет к образованию флуктуирующей в пространстве локальной анизотропии. В нанокристаллических сплавах из-за малого размера и случайной кристаллографической ориентации зерен ситуация во многом аналогична, и, соответственно, можно говорить о флуктуирующей локальной анизотропии.

Случайная анизотропия оказывает существенное влияние на поведение в магнитном поле быстрозакаленных материалов. Представления о таком влиянии основываются на модели построенной Г. Херцером [48]. Главный вывод этой модели состоит в том, что магнитная структура и магнитные свойства подобных материалов в значительной степени определяются соотношением между величинами магнитной анизотропии и обменного взаимодействия. Если в обычных кристаллических материалах конкуренция этих двух взаимодействий, главным образом, определяет ширину доменных границ, то в аморфных магнитно-мягких материалах в результате конкуренции этих взаимодействий формируется так называемая стохастическая магнитная структура (СМС) [107]. В СМС размер областей магнитной автокорреляции (стохастический магнитный домен), в которых локальные магнитные моменты имеют близкую к параллельной ориентацию,

может значительно превосходить размер областей структурной автокорреляции (зёрна), которым свойственны случайные ориентации локальных осей легкого намагничивания.

В нанокристаллических материалах также выполняется важное условие, ведущее к возникновению СМС. Размер зёрен в нанокристаллических сплавах по определению мал, что приводит к тому, что средняя протяженность областей магнитной автокорреляции многократно превосходит типичный размер кристаллитов. В результате по всему образцу возникает своеобразная блочная магнитная структура, что приводит к более легкому его перемагничиванию. Более подробно модель случайной магнитной анизотропии и вызванные ей особенности свойств аморфных и нанокристаллических материалов приведены в подразделе 1.3.

После рассмотрения модели случайной анизотропии возникает вопрос об экспериментальном определении ее характеристик. Теоретической основой для этого может являться закон приближения намагниченности к насыщению (ЗПН), разработанный для аморфных и нанокристаллических сред в работах [2, 108]. В этих работах развита феноменологическая теория СМС, в рамках которой получены аналитические выражения для ЗПН, имеющие следующий вид.

*I.* Закон Акулова для слабых полей ( $H < H_L$ ):

$$M(H) = M_s \left( 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{15} \cdot \frac{\langle H_a \rangle^2}{H^2} \right), \quad (2.3)$$

*II.* Кооперативный закон приближения к насыщению ( $H_L < H < H_R$ ):

$$M(H) = M_s \left( 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{15} \cdot \frac{\langle H_a \rangle^2}{H_L^{3/2} H^{1/2}} \right) = M_s \left( 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{15} \cdot \frac{H_a^2}{H_R^{3/2} H^{1/2}} \right), \quad (2.4)$$

*III.* Закон Акулова для сильных полей ( $H > H_R$ ):

$$M(H) = M_s \left( 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{15} \cdot \frac{H_a^2}{H^2} \right), \quad (2.5)$$

где  $M_s$  – намагниченность насыщения,  $\langle H_a \rangle$  – эффективное поле макроскопической анизотропии стохастического домена;  $H_a$  – эффективное локальное (на масштабе зерна) поле анизотропии.

Для наблюдения законов приближения к насыщению строится кривая намагничивания в логарифмическом масштабе и вводится параметр  $d_m$  (дисперсия

намагниченности), который показывает насколько намагниченность отличается от намагниченности насыщения  $M_s$  (рисунок 2.11):

$$d_m = 1 - \frac{M(H)}{M_s} \quad (2.6)$$

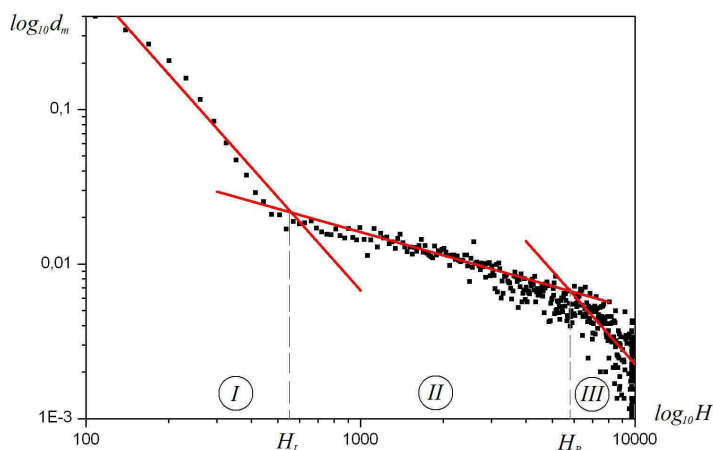


Рисунок 2.11 – Типичная кривая дисперсии намагниченности нанокристаллической плёнки  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  в логарифмическом масштабе. Область *I* – вращение намагниченностей внутри стохастических доменов размером  $2R_L$ ; *II* – уменьшение размера стохастического домена  $2R_L$  до размера зерна  $2R_C$ ; *III* – вращение намагниченностей внутри зёрен размером  $2R_C$ . Сплошные линии – описание областей соответствующими законами приближения к насыщению

С помощью построенных на графике дисперсии намагниченности асимптот, которые описываются соответствующими законами приближения к насыщению, возможно определить поля  $H_R$  и  $H_L$ , показывающие переход от одной функции к другой:

$$H_R = \frac{2A}{M_s R_c^2}, \quad (2.7)$$

$$H_L = \frac{2A}{M_s R_L^2}, \quad (2.8)$$

где  $R_L$  – радиус магнитной автокорреляции, радиус стохастического домена (равен радиусу области относительной упорядоченности локальных направлений намагниченности и тождественен длине обменного взаимодействия),  $R_c$  – структурный корреляционный радиус, приблизительно равный радиусу зерна,  $A$  – энергия обменного взаимодействия.

При известной намагниченности насыщения ( $M_s$ ) можно рассчитать величину эффективной локальной анизотропии ( $K_{eff}$ ):

$$K_{eff} = \frac{H_a M_s}{2}. \quad (2.9)$$

Таким образом, изучение ЗПН в аморфных и нанокристаллических сплавах служит инструментом для определения параметров СМС (локальная и макроскопическая эффективные магнитные анизотропии и размер стохастического домена), а, следовательно, и их структурного состояния. Данный подход получил название «метод корреляционной магнитометрии».

## 2.9 Выводы из главы 2

Методом магнетронного напыления получены плёнки  $Fe_{100-x-y}Zr_xN_y$  ( $x = 0 \dots 12$  ат.% и  $y = 0 \dots 16$  ат.%) и проведён вакуумный отжиг плёнок при температурах 400 и 500°C в течение 1 часа. Химический состав плёнок определён методом рентгеноспектрального микроанализа. Фазовый состав, размеры зёрен присутствующих фаз, микродеформации внутри зёрен соответствующих фаз и макронапряжения определены методом рентгеновской дифракции.

В качестве аппаратной базы для реализации консольного метода измерения кривых магнитострикции выбран атомно-силовой микроскоп.

Впервые предложена усовершенствованная методика оценки намагниченности насыщения плёнки из пересечения кривых намагничивания в плоскости и перпендикулярно плоскости плёнки, заключающаяся в описании высокополевой кривой намагничивания в плоскости плёнки законом Акулова.

Доменная структура исследованных плёнок выявлена и измерена методами магнитно-силовой микроскопии и корреляционной магнитометрии. Локальная и макроскопическая эффективные энергии магнитной анизотропии измерены методом корреляционной магнитометрии.

## Глава 3. Результаты и обсуждение. Химический состав и фазово-структурное состояние исследованных плёнок

### 3.1 Результаты химического анализа

Исследования химического состава пленок были выполнены с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200, снабжённом энергодисперсионной рентгеновской приставкой для рентгеновского микроанализа (EDXRMA), принципиальное описание работы которой было дано в подразделе 2.3. Измерения проведены в высоком вакууме  $P \sim 10^{-5}$  мм.рт.ст. Для лучшего стекания заряда пленка соединялась проводящим скотчем с камерой (камера заземлена). На образце выбирали область размером  $10 \times 10$  мкм и при времени выдержки 100 секунд и различных напряжениях снимали спектры рентгеновской люминесценции. Подбиралось оптимальное ускоряющее напряжение (3кВ, 5кВ, 10кВ, 15кВ, 20кВ), при котором рентгеновское излучение не пробивало исследуемую пленку. Обработка результатов исследования осуществлялась с помощью ЭВМ. Приведённые ниже в данном подразделе результаты химического анализа получены совместно с сотрудником МФТИ Коростылёвым Е.В.

Результаты химического анализа плёнок для измерений магнитострикции и изучения компонентов магнитной анизотропии представлены в таблице 3.1.

Энергодисперсионные спектры плёнок  $Fe_{77}Zr_{7}N_{16}$  полученных наклонным напылением приведены на рисунке 3.1.

Результаты измерений химического состава всех 4 серий образцов полученных наклонным напылением приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Химический состав плёнок для измерений магнитострикции и изучения компонентов магнитной анизотропии

Обозначение образца	Химический состав, ат.%*	Толщина, нм
Ni	Ni – 100	180
Fe	Fe – 100	370
Fe-Zr	Fe – 95; Zr – 5	370
Fe-N	Fe – 90; N – 10	300
Fe-Zr-N	Fe – 85; Zr – 5; N – 10	500

\* Погрешность определения количества азота в плёнках составляет 1-2 ат.%.

Таблица 3.2 – Химический состав пленок  $Fe_{77}Zr_7N_{16}$  полученных наклонным напылением

Образец, угол напыления, подложка	Содержание элементов, ат.%		
	Fe	Zr	N
В исходном состоянии			
1-2, 0°, SiO <sub>2</sub>	76,12	6,73	17,15
1-5, 0°, Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	76,57	7,33	16,10
2-5, 10-15°, Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	77,45	7,66	14,89
3-4, 20-25°, Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	77,76	6,87	15,37
4-2, 30-35°, SiO <sub>2</sub>	78,36	7,04	14,60
среднее	77 ± 1	7,1 ± 0,4	15,9 ± 1
Отжиг 400°, 1 час			
1-1, 0°, SiO <sub>2</sub>	75,51	7,42	17,07
2-1, 10-15°, SiO <sub>2</sub>	77,86	6,64	15,50
3-1, 20-25°, SiO <sub>2</sub>	77,93	6,91	15,16
4-1, 30-35°, SiO <sub>2</sub>	77,81	7,44	14,75
среднее	77 ± 2	7,1 ± 0,5	15,9 ± 0,9
Отжиг 500°, 1 час			
2-3, 10-15°, SiO <sub>2</sub>	76,99	7,11	15,90
3-2, 20-25°, SiO <sub>2</sub>	76,55	7,32	16,13
3-6, 20-25°, Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	76,15	7,41	16,44
4-4, 30-35°, Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	76,71	7,51	15,78
среднее	76,6 ± 0,5	7,3 ± 0,3	16,1 ± 0,3

При наклонном напылении всех 4 серий пленок была использована одна и та же мишень состава Fe + 5% Zr и одинаковый номинальный состав рабочего газа (Ar + 10% N<sub>2</sub>). Незначительные расхождения в химическом составе пленок могут быть вызваны тем, что все образцы были изготовлены не одновременно, а в несколько циклов (напылены под разными углами), при этом, исходные условия напыления могли несколько изменяться (например, изменение площади зоны эрозии мишени).

Тем не менее, как видно из результатов в таблице 2.7 значительных изменений химического состава пленок –  $Fe_{77}Zr_7N_{16}$  – в зависимости от угла напыления и после различных отжигов не наблюдается.

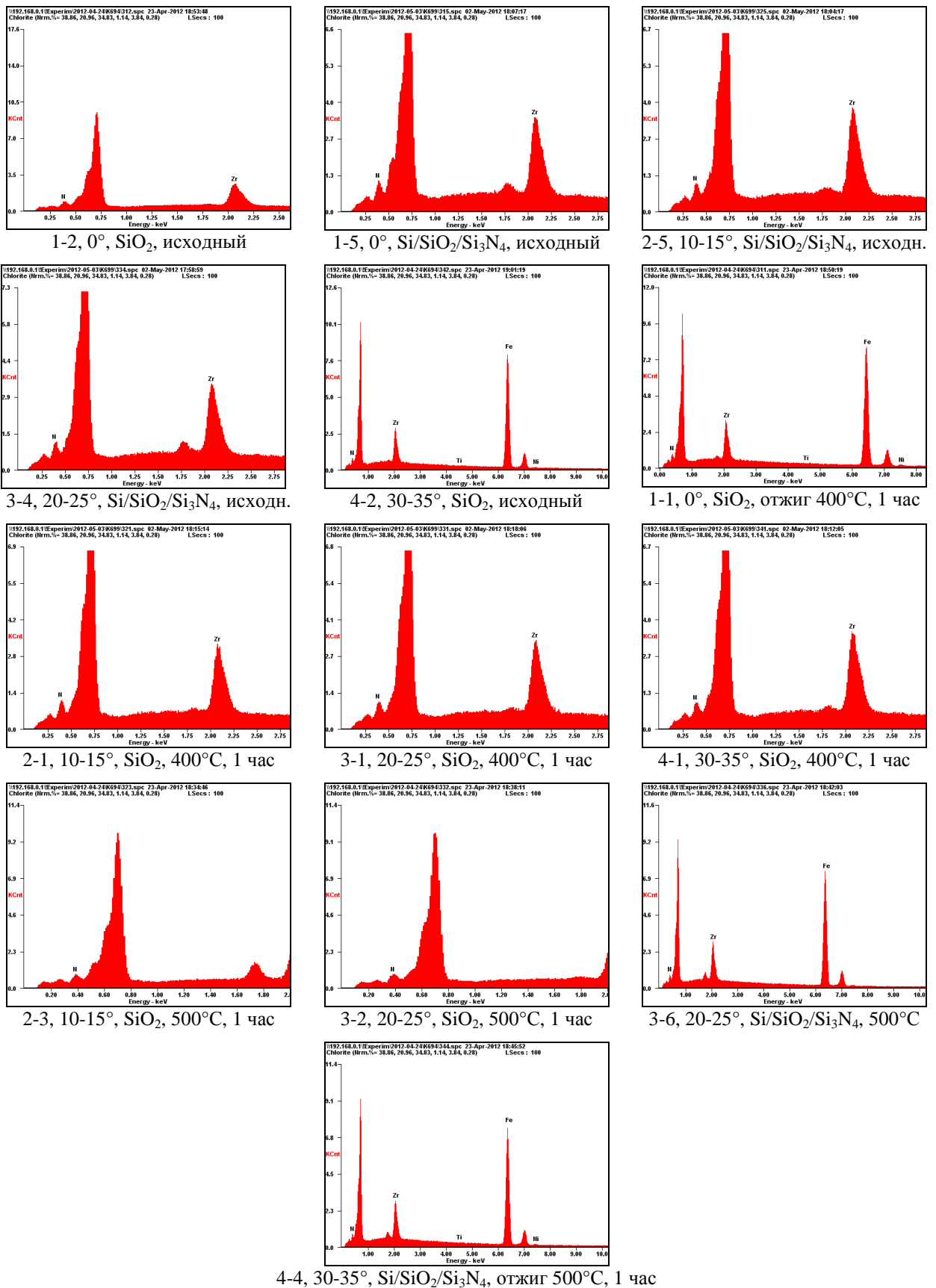


Рисунок 3.1 – Энергодисперсионные спектры плёнок Fe<sub>77</sub>Zr<sub>7</sub>N<sub>16</sub> полученных наклонным напылением (образец, угол напыления, подложка, отжиг)



## 3.2 Фазовый состав, тонкая кристаллическая структура и макронапряжения

### 3.2.1 Плёнки, полученные прямым напылением

Рентгеновские дифрактограммы от подложки из покровного стекла и от плёнок Ni, Fe, Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub>, Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> и Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub> для измерений магнитострикции и изучения компонентов магнитной анизотропии представлены на рисунке 3.2.

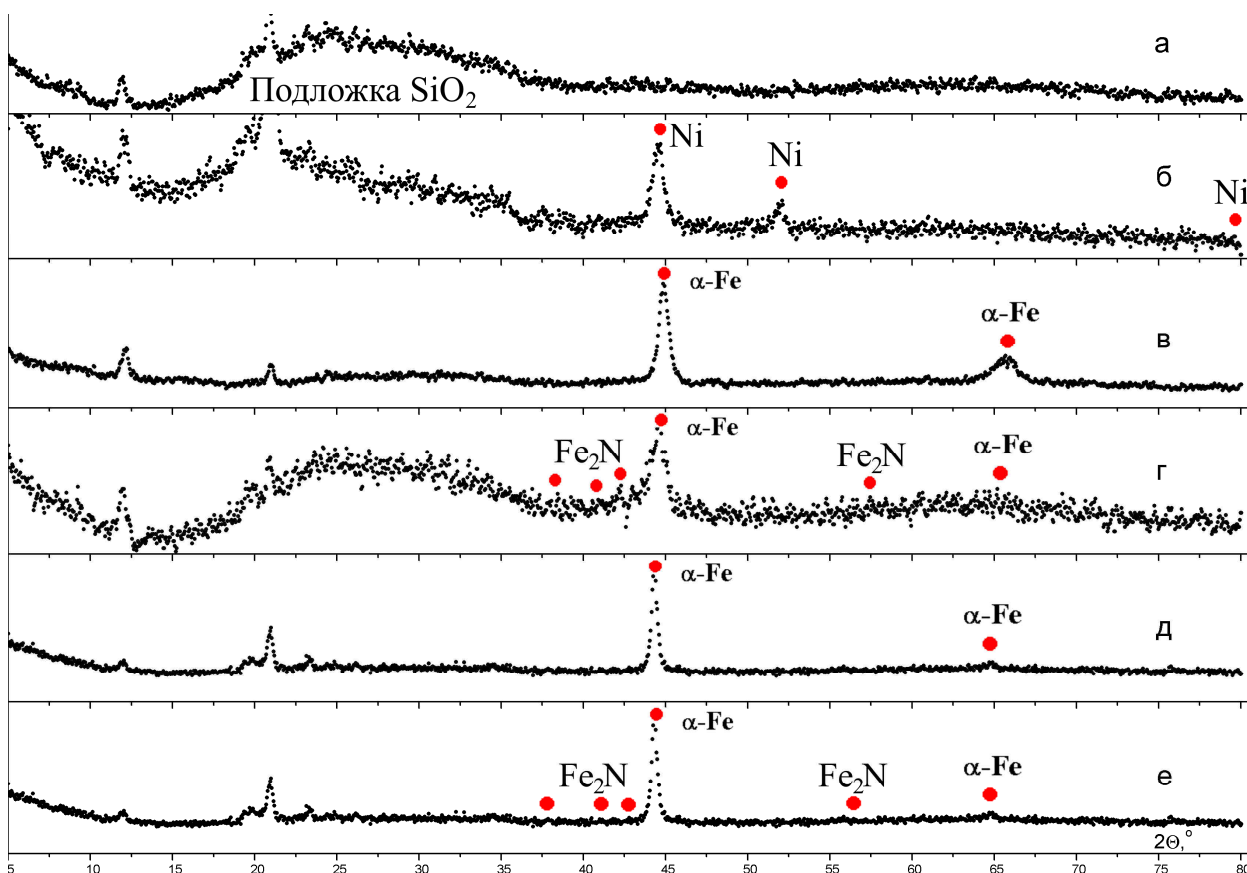


Рисунок 3.2 – Экспериментальные рентгеновские дифрактограммы от (а) подложки из покровного стекла и от плёнок (б) Ni, (в) Fe, (г) Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub>, (д) Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> и (е) Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub>, полученных прямым напылением

На дифрактограмме от подложки из покровного стекла (рисунок 3.2а) присутствуют аморфное гало фазы SiO<sub>2</sub> и рефлексы от кристаллической фазы SiO<sub>2</sub> (в состав покровного стекла также могут входить оксиды бора и др. керамические соединения).

На дифрактограмме Ni плёнки (рисунок 3.2б) видны широкие максимумы (111) и (200) ГЦК Ni, а также аморфное гало и рефлексы от кристаллической фазы SiO<sub>2</sub> в подложке. При конденсации на подложке формируется Ni нанокристаллическая плёнка с размером зерна ~ 10 нм, с ГЦК кристаллической структурой и параметром решётки, меньшим (~3,51632 Å), чем табличное значение для ГЦК Ni (3,524 Å), характеризуется

малой величиной микродеформации кристаллической решётки ~0,06% (таблица 3.3). Следует отметить, что рассчитанный диаметр блока Коши, являющийся областью когерентного рассеяния (ОКР), в нанокристаллических материалах соответствует размеру зерна, т.к. в наноразмерных зёрнах малоугловые границы отсутствуют [109].

Таблица 3.3 – Параметры тонкой кристаллической структуры и фазовый состав плёнки Ni

Фаза	ГЦК-Ni
Параметр решетки a, Å	3,5163±0,0002
ОКР, нм	10±1
Микродеформация ε, %	0,06±0,06
Объемная доля, %	100,0
Весовая доля, %	100,0

На дифрактограмме плёнки Fe (рисунок 3.2в) видны широкие максимумы (110) и (200) ОЦК Fe, а также аморфное гало и рефлексы от кристаллической фазы SiO<sub>2</sub> в подложке. Параметры тонкой кристаллической структуры и фазовый состав плёнки Fe представлены в таблице 3.4. Важно отметить значительное различие между параметром решётки ОЦК фазы α-Fe в исследованной нанокристаллической плёнке (2,824 Å) и величины параметра решётки литого микрокристаллического Fe (2,866 Å). Это различие может быть вызвано модификацией электронной структуры в нанокристалле [110-111].

Таблица 3.4 – Параметры тонкой кристаллической структуры и фазовый состав плёнки Fe

Фаза	ОЦК-Fe
Параметр решетки a, Å	2,824±0,003
ОКР, нм	39±11
Микродеформация ε, %	0,56±0,04
Объемная доля, %	100,0

На дифрактограмме плёнки Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub> (рисунок 3.2г) видны широкий максимум (110) и размытый максимум (200) ОЦК Fe, широкий слабый максимум (101) от фазы Fe<sub>2</sub>N с гексагональной кристаллической решёткой, а также аморфное гало и рефлексы от кристаллической фазы SiO<sub>2</sub> в подложке. Параметры тонкой кристаллической структуры и фазовый состав плёнки Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub> представлены в таблице 3.5. Химический состав плёнки (таблица 3.6) рассчитан из предположения о стехиометрическом составе фаз на основе данных о фазовом составе из рентгеновской дифракции (таблица 3.5). При легировании железа азотом в количестве 10 ат.% в плёнке формируется двухфазная нанокристаллическая структура. Фазовый состав плёнки представлен ~ 95 об.%

ферромагнитной ОЦК фазы на основе  $\alpha$ -Fe, являющейся твёрдым раствором внедрения азота в  $\alpha$ -Fe, и ~ 5 об.% немагнитной нитридной фазы Fe<sub>2</sub>N.

Таблица 3.5 – Параметры тонкой кристаллической структуры и фазовый состав плёнки Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub>

Фаза	ОЦК-Fe	Fe <sub>2</sub> N
Параметр решетки a, Å	2,8732	a = 2,75877; c = 4,42911
ОКР, нм	14,6	78,2
Микродеформация $\epsilon$ , %	0,528	0,073
Объемная доля, %	95±2	5±2
Весовая доля, %	95±2	5±2

Таблица 3.6 – Химический состав плёнки Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub>, рассчитанный на основе данных о фазовом составе

	Fe	N
ат.%	97,9	2,1
масс.%	99,5	0,5

На дифрактограмме плёнки Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> (рисунок 3.2д) видны широкий максимум (110) и размытый максимум (200) ОЦК Fe, а также аморфное гало и рефлексы от кристаллической фазы SiO<sub>2</sub> в подложке. Параметры тонкой кристаллической структуры и фазовый состав плёнки Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> представлены в таблице 3.7. При легировании железа цирконием в количестве 5 ат.% в плёнке формируется однофазная нанокристаллическая структура с образованием ОЦК твёрдого раствора замещения Zr в  $\alpha$ -Fe. Об этом свидетельствует значительно больший (2,857 Å), чем в плёнке Fe (2,824 Å) параметр решётки ОЦК фазы. Формирование более крупного, чем в двухфазной плёнке Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub>, зерна ОЦК фазы (~ 34 нм) связано, по видимому, с меньшей степенью легирования ОЦК фазы в плёнке Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> и отсутствием второй фазы.

Таблица 3.7 – Параметры тонкой кристаллической структуры и фазовый состав плёнки Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub>

Фаза	ОЦК-Fe
Параметр решетки a, Å	2,857±0,008
ОКР, нм	34±3
Микродеформация $\epsilon$ , %	0,23±0,02
Объемная доля, %	100,0
Весовая доля, %	100,0

На дифрактограмме плёнки Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub> (рисунок 3.2е) видны широкий максимум (110) и размытый максимум (200) ОЦК Fe, широкий слабый максимум (101) от фазы Fe<sub>2</sub>N с гексагональной кристаллической решёткой, а также аморфное гало и рефлексы от

кристаллической фазы  $\text{SiO}_2$  в подложке. Параметры тонкой кристаллической структуры и фазовый состав плёнки  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$  представлены в таблице 3.8. Химический состав образца (таблица 3.9) рассчитан из предположения о стехиометрическом составе фаз на основе данных о фазовом составе из рентгеновской дифракции (таблица 3.8). При легировании железа цирконием в количестве 5 ат.% и азотом в количестве 10 ат.% в плёнке формируется двухфазная нанокристаллическая структура с образованием ОЦК твёрдого раствора на основе  $\alpha\text{-Fe}$ , легированного Zr и N. При этом твёрдый раствор в наибольшей степени обогащён легирующими элементами, в сравнении с предыдущими плёнками, о чём свидетельствует наибольшее для всех исследованных плёнок значение параметра решётки ОЦК фазы (таблица 3.10 и рисунок 3.3). Это, и образование большего, чем в плёнке  $\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$ , количества второй фазы  $\text{Fe}_2\text{N}$  (~ 7 об.%), объясняет наименьший в плёнке  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$ , среди исследованных плёнок на основе железа, размер зерна (рисунок 3.3).

Таблица 3.8 – Параметры тонкой кристаллической структуры и фазовый состав плёнки  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$

Фаза	ОЦК-Fe	$\text{Fe}_2\text{N}$
Параметр решетки a, Å	2,899±0,007	a = 2,74±0,02 c = 4,56±0,07
ОКР, нм	11±1	35,4
Микродеформация $\epsilon$ , %	0,24±0,09	1,048
Объемная доля, %	93±6	7±6
Весовая доля, %	94±5	6±5

Таблица 3.9 – Химический состав плёнки  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$ , рассчитанный на основе данных о фазовом составе

	Fe	N
ат.%	97,3	2,7
масс.%	99,3	0,7

Следует отметить, что в плёнке Ni формируется наименьший размер зерна. Это связано с тем, что Ni - более тугоплавкий металл, чем Fe, и в нем, при сопоставимых температурах, процессы диффузии протекают медленнее, что замедляет рост зерна при конденсации плёнки.

Как было сказано выше, в плёнке  $\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$  формируется двухфазная структура: ОЦК фаза на основе  $\alpha\text{-Fe}$  + нитрид  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Параметр кристаллической решётки ОЦК фазы в этой плёнке (2,873 Å) значительно превышает не только параметр решётки  $\alpha\text{-Fe}$  в исследованной Fe плёнке (2,824±0,003 Å), но и табличное значение (2,866 Å). Это свидетельствует об образовании в плёнке пересыщенного твёрдого раствора внедрения

азота в  $\alpha$ -Fe. Содержание азота в твёрдом растворе  $\alpha$ -Fe(N) можно оценить по разнице между содержанием азота в плёнке  $\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$  (определённого методом РСМА, таблица 3.1) и в фазе  $\text{Fe}_2\text{N}$  (таблица 3.6):  $10 - 2,1 = 7,9$  ат.% N.

Таблица 3.10 – Фазово-структурное состояние плёнок, полученных прямым напылением

Химический состав образца	Фазовый состав, об.%	Параметр решётки $a$ , Å	Размер зерна $D_3$ , нм	Микродеформация $\varepsilon$ , %
Ni	ГЦК-Ni	$3,5163 \pm 0,0002$	$10 \pm 1$	$0,06 \pm 0,06$
Fe	ОЦК-Fe	$2,824 \pm 0,003$	$39 \pm 11$	$0,56 \pm 0,04$
$\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$	ОЦК-Fe(N) ~ 95	2,87320	14,6	0,528
	$\text{Fe}_2\text{N}$ ~ 5	$a = 2,75877; c = 4,42911$	78,2	0,073
$\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$	ОЦК-Fe(Zr)	$2,857 \pm 0,008$	$34 \pm 3$	$0,23 \pm 0,02$
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$	ОЦК-Fe(N,Zr) ~ 93	$2,899 \pm 0,007$	$11 \pm 1$	$0,24 \pm 0,09$
	$\text{Fe}_2\text{N}$ ~ 7	$a = 2,73752; c = 4,56028$	35,4	1,048

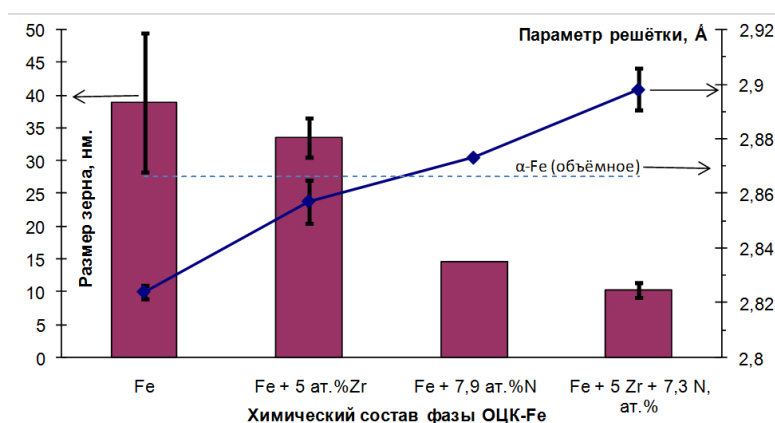


Рисунок 3.3 – Зависимость структуры плёнок, полученных прямым напылением, от химического состава ОЦК фазы  $\alpha$ -Fe, равного разнице между химическим составом соответствующей плёнки (таблица 3.1) и химическим составом из рентгеновской дифракции (таблицы 3.6 и 3.9)

Допуская возможность применения правила Vegarda [112-113] к данной системе, зависимость параметра решётки ОЦК фазы  $\alpha$ -Fe(N) от количества (в ат.%) растворённого в ней азота можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned}
 a_{bcc-Fe}(N) &= a_{bcc-Fe} + x \cdot N, \\
 a_{bcc-Fe}(N) &= 2,82405 + \frac{2,8732 - 2,82405}{7,9} \cdot N, \\
 a_{bcc-Fe}(N) &= 2,82405 + 0,00622 \cdot N,
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

где  $x$  – коэффициент пропорциональности между параметром решётки ОЦК-Fe и количеством азота в ней.

Фазовый состав плёнки Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> представлен одной ОЦК фазой на основе α-Fe, с параметр кристаллической решётки большим по величине (2,85724 Å), чем параметр решётки α-Fe в Fe плёнке (2,82405 Å). Это можно объяснить образованием твёрдого раствора замещения циркония в ОЦК-Fe, а количество Zr в фазе ОЦК-Fe равно количеству Zr, определённого методом РСМА (5 ат.% Zr). Допуская возможность растворения в твёрдом растворе до 5 ат.% Zr и возможность применения правила Вегарда к исследуемым системам, можно оценить величину параметра решётки ОЦК фазы в зависимости от концентрации в ней циркония:

$$\begin{aligned} a_{bcc-Fe}(Zr) &= a_{bcc-Fe} + y \cdot Zr, \\ a_{bcc-Fe}(Zr) &= 2,82405 + \frac{2,85724 - 2,82405}{5} \cdot Zr, \\ a_{bcc-Fe}(Zr) &= 2,82405 + 0,00664 \cdot Zr, \end{aligned} \quad (3.2)$$

где  $y$  – коэффициент пропорциональности между параметром решётки ОЦК-фазы и количеством циркония в ней,  $Zr$  – концентрация в ат.%.

Наблюдаемое отличие величины параметра решётки фазы ОЦК-Fe в плёнке Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub> (2,89855 Å) от плёнки Fe (2,82405 Å) и табличного значения (2,866 Å) может быть связано с образованием твёрдого раствора внедрения азота и раствора замещения циркония в ОЦК-Fe. Предположим, что в ОЦК фазе растворено 5 ат.% Zr и 10 - 2,7 = 7,3 ат.% N (2,7 ат.% N – содержание азота в фазе Fe<sub>2</sub>N в плёнке Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub>, таблица 3.9). Тогда правило Вегарда для этой фазы, с учётом зависимостей параметра решётки ОЦК-Fe от азота и циркония отдельно (см. формулы 3.1 и 3.2) будет иметь вид:

$$\begin{aligned} a_{bcc-Fe}(N, Zr) &= a_{bcc-Fe} + x \cdot N + y \cdot Zr, \\ a_{bcc-Fe}(N, Zr) &= 2,82405 + 0,00622 \cdot N + 0,00664 \cdot Zr, \\ a_{bcc-Fe}(N, Zr) &= 2,82405 + 0,00622 \cdot 7,3 + 0,00664 \cdot 5 = 2,90266, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где  $x$  и  $y$  – коэффициенты пропорциональности между параметром решётки ОЦК фазы и концентрацией в ней азота и циркония, соответственно.

Полученное по правилу Вегарда значение параметра решетки ОЦК фазы α-Fe(N,Zr) = 2,90266 Å хорошо согласуется с экспериментальным значением 2,899±0,007 Å, полученным методом рентгеновской дифракции. Это подтверждает возможность применения правила Вегарда к устойчивой метастабильной системе.

Макронапряжения  $\sigma$  в плёнках рассчитаны по параметрам решётки в двух кристаллографических направлениях по методу, предложенному в работе [106]. Рентгеновские дифрактограммы всех плёнок содержат дифракционные максимумы от

кристаллических плоскостей (110) и (200), что позволяет оценить макронапряжения  $\sigma$  в плёнках по формуле:

$$\sigma_{\text{ges}} = \frac{a_{h_1k_1l_1} - a_{h_2k_2l_2}}{2(a_{h_2k_2l_2} K_{h_1k_1l_1} - a_{h_1k_1l_1} K_{h_2k_2l_2})}, \quad (3.4)$$

где  $a_{h_1k_1l_1}$  и  $a_{h_2k_2l_2}$  – периоды кристаллической решётки фазы  $\alpha$ -Fe, определённые по дифракционным пикам (110) и (200);  $K_{h_1k_1l_1}$  и  $K_{h_2k_2l_2}$  – упругие константы кристаллографических плоскостей (110) и (200);  $K_{hkl} = (\nu / E)_{hkl}$ , где  $\nu$  и  $E$  – коэффициенты Пуассона и модули Юнга соответствующих кристаллографических плоскостей [106].  
Использованные величины и полученные значения макронапряжений  $\sigma$  представлены в таблице 3.11. Важно отметить, что макронапряжения могут существенно различаться в разных слоях по толщине плёнки [114], что вызвано неоднородными процессами нагрева и остывания плёнки в процессе магнетронного напыления [115].

Таблица 3.11 – Периоды кристаллических решёток  $a_{110}$  и  $a_{200}$ , упругие константы  $K_{hkl}$  и макронапряжения  $\sigma$

	Fe	Fe <sub>90</sub> N <sub>10</sub>	Fe <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	Fe <sub>85</sub> Zr <sub>5</sub> N <sub>10</sub>	$K_{hkl}, 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$
$a_{110}, \text{ \AA}$	2,8527	2,8679	2,8893	2,8986	-13,7
$a_{200}, \text{ \AA}$	2,8401	2,8911	2,8712	2,9032	-28,7
$\sigma, \text{ МПа}$	1466	-2717	-2076	-530	

### 3.2.2 Плёнки Fe<sub>77</sub>Zr<sub>7</sub>N<sub>16</sub>, полученные наклонным напылением

Структурные исследования выполнены рентгенодифракционным методом. Съёмка полнопрофильных дифрактограмм пленок проводилась на управляемом персональным компьютером дифрактометре ДРОН-3 с использованием графитового монохроматора в  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении. Интервал съёмки составлял по  $2\theta$  5-105° с шагом 0,05°, экспозиция на точку - 3 секунды.

Отличия от экспериментальной методики, использованной в пункте 3.2.1, состояли в следующем. Первоначальная обработка экспериментальных данных производилась в программе OUTSET. Для качественного фазового анализа использовалась программа PHAN, построенная на основе базы данных JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Количественный фазовый анализ, расчёт размеров зёрен ( $D_3$ ) и среднеквадратичной микродеформации Гаусса ( $\epsilon$ ) осуществлялся с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда в программе PHAN%. Для расчёта параметра кристаллической решётки ( $a$ ) рентгеновские спектры были обработаны в программе OUTSET [105].

Спектры были аппроксимированы по методу наименьших квадратов псевдофункцией Фойгта, что позволило рассчитать центр тяжести ( $2\theta_{max}$ ), соответствующий отклику фаз составляющих исследуемый материал [116]. Формулы, использованные при расчёте периода решётки:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, (\lambda_{CuK\alpha} = 1,540598 \text{ \AA}), \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (3.6)$$

Приведённые ниже в данном пункте результаты рентгенодифракционного анализа получены совместно с сотрудником ИМЕТ РАН Теджетовым В.А. Результаты рентгеновского анализа представлены в таблице 3.12. Дифрактограммы пленок показаны на рисунке 3.4.

*Плётки  $Fe_{77}Zr_7N_{16}$  на подложках  $SiO_2$ .* В исходном состоянии (после напыления) на дифрактограммах плёнок, напыленных на подложку  $SiO_2$  присутствует широкий максимум (110) ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe. Период решётки этой фазы в зависимости от угла напыления изменяется в диапазоне  $2,94167 \div 2,92046 \text{ \AA}$ , что значительно больше, как было сказано ранее, периода решётки нелегированного  $\alpha$ -Fe в нанокристаллической плёнке ( $2,824 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ) [117], так и равновесного поликристалла ( $2,866 \text{ \AA}$ ). Это связано с формированием при напылении пересыщенного твёрдого раствора Zr и N в  $\alpha$ -Fe. Кроме того, на всех спектрах наблюдается рассеяние от аморфной подложки: центр тяжести расположен на угле  $2\theta \sim 22^\circ$  (рисунок 3.4), соответствующем плоскости (101)  $SiO_2$ . Появление этого рефлекса связано с тем, что глубина проникновения рентгеновских лучей на излучении  $CuK\alpha$  превышает толщину исследованных пленок.

Поскольку для исследованных плёнок не удаётся с приемлемой точностью зарегистрировать профиль линии второго порядка (211) ОЦК фазы, размер кристаллитов ( $D_3$ ) и величину микродеформаций зерна ( $\epsilon$ ) определяли по профилю линии (110) ОЦК-фазы. Средний размер зерна ОЦК фазы на основе  $\alpha$ -Fe изменяется в диапазоне  $2 \div 4 \text{ нм}$ , а величина его среднеквадратичной микродеформации Гаусса составляет около 0,1%. Вакуумные отжиги при 400 и 500°C в течение 1 часа привели к уменьшению параметра кристаллической решётки ОЦК фазы на основе  $\alpha$ -Fe, что связано с низкой растворимостью азота в  $\alpha$ -Fe. Отжиги при 400 и 500°C не влияют на фазовый состав пленок, приводят к увеличению размера зерна ОЦК фазы и не изменяют величину микродеформации.

Следует отметить, что в исследованных пленках на подложках  $SiO_2$  рентгеновским методом не удалось выявить какую-либо кристаллическую фазу, образованную Zr и N.



Однако, наличие высокой растворимости N в Zr в равновесной системе Zr-N [118], образование фазы ZrN в плёнках Fe<sub>80-78</sub>Zr<sub>10</sub>N<sub>10-12</sub>, полученных методом магнетронного напыления [119-121] и, как известно, высокое сродство Zr к N – все это свидетельствуют о возможности образования при отжиге в исследованных плёнках кристаллической фазы, содержащей Zr и N. Можно полагать, что из-за малого количества этой фазы и высокой дисперсности рентгеновским методом её идентифицировать не удаётся. Вероятнее всего, этой фазой является твёрдый раствор N в Zr.

Таблица 3.12 – Результаты анализа дифрактограмм пленок Fe<sub>77</sub>Zr<sub>7</sub>N<sub>16</sub>, полученных наклонным напылением

№ Образца, угол напыления	Фазовый состав, об. %	Период решетки $a$ , Å	$\Delta a$ , Å	Размер зерна $D_3$ , нм	Среднеквадратичная микродеформация Гаусса $\varepsilon$ , %
Плёнки в исходном состоянии после напыления (подложка SiO <sub>2</sub> )					
1-1 (0°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,942	0,004	2,3	0,115
2-1 (10-15°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,935	0,003	3	0,100
3-1 (20-25°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,93	0,003	2,1	0,100
4-1 (30-35°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,921	0,001	4	0,100
Отжиг 400°С, 1 час (подложка SiO <sub>2</sub> )					
1-1 (0°)	$\alpha$ -Fe, 67	2,8874	0,0009	5,2	0,010
	FeZr <sub>2</sub> , 21	12,42016	-	5,5	0,099
	Fe <sub>4</sub> N, 12	3,755	0,007	9,1	0,125
2-1 (10-15°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,8945	0,0008	3	0,100
3-1 (20-25°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,9018	0,0006	2,1	0,100
4-1 (30-35°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,8962	0,0007	4	0,100
Отжиг 500°С, 1 час (подложка SiO <sub>2</sub> )					
2-3 (10-15°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,885	0,003	5,2	0,115
3-2 (20-25°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,8782	0,0009	7,1	0,436
Плёнки в исходном состоянии после напыления (подложка Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )					
1-5 (0°)	$\alpha$ -Fe, 77	2,942	0,002	2,3	0,100
	ZrN, 23	4,73	0,02	2,4	0,100
2-5 (10-15°)	$\alpha$ -Fe, 77	2,925	0,001	3,2	0,100
	ZrN, 23	4,697	0,009	2,2	0,100
3-4 (20-25°)	$\alpha$ -Fe, 88	2,93	0,002	2,5	0,100
	ZrN, 12	4,6985	0,0006	14,4	0,040
4-3 (30-35°)	$\alpha$ -Fe, 68	2,925	0,001	3,3	0,100
	ZrN, 32	4,688	0,003	5,6	0,115
Отжиг 500°С, 1 час (подложка Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )					
3-6 (20-25°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,8644	0,0001	23,2	0,018
4-4 (30-35°)	$\alpha$ -Fe, 100	2,8845	0,0003	11	0,771

Значения погрешности  $\Delta a$ , являются расчётными, т.е. отражают только вероятные колебания значений при повторных расчётах величин, и не учитывают погрешности измерения

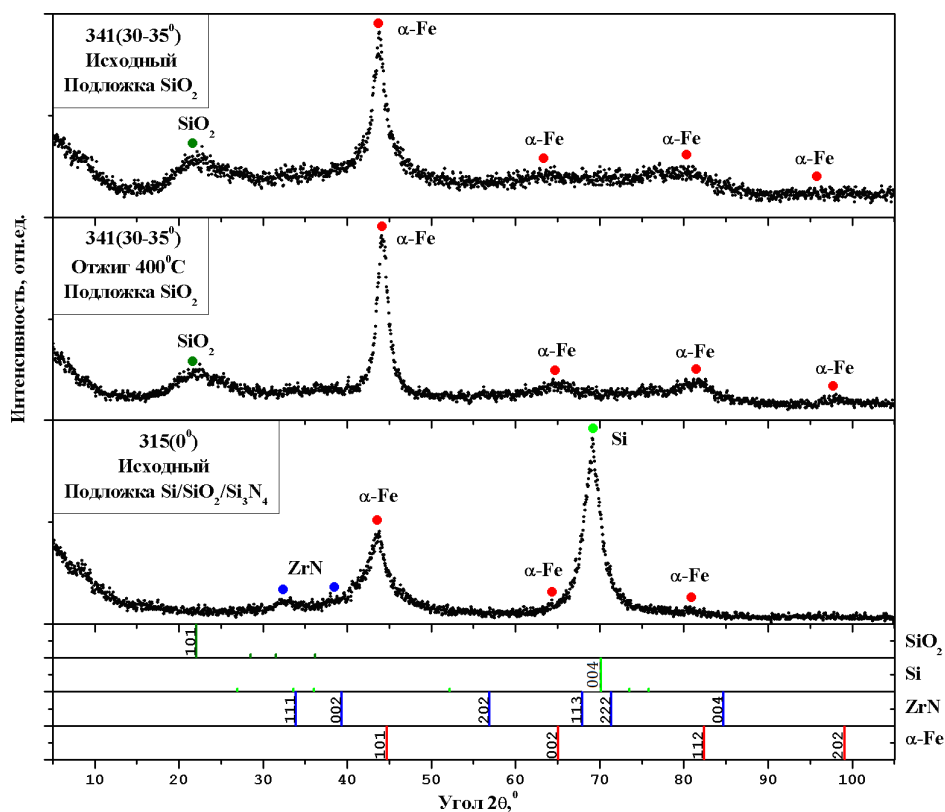


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы исходной и отожженной при 400°C плёнки 4-1, напылённой на подложку SiO<sub>2</sub>, и исходной плёнки 1-5 на подложке Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Под дифрактограммами показаны линии фаз, входящих в состав исследованных пленок

Плётки  $Fe_{77}Zr_7N_{16}$  на подложках  $Si/SiO_2/Si_3N_4$ . В пленках, полученных при напылении на комбинированные подложки  $Si/SiO_2/Si_3N_4$ , обнаруживаются две нанокристаллические фазы: ОЦК твердый раствор N и Zr в  $\alpha$ -Fe и нестехиометрический нитрид на основе ГЦК ZrN. Параметры решеток образующихся фаз существенно превышают табличные значения для  $\alpha$ -Fe (2,866 Å) и ZrN (4,58 Å). Средний размер зерна ОЦК фазы на основе  $\alpha$ -Fe изменяется в диапазоне 2÷3 нм, а величина его среднеквадратичной микродеформации Гаусса составляет около 0,1%. Для фазы ZrN эти значения составляют 2÷6 нм и 0,1%, соответственно.

Во всех исследованных пленках в исходном состоянии, вне зависимости от типа подложки, при увеличении угла напыления наблюдается уменьшение параметра решетки ОЦК и ГЦК фаз, при этом значения параметров остаются выше табличных (таблица 3.12), что согласуется с подобными результатами, полученными в работе [160]. Это может являться косвенным подтверждением того, что в исследованных плёнках существует направленное упорядочение твёрдого раствора [31, с. 62-110], вызванное наклонным напылением. Отжиги при 400 и 500°C приводят к уменьшению параметра решетки ОЦК фазы, который остаётся выше табличного, при этом влияние угла напыления на величину

этого параметра не наблюдается (таблица 3.12), что свидетельствует о разрушении направленного упорядочения твёрдого раствора диффузионными процессами.

### 3.3 Выводы из главы 3

1. Методами прямого и наклонного реактивного магнетронного напыления на подложках из покровного стекла, плавленного кварца  $\text{SiO}_2$  и на трёхслойных подложках  $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  (углы падения ионного потока к плоскости подложек  $0^\circ$ ,  $10-15^\circ$ ,  $20-25^\circ$ ,  $30-35^\circ$ ) получены плёнки химического состава  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$ . Химический состав плёнок после вакуумных отжигов при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$  не изменился.

2. Методом рентгеновской дифракции исследовано влияние угла наклонного напыления на фазово-структурное состояние плёнок в исходном (после напыления) и отожженном состояниях.

3. Установлено, что тип подложки определяет фазовый состав пленок:

- на аморфной подложке  $\text{SiO}_2$  и подложке из покровного стекла формируется пересыщенный ОЦК твердый раствор N и Zr в  $\alpha\text{-Fe}$  (плёнки  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$ ) или пересыщенный ОЦК твердый раствор N и/или Zr в  $\alpha\text{-Fe}$  и нитрид  $\text{Fe}_2\text{N}$  (плёнки  $\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$ ,  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$  и  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$ );

- 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  $\alpha\text{-Fe}$  и нитридная ГЦК фаза на основе ZrN.

4. Для пересыщенного ОЦК твердого раствора N и Zr в  $\alpha\text{-Fe}$  в плёнках на покровном стекле установлена применимость к этой фазе правила Вегарда.

5. Все обнаруженные фазы являются нанокристаллическими с размерами зерна  $2-39$  нм для  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $35-78$  нм для  $\text{Fe}_2\text{N}$  и  $2-14$  нм для ZrN и микродеформацией  $\leq 0,125\%$  в исходном состоянии и после отжигов при  $400^\circ\text{C}$  и  $\leq 0,771\%$  – после  $500^\circ\text{C}$ .

6. Отжиги при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$  уменьшают пересыщение ОЦК твердого раствора на основе  $\alpha\text{-Fe}$ , о чём свидетельствует уменьшение периода кристаллической решётки, и не влияют на фазовый состав пленок. Рост зерна фазы  $\alpha\text{-Fe}$  в процессе отжигов незначительный.

7. Во всех исследованных пленках  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  в исходном состоянии, вне зависимости от типа подложки, при увеличении угла напыления наблюдается уменьшение параметров решеток ОЦК и ГЦК фаз, при этом значения параметров остаются выше табличных для этих фаз. Отжиги при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$  приводят к уменьшению параметра решетки ОЦК фазы, который остаётся выше табличного, при этом влияние угла напыления на величину этого параметра не наблюдается.

#### Глава 4. Статические магнитные свойства и эффективные параметры стохастической магнитной структуры исследованных плёнок

Плёнки магнитно-мягких сплавов Fe-Zr-N с нанокристаллической структурой способны обеспечить недостижимый на других плёночных материалах уникальный комплекс магнитных и механических свойств [119], требующийся для применения в миниатюрных устройствах перспективной микроэлектроники.

Фазовый состав таких плёнок может быть представлен основной ферромагнитной фазой  $\alpha$ -Fe, ферромагнитными нитридами железа и интерметаллидами Fe-Zr и одной или несколькими неферромагнитными фазами, образование которых возможно в тройной системе Fe-Zr-N.

Особенностью нанокристаллических ферромагнетиков (с размером зерна менее 50 нм) является то, что в них размер зерна меньше длины обменного взаимодействия [123], которое вызывает относительно однородное выравнивание намагниченности на масштабах больше размера зерна, образуя т.н. стохастические домены [2]. В стохастических доменах случайно направленная эффективная локальная анизотропия отдельных зёрен  $K_{eff}$  частично подавлена обменным взаимодействием. Для таких ферромагнетиков размер зерна определяет структурный автокорреляционный радиус  $R_c$ , а длина обменного взаимодействия – радиус стохастического домена  $R_L$ . Радиусу  $R_c$  соответствуют локальные (внутризеренные) слагаемые  $K_{eff}$ , а радиусу  $R_L$  – макроскопические,  $\langle K_{eff} \rangle$ . Влияние локальной энергии  $K_{eff}$  на свойства области радиусом  $R_L$  аналитически даётся формулой:  $\langle K_{eff} \rangle = K_{eff} (R_c/R_L)^{3/2}$  [124].

##### 4.1 Статические магнитные свойства, оцененные по петле гистерезиса

Для определения намагниченности насыщения  $M_s$  для каждого из образцов кривая намагничивания  $M(H)$  в полях больше 2 кЭ была построена в координатах  $M-H^2$ , и полученный линейный участок был описан законом Акулова [26]:

$$M = M_s \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{D^{1/2} H_a}{H} \right)^2 \right], \quad (4.1)$$

где  $D^{1/2} H_a$  – среднеквадратичная флуктуация эффективного поля локальной анизотропии (внутри радиуса  $R_c$ ),  $D$  – дисперсия осей анизотропии, равная 1/15 для случайно ориентированных осей одноосной анизотропии. Коэффициент 1/2 в законе Акулова

необходим при измерениях в полях  $H \ll 4\pi M_S$  (приблизительно 20 кЭ для Fe) и возникает из-за «внутреннего» магнитного поля, которое вызвано различием в ориентации векторов намагниченности различных зёрен [81]. Экстраполяция линейного в координатах  $M - H^2$  закона Акулова к  $H^2 = 0$ , т.е. к полю  $H = \infty$ , даёт величину намагниченности насыщения. В использованных в работе полях (до 10 кЭ) вклады диамагнитной подложки и парапроцесса намагниченности плёнки в кривую намагничивания незначительны и поэтому не учитывались.

Намагниченность насыщения  $M_S$ , коэрцитивная сила  $H_C$  и относительная остаточная намагниченность  $M_R/M_S$  плёнок  $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Zr}_x\text{N}_y$  ( $x = 0$  или 5 ат.%,  $y = 0$  или 10 ат.%) приведены в таблице 4.1. Здесь и далее погрешности измерений определены по разбросу экспериментальных точек на соответствующих зависимостях. Намагниченность насыщения  $M_S$  плёнки Fe близка к величине для чистого металла, равной 1707 Гс [144]. Легирование плёнок Fe цирконием и азотом значительно снижает их намагниченности насыщения.

Таблица 4.1 – Намагниченность насыщения  $M_S$ , коэрцитивная сила  $H_C$  и относительная остаточная намагниченность  $M_R/M_S$  исследованных плёнок

Образец	$M_S$ , Гс	$H_C$ , Э	$M_R/M_S$
Fe	1683±8	13±2	0,75±0,04
$\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$	1332±20	90±5	0,75±0,01
$\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$	1598±9	45±5	0,34±0,03
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$	1310±7	40±5	0,37±0,03

Важно отметить, что в отличие от намагниченности насыщения и коэрцитивной силы, относительная остаточная намагниченность  $M_R/M_S$  подвержена влиянию размагничивающего фактора образца. Размагничивающий фактор в плоскости плёнки равен  $N \leq 7h_f / l$ , где  $h_f$  – толщина плёнки и  $l$  – длина плёнки в направлении магнитных измерений [145]. Для исследованных плёнок максимальное размагничивающее поле  $H_N = -NM_S$  не превышает -0,6 Э, что в несколько раз меньше погрешностей измерений точек на петле гистерезиса.

Петли магнитного гистерезиса в слабых магнитных полях и статические магнитные свойства (коэрцитивная сила  $H_C$ , относительная остаточная намагниченность  $M_R/M_S$  и намагниченность насыщения  $M_R/M_S$ ) плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$ , измеренные в плоскости плёнки в двух перпендикулярных направлениях параллельно её сторонам (ось 1 и ось 2), приведены на рисунке 4.1 и в таблице 4.2, соответственно.

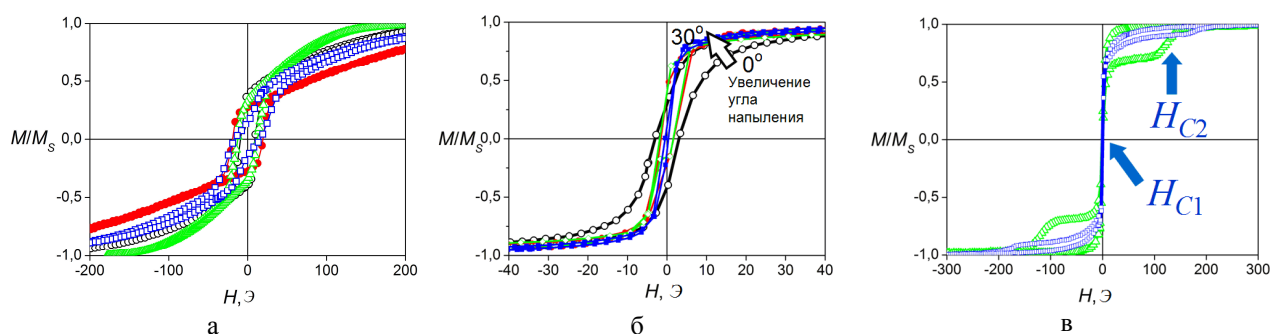


Рисунок 4.1 – Петли гистерезиса исследованных плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  в зависимости от отжига: а - плёнки на подложках  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ , без отжига; б – плёнки на подложках  $\text{SiO}_2$ , отжиг  $400^\circ\text{C}$ ; в – плёнки на подложках  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ , отжиг  $500^\circ\text{C}$

Таблица 4.2 – Статические магнитные свойства пленок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$

Образец	Угол напыления	Подложка	Коэрцитивная сила $H_C$ , Э		Относительная остаточная намагниченность $M_R/M_S$		Намагниченность насыщения $M_S$ , Гс
			Ось 1	Ось 2	Ось 1	Ось 2	
Плёнки в исходном состоянии после напыления							
1-2	$0^\circ$	$\text{SiO}_2$	6,5	7	0,34	0,36	-
1-5	$0^\circ$	$\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$	8,5	9	0,45	0,38	1398
2-5	$10-15^\circ$	$\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$	19,5	19	0,27	0,28	1051
3-4	$20-25^\circ$	$\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$	12	12	0,34	0,32	1428
4-2	$30-35^\circ$	$\text{SiO}_2$	13,5	13,5	0,24	0,23	-
4-4	$30-35^\circ$	$\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$	16	10,5	0,15	0,24	1126
Плёнки после вакуумного отжига при $400^\circ\text{C}$ в течение 1 часа							
1-1	$0^\circ$	$\text{SiO}_2$	3	9	0,36	0,58	455
2-1	$10-15^\circ$	$\text{SiO}_2$	1,5	10	0,48	0,5	677
3-1	$20-25^\circ$	$\text{SiO}_2$	1,7	1,5	0,41	0,2	934
4-1	$30-35^\circ$	$\text{SiO}_2$	0,2	1,5	0,52	0,22	704
Плёнки после вакуумного отжига при $500^\circ\text{C}$ в течение 1 часа							
2-3	$10-15^\circ$	$\text{SiO}_2$	2	5,5	0,09	0,13	1053
3-2	$20-25^\circ$	$\text{SiO}_2$	0,7	0,8	0,05	0,08	890
3-6	$20-25^\circ$	$\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$	0,6	0,2	0,1	0,04	711
4-4	$30-35^\circ$	$\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$	0,5	0,1	0,13	0,03	933

Плёнки  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  в исходном состоянии (рисунок 4.1) имеют петли гистерезиса такого же типа, как у плёнок  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$  и  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$ , т.е. присутствует значительная объёмная доля перпендикулярной анизотропии с полем анизотропии  $\sim 200-400$  Э (возможно, из-за противоположных знаков магнитострикции и макронапряжений). После отжига при  $400^\circ\text{C}$  в течение 1 часа плёнки  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  имеют оптимальную форму петель гистерезиса

(магнитная индукция близкая к насыщению достигается во внешних магнитных полях близких к коэрцитивной силе). Плёнка 1-1 после отжига  $400^{\circ}\text{C}$  имеет наименьшую намагниченность насыщения среди всех исследованных плёнок из-за наличия в ней неферромагнитной фазы  $\text{FeZr}_2$  и нитрида  $\text{Fe}_4\text{N}$  с намагниченностью насыщения ниже, чем у ОЦК-Fe (см. подраздел 3.2). После отжига при  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа плёнки  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  проявляют на петлях гистерезиса вторую магнитную фазу с высокой коэрцитивностью, что неблагоприятно для получения высокой магнитной индукции в слабых внешних полях. Коэрцитивная сила плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  в результате отжига снижается от единиц эрстед до десятых долей эрстед.

#### 4.2 Зависимость намагниченности насыщения ОЦК фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ от содержания азота в твёрдом растворе $\alpha\text{-Fe(N)}$

В исследованных плёнках системы Fe-Zr-N, как показали вышеизложенные исследования (подраздел 3.2), азот является легирующим элементом, в значительной степени определяющим фазово-структурное состояние плёнок. Будучи аморфизатором, азот способствует формированию в плёнке аморфной (рентгеноаморфной) структуры при конденсации плёнки в определённых условиях процесса магнетронного напыления. Азот также образует сильно пересыщенный ОЦК твёрдый раствор на основе  $\alpha\text{-Fe}$ . Азот характеризуется большим сродством к Zr, чем к Fe, что создаёт условия для образования нитридной фазы  $\text{ZrN}$ . Всё это означает, что N оказывает существенное влияние на формирование фазово-структурного состояния пленок, определяющего величину намагниченности насыщения  $M_S$  плёнок. Оценке этого влияния посвящены исследования, описанные в данном подразделе.

Исследованы плёнки  $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Zr}_x\text{N}_y$ , где  $x = 9 \dots 12$  ат.% и  $y = 5 \dots 14$  ат.%, полученные методом высокочастотного (rf) реактивного магнетронного напыления, в состоянии после напыления и отожжённые в вакууме в интервале температур  $300 \dots 750^{\circ}\text{C}$  с выдержками 30, 60, 120 и 180 минут. Режимы отжига выбраны таким образом, чтобы получить максимально широкий диапазон фазовых составов и химических составов фаз. В таблице 4.3 приведены результаты измерения магнитных свойств, исследования химического и фазового состава плёнок  $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Zr}_x\text{N}_y$  ( $x = 9 \dots 12$  ат.% и  $y = 5 \dots 14$  ат.%).

Для анализа полученных результатов были использованы следующие фундаментальные представления. Поскольку намагниченность насыщения – это плотность магнитного момента в единичном объёме материала, то намагниченность насыщения материала с одной ферромагнитной фазой определяется объёмной долей этой

фазы в материале. В материале с несколькими ферромагнитными фазами намагниченность насыщения материала определяется суммой намагниченностей насыщения ферромагнитных фаз, взятых в тех же долях, в которых соотносятся объёмы этих фаз в материале.

Допуская, что в плёнках присутствует только одна ферромагнитная фаза  $\alpha$ -Fe, можно рассчитать намагниченность насыщения таких плёнок в зависимости от объёмного содержания этой фазы, используя простую линейную зависимость:

$$M_S = M_S^{Fe} \cdot V_{\alpha-Fe}, \quad (4.2)$$

где  $M_S^{Fe}$  – справочное значение намагниченности насыщения крупнокристаллического  $\alpha$ -Fe, равное 1707 Гс;  $V_{\alpha-Fe}$  – объёмная доля ОЦК фазы на основе  $\alpha$ -Fe в плёнке. Экспериментальные данные о намагниченности насыщения исследованных плёнок (таблица 4.3) сопоставили с расчётной зависимостью (4.2). Используя такой подход, несмотря на то, что величина  $M_S^{Fe}$  и намагниченности насыщения ОЦК фазы в исследованных плёнках различаются, удалось оценить тенденции в изменении магнитных свойств в зависимости от фазового и химического состава исследованных плёнок.

Используя данные, приведенные в таблице 4.3, построена зависимость намагниченности насыщения исследованных плёнок от объёмной доли в них ферромагнитной фазы на основе  $\alpha$ -Fe в сопоставлении с расчётной зависимостью (4.2) (рисунок 4.2). Видно, что измеренные значения намагниченности насыщения располагаются, в основном, в двух концентрационных областях. Одна группа значений располагается в области с объёмной долей ОЦК фазы менее 60%. Измеренные значения намагниченности насыщения этой группы плёнок имеют более высокие значения (~1000-1500 Гс), чем рассчитанные для материала с одной ферромагнитной фазой ( $\alpha$ -Fe), представленные на рисунке 4.16 сплошной линией.

Фазовый состав плёнок первой группы представлен ферромагнитной ОЦК фазой – пересыщенный азотом твёрдый раствор  $\alpha$ -Fe(N) и аморфной фазой (таблица 4.3). Полученные данные означают, что в этих плёнках ферромагнитной является не только ОЦК фаза  $\alpha$ -Fe(N), но и аморфная фаза. Другая группа значений намагниченности насыщения располагается в области данных для пленок с объёмной долей ОЦК фазы более 70%. Измеренные значения намагниченности насыщения этой группы плёнок (~1000-1500 Гс) имеют меньшие, по сравнению с рассчитанными, значения. Фазовый состав этих плёнок представлен ферромагнитной ОЦК фазой  $\alpha$ -Fe(N) и немагнитной фазой ZrN с ГЦК кристаллической решёткой (таблица 4.3).



Таблица 4.3 – Режим отжига, коэрцитивная сила  $H_C$ , химический состав, намагниченность насыщения  $M_S$ , фазовый состав, период кристаллической решётки ОЦК ферромагнитной фазы на основе  $\alpha$ -Fe исследованных плёнок  $Fe_{100-x-y}Zr_xN_y$  ( $x = 9 \dots 12$  ат.% и  $y = 5 \dots 14$  ат.%)

№ п/п	Режим отжига, °C	$H_C$ , Э	Хим. состав, ат.%			$M_S$ , Гс	$V_{\alpha-Fe}$ , об.%	Другие фазы, об.%	Параметр решётки $\alpha$ -Fe, Å
			Fe	Zr	N				
1	исходный	2,100	-	-	-	955	50	аморфн.: 50	2,908±0,005
2	исходный	2,1	-	-	-	1489	45	аморфн.: 55	2,915±0,005
3	исходный	1,76	-	-	-	-	90,7±5,0	ZrN:9,3±3,0	2,904±0,001
4	исходный	2,3	74,9	11,2	13,9	1053	-	-	-
5	исходный	2,16	75,2	11,7	13,1	-	-	-	-
6	200; 1 час	2,07	75,8	12,2	12	1131	96,5±5,0	ZrN:3,5±4,0	2,903±0,001
7	300; 1 час	1,140	76,3	11,2	12,5	1131	55	аморфн.: 45	2,903±0,005
8	300; 1 час	1,14	-	-	-	1115	50	аморфн.: 50	2,914±0,005
9	300; 1 час	1,14	76,3	11,2	12,5	1131	95,8±5,0	ZrN:4,2±3,0	2,896±0,001
10	400; 1 час	0,314	-	-	-	-	47	аморфн.: 53	2,893±0,005
11	400; 1 час	0,531	79,2	11,3	9,5	1202	-	-	-
12	450; 1 час	0,334	81,2	11,2	7,6	1178	-	-	-
13	475; 1 час	0,314	-	-	-	-	65	аморфн.: 35	2,865±0,005
14	475; 1 час	0,441	82,4	11	6,6	-	97,8±5,0	ZrN:2,2±2,0	2,887±0,001
15	475; 1 час	0,314	81,83	9,21	8,96	1194	-	-	-
16	475; 0,5 ч.	0,4	78,53	9,65	11,82	1145	84,4	ZrN: 15,6	2,880
17	475; 1 час	0,33	78,45	10,85	10,85	1174	88,4	ZrN: 11,6	2,870
18	475; 2 ч.	0,22	79,88	9,86	10,26	1234	89,2	ZrN: 10,8	2,869
19	475; 3 ч.	0,35	81,16	9,83	9,02	1586	95,1	ZrN: 4,9	2,869
20	500; 1 час	0,307	83,5	11,4	5,1	1202	54	аморфн.: 46	2,892±0,005
21	500; 1 час	0,307	-	-	-	-	52	аморфн.: 48	2,906±0,005
22	525; 1 час	0,378	81,9	10,9	7,2	1155	-	-	-
23	550; 1 час	0,601	82,7	10,7	6,6	1298	-	-	-
24	600; 1 час	0,861	-	-	-	1035	55	аморфн.:21 ZrN: 24	2,857±0,005
25	600; 1 час	0,737	80,3	11,8	7,9	1226	95,0±5,0	ZrN:5,0±4,0	2,868±0,001
26	600; 1 час	-	-	-	-	-	43,4±6,0	ZrN:27,8±4 Fe <sub>4</sub> N: 28,8±5,0	2,857±0,001
27	600; 0,5 ч.	0,45	80,69	9,35	9,96	1380	91,7	ZrN: 8,3	2,868
28	600; 1 час	0,83	82,61	9,55	7,84	1360	95,6	ZrN: 4,4	2,862
29	600; 2 ч.	0,80	81,95	9,28	8,76	1552	91,4	ZrN: 8,6	2,860
30	600; 3 ч.	0,84	82,09	9,46	8,45	1388	96,7	ZrN: 3,3	2,863
31	650; 1 час	0,861	81,3	10,9	7,8	1115	57	аморфн.: 43	2,858±0,005
32	700; 1 час	2,27	81,7	11,8	6,5	1162	74,1±4,0	ZrN: 3,3±1; Fe <sub>4</sub> (N,C): 22,7±5,0	2,863±0,004
33	750; 1 час	6,390	80,7	10,2	9,1	1115	69	аморфн.: 31	2,857±0,005

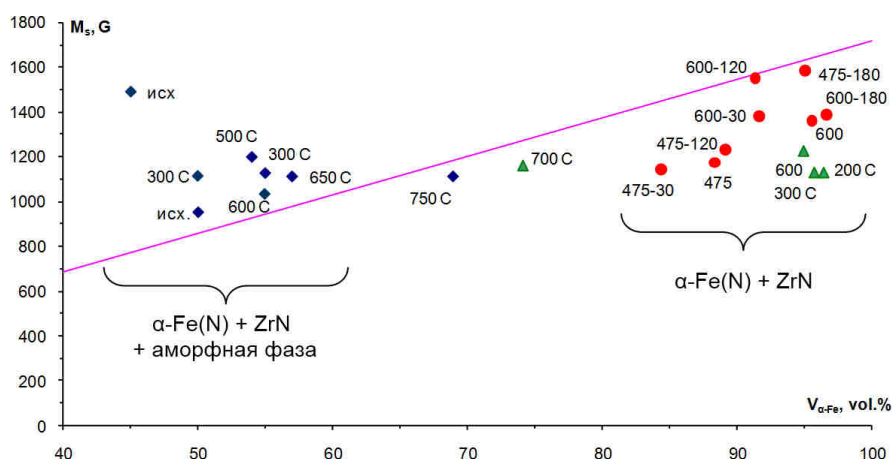


Рисунок 4.2 – Намагниченности насыщения плёнок в зависимости от объёмной доли ОЦК фазы в них. Сплошная линия – расчётная зависимость (4.10)  $M_S = M_S^{Fe} \cdot V_{\alpha-Fe}$ . Точки – измерения; подписи вида 600-120 обозначает температуру отжига (°C) и время выдержки (мин.), остальные подписи – температура отжига в течение 60 минут

Меньшая величина экспериментально полученных значений по сравнению с расчётными связана с образованием в плёнках этой группы твердого раствора  $\alpha\text{-Fe(N)}$ . Подтверждением этому является тот факт, что с увеличением выдержки до 120-180 минут при температурах отжига 475-600°C в результате уменьшения содержания азота в решётке ОЦК фазы (факт, экспериментально подтвержденный уменьшением периода решётки ОЦК фазы, таблица 4.3), намагниченности насыщения плёнок приближаются к рассчитанному значению для соответствующей объёмной доли  $\alpha\text{-Fe}$ .

Для более наглядного отображения данных при сравнении расчетных величин для соответствующей объёмной доли  $\alpha\text{-Fe}$  и полученных экспериментально для исследованных пленок необходимо нормировать измеренные значения намагниченности насыщения исследованных плёнок на соответствующие объёмные доли ОЦК фазы в них. Это позволит рассматривать эти плёнки как однофазные, сравнивать их с химически чистым  $\alpha\text{-Fe}$  и, в результате, установить тенденцию влияния азота на величину намагниченности насыщения ОЦК фазы в плёнках. На рисунке 4.3 представлена зависимость величины намагниченности насыщения ОЦК фазы в исследованных плёнках, нормированной на объёмную долю этой фазы (по результатам измерений, представленным в таблице 4.3), от содержания азота в плёнках. Как видно из представленных на рисунке 4.3 данных при концентрации азота в плёнке более ~8,5-9 ат.% намагниченность насыщения ОЦК фазы исследованных плёнок линейно снижается от ~1700 Гс до ~ 1150 Гс с увеличением содержания азота в плёнке от 8,7 до 12,5 ат.%, соответственно.

На рисунке 4.4 представлена зависимость периода кристаллической решётки ОЦК фазы (таблица 4.3, данные рентгеновской дифракции) от содержания азота в плёнке.

Из сравнения рисунков 4.3 и 4.4 видно, что в плёнках  $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Zr}_x\text{N}_y$  ( $x = 9 \dots 12$  ат.% и  $y = 5 \dots 14$  ат.%) с содержанием азота менее  $\sim 9$  ат.% весь азот связан в нитрид  $\text{ZrN}$  и не оказывает влияния на период решётки ОЦК фазы  $\alpha\text{-Fe}$  и её намагниченность насыщения. При содержании азота более  $\sim 9$  ат.%, азот не связанный в нитрид  $\text{ZrN}$  образует пересыщенный твёрдый раствор внедрения  $\alpha\text{-Fe(N)}$ , что выражается в увеличении периода решётки ОЦК фазы  $\alpha\text{-Fe(N)}$  и линейном уменьшении её намагниченности насыщения. Отметим, что такая ситуация возможна только в тех плёнках, в которых весь  $\text{Zr}$  связан в нитрид  $\text{ZrN}$  и не образует пересыщенный твёрдый раствор замещения  $\alpha\text{-Fe(Zr)}$ , наблюдаемый по намагниченности насыщения на рисунке 4.3 в области  $N < 8,5$  ат.% (см. также подраздел 3.2).

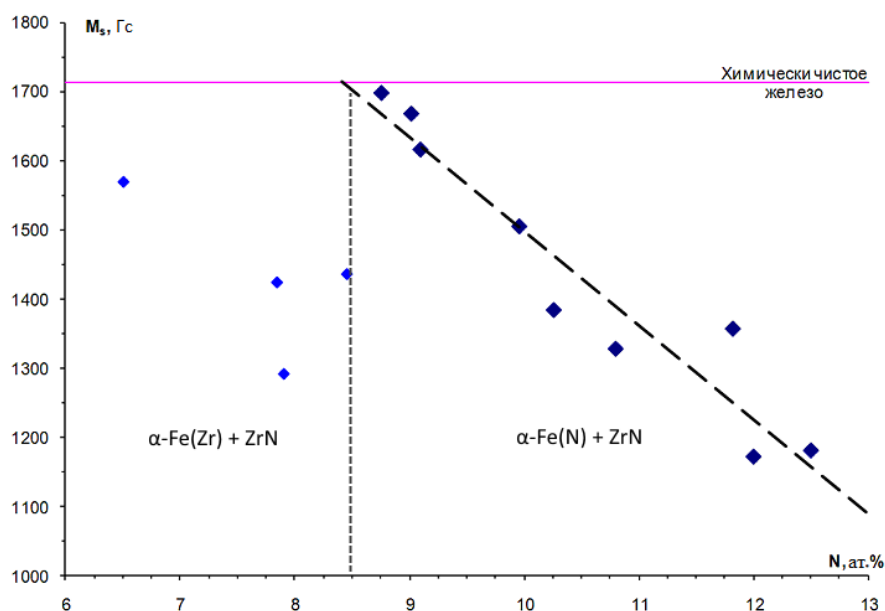


Рисунок 4.3 – Зависимость намагниченности насыщения ОЦК фазы  $\alpha\text{-Fe}$  (намагниченность насыщения плёнки, нормированная на объёмную долю ОЦК фазы  $\alpha\text{-Fe}$  в ней) от концентрации азота в плёнке

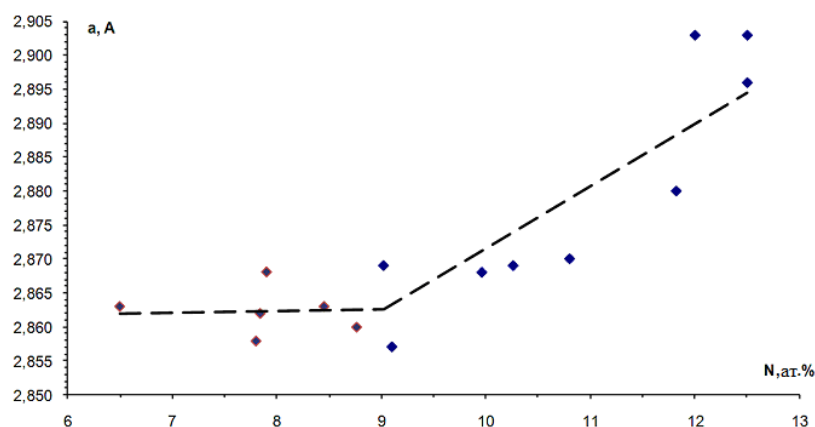


Рисунок 4.4 – Зависимость периода решётки ОЦК фазы от концентрации азота в плёнке

### 4.3 Исследование магнитной структуры плёнок методом магнитно-силовой микроскопии

Прямые наблюдения микромагнитной структуры плёнки  $\text{Fe}_{78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{12}$  выполнены методом магнитно-силовой микроскопии (рисунок 4.5) на атомно-силовом микроскопе NT-MDT Smena кантилевером с  $\text{Co}$  покрытием в двухпроходном режиме, второй проход выполнен на высоте 62,2 нм над поверхностью плёнки. На рисунке видны неоднородности контраста, отражающие неоднородности намагниченности при отсутствии внешнего магнитного поля. Эти неоднородности, как установлено в ряде экспериментальных работ [146-148], соответствуют волнам намагниченности (так называемая рябь намагниченности), длина которых равна размеру стохастического домена  $2R_L$  в наноразмерных ферромагнетиках. Приведённый ниже в данном подразделе анализ магнитно-силовой микроскопии проведён совместно с сотрудником ИФ СО РАН к.ф.-м.н. Комогорцевым С.В.

Из-за анизотропии контраста на изображении для оценки величины  $R_L$  рассчитывали функции автокорреляций наблюдаемого контраста в двух направлениях, по оси  $ox$  и по оси  $oy$  (рисунок 4.5). Для расчёта использовали стандартную зависимость

$$C(r) = \langle (z(r') - \langle z \rangle)(z(r' + r) - \langle z \rangle) \rangle, \quad (4.3)$$

где  $C(r)$  – коэффициент автокорреляции,  $z$  – амплитуда исследуемого параметра (интенсивность изображения или интенсивность намагниченности плёнки в плоскости, перпендикулярной её поверхности),  $r'$  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  $oy$ ), описывали некими убывающими функциями (рисунки 4.6 и 4.7).

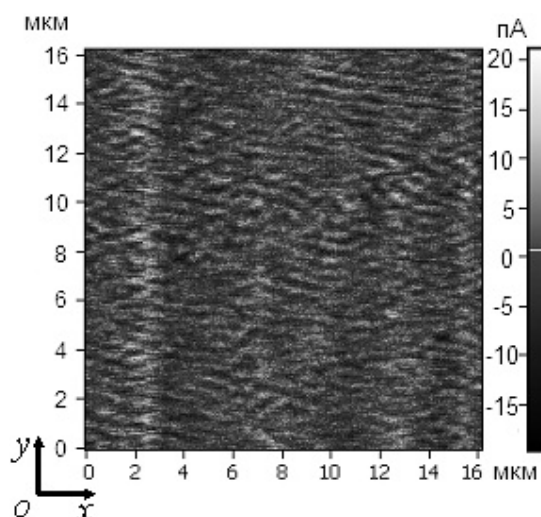


Рисунок 4.5 – Магнитно-силовая микроскопия плёнки  $\text{Fe}_{78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{12}$

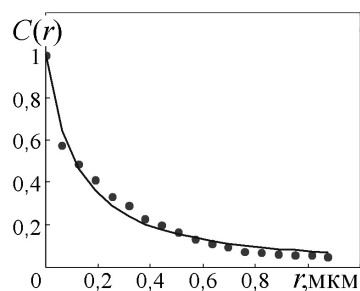


Рисунок 4.6 – Функция автокорреляций контраста на рисунке 4.5 вдоль оси  $ox$ . Точки – экспериментально полученные значения коэффициента автокорреляции. Сплошная линия – их описание функцией  $C(r) = \exp(-r/R_L)$

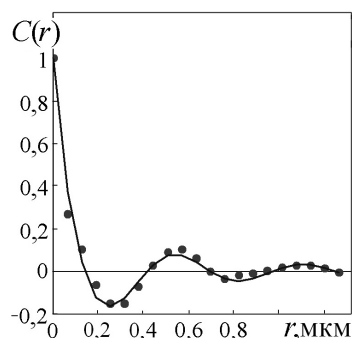


Рисунок 4.7 – Функция автокорреляций контраста на рисунке 4.5 вдоль оси  $oy$ . Точки – экспериментально полученные значения коэффициента автокорреляции. Сплошная линия – их описание функцией  $C(r) = (1+r/R_L)^{-3/2} \cos(r/R_L)$

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 (подробное описание исследования микромагнитной структуры плёнки  $Fe_{78}Zr_{10}N_{12}$  методом корреляционной магнитометрии см. в работе [149]).

#### 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 к насыщению. Во всех изученных образцах в соответствии с теорией корреляционной магнитометрии [2] 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 4.8. В полях  $H > H_R$  нет обменной корреляции между векторами намагниченности в соседних зёрнах, и

процесс намагничивания происходит вращением векторов намагниченности внутри областей  $2R_c$ . При  $H > H_R$  дисперсия намагниченности в образцах следует закону Акулова:

$$d_m = \frac{1}{2} \left( \frac{D^{1/2} H_a}{H} \right)^2, \quad (4.4)$$

где  $H_a$  – эффективное локальное поле анизотропии, соответствующее радиусу  $R_c$  (предположительно равен радиусу зерна). В полях  $H < H_R$  кривая намагниченности описывается функцией

$$d_m = \frac{1}{2} \frac{(D^{1/2} H_a)^2}{H_R^{3/2} H^{1/2}}, \quad (4.5)$$

что указывает на существование в образцах стохастических доменов. В полях  $H < H_R$  обменное взаимодействие вызывает образование стохастических доменов, радиус которых плавно увеличивается при уменьшении поля: от  $R_c$  в поле  $H_R$  до  $R_L$  в поле  $H \rightarrow 0$ . Таким образом, 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 4.5).

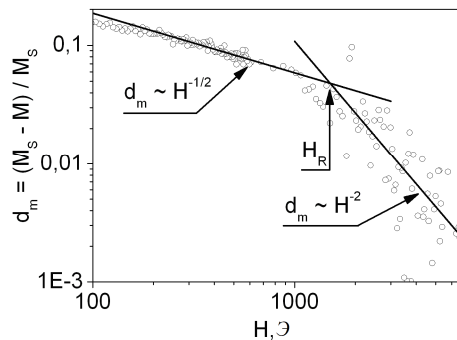


Рисунок 4.8 – Зависимость дисперсии намагниченности от приложенного магнитного поля в плёнке  $Fe_{90}N_{10}$

В соответствии с теорией корреляционной магнитометрии [2, 150] по экспериментально полученным величинам  $D^{1/2} H_a$  и  $H_R$  мы можем оценить вклад локального поля анизотропии в среднеквадратичную флуктуацию поля анизотропии стохастического домена  $D^{1/2} \langle H_a \rangle$  по формуле

$$D^{1/2} \langle H_a \rangle = \frac{(D^{1/2} H_a)^4}{H_R^3} \quad (4.6)$$

и относительный радиус стохастического домена  $R_L/R_c$  по формуле

$$\frac{R_L}{R_c} = \left( \frac{H_R}{D^{1/2} H_a} \right)^2. \quad (4.7)$$

Полученные величины приведены в таблице 4.5. Из модели случайной анизотропии [123-124, 149-150] следует, что при случайном распределении осей лёгкого намагничивания стохастических доменов коэрцитивная сила материала  $H_C \approx D^{1/2} \langle H_a \rangle$ . Если же оси лёгкого намагничивания стохастических доменов параллельны, то гистерезисные свойства определяются полем  $\langle H_a \rangle$ . Из сравнения величин  $\langle H_a \rangle$ ,  $D^{1/2} \langle H_a \rangle$  и  $H_C$  видно, что для всех плёнок коэрцитивная сила наиболее вероятно определяется магнитной анизотропией стохастических доменов. В плёнках Fe и Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub> основной вклад в коэрцитивную силу вносит поле  $\langle H_a \rangle$  ( $M_R/M_S > 0,5$  указывает на параллельное выравнивание намагниченностей в большой доле стохастических доменов при отсутствии внешнего магнитного поля). В плёнках Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> и Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub> основной вклад в коэрцитивную силу вносит поле  $D^{1/2} \langle H_a \rangle$ . Высокие значения  $H_C$  в исследованных плёнках (Таблица 4.5) в сравнении с традиционными нанокристаллическими материалами (ленты, проволоки) [123] вызваны тем, что последние имеют существенно меньшие значения  $K_{eff}$  и  $2R_c$  в сравнении с исследованными плёнками, что оказывает решающее влияние на пропорциональность  $H_C \sim K_{eff}^4 (2R_c)^6 / (M_S A^3)$  [123].

Таблица 4.5 – Результаты корреляционной магнитометрии исследованных плёнок

Образец	$K_{eff}$ , $10^5$ эрг/см <sup>3</sup>	$H_R$ , Э	$\langle H_a \rangle$ , Э	$D^{1/2} \langle H_a \rangle$ , Э	$H_C$ , Э	$M_R/M_S$	$R_L/R_c$	$R_L$ , 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 <sub>90</sub> N <sub>10</sub>	12±2,9	1500±400	54±5	14±1,3	90±5	0,75	10,67	80±10
Fe <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	6,4±0,8	280±40	320±100	83±26	45±5	0,34	1,82	31±6
Fe <sub>85</sub> Zr <sub>5</sub> N <sub>10</sub>	10,5±0,7	800±50	220±36	57±9	40±5	0,37	3,64	20±2

#### 4.5 Выводы из главы 4

- 1) Установлена зависимость намагниченности насыщения ОЦК фазы  $\alpha$ -Fe в исследованных плёнках Fe<sub>100-x-y</sub>Zr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ( $x = 0...12$  ат.% и  $y = 0...16$  ат.%) от содержания азота в твёрдом растворе  $\alpha$ -Fe(N).
- 2) Впервые выполнено сравнение размеров стохастических доменов, измеренных методами корреляционной магнитометрии и магнитно-силовой микроскопии; результаты измерений находятся в хорошем количественном согласии.

## Глава 5. Магнитострикция исследованных плёнок

Магнитострикция создаёт магнитоупругую анизотропию, определяющую в значительной степени величину коэрцитивной силы (главы 6 и 7). Магнитострикция исследованных плёнок измерена предложенным в настоящей работе консольным методом [125] на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-MDT Smena, в рабочую часть которого для намагничивания плёнки было установлено специально сконструированное приспособление, производившее магнитное поле напряжённостью до 80 Э, в котором плёнка на подложке закреплена в виде консоли. Экспериментальная методика разработанного метода 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» (рисунок 5.1). При проектировании геометрии образца (плёнка на подложке) исходили из того, что согласно [126] наиболее легко аналитически описываемый случай напряжённого состояния системы «плёнка-подложка» реализуется при соблюдении следующих условий: толщина плёнки  $h_f$  намного меньше толщины подложки  $h_s$  ( $h_f / h_s \leq 0,01$ ), плёнка и подложка имеют одинаковые размеры и изготовлены в виде вытянутого прямоугольника (длиной  $l$  и шириной  $w$ ;  $w / l \leq 0,5$ ), одна из коротких сторон которого закреплена в виде консоли (рисунок 5.1). Изгиб подложки  $R$  при включении магнитного поля приводит к изменению высоты рельефа на топографическом изображении поверхности плёнки в АСМ. В процессе сканирования поверхности плёнки периодически включали и выключали магнитное поле, при этом наблюдалось изменение высоты рельефа, соответствующее деформации плёнки. Изгиб свободного конца подложки [88], вызванный изменением состояния намагниченности плёнки, связан с магнитострикцией  $\lambda$  в направлении поля уравнением:

$$\lambda = \frac{R}{3} \frac{h_s^2}{h_f l^2} \frac{E_s / (1 + \frac{l}{l+w} \nu_s)}{E_f / (1 + \nu_f)}, \quad (5.1)$$

где  $R$  – изгиб на расстоянии  $l$  от закреплённого конца подложки (рисунок 5.1);  $E_f$ ,  $E_s$  и  $\nu_f$ ,  $\nu_s$  – модули Юнга и коэффициенты Пуассона плёнки и подложки, соответственно. Уравнение (5.1) является дополненным для случая магнитострикции уравнением Стони [87], устанавливающим связь между кривизной подложки и напряжениями в плёнке.



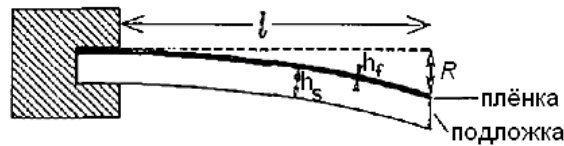


Рисунок 5.1 – Размеры плёнки на подложке, закреплённой в виде консоли в атомно-силовом микроскопе

Чтобы устранить влияние магнитной предыстории (остаточной намагниченности), магнитной текстуры образца и объёмной магнитострикции, величина магнитострикции в направлении приложенного поля определена по формуле [127]:

$$\lambda = \frac{2}{3}(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \quad (5.2)$$

где  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$  – значения магнитострикций, рассчитанные для случаев намагничивания в плоскости плёнки параллельно и перпендикулярно длинной стороне плёнки, соответственно. По измерениям изгиба  $R$  подложки для каждой исследованной плёнки были рассчитаны  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$ . Модуль Юнга для плёнок был принят равным  $E_f = 142$  ГПа, для подложки  $E_s = 60$  ГПа, эти величины были получены методом наноиндентирования [128]. Коэффициенты Пуассона приняты для плёнки  $\nu_f = 0,3$  и подложки  $\nu_s = 0,22$ . Из полученных значений  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$  рассчитана магнитострикция  $\lambda$  в зависимости от напряжённости магнитного поля. Погрешности измерений рассчитаны статистически по массиву экспериментальных данных.

Из-за изгиба подложки под действием магнитострикции плёнки возникает ещё один эффект: как стрелка компаса, плёнка стремится выровняться вдоль направления внешнего магнитного поля (т.е. возникает пондеромоторная сила). Этот эффект можно количественно выразить, как увеличение модуля Юнга подложки [126], равное  $\Delta E_s \approx 3M \cdot H \cdot l^2 \cdot h_f / h_s^3$  ( $M$  – намагниченность плёнки в поле напряжённостью  $H$ ). Для исследованных плёнок  $\Delta E_s \approx 0,2$  МПа, что пренебрежимо мало в сравнении с  $E_s = 60$  ГПа.

### 5.1 Методика измерения магнитострикции исследованных плёнок

На основе описанных в подразделе 1.5 методов измерения магнитострикции был разработан и опробован новый метод прямого измерения магнитострикции плёнок на подложках, сочетающий в себе физическую идею консольного метода (см. пункт 1.5.3) с технической реализацией на АСМ (см. подпункт 1.5.1.5).

Этот метод можно реализовать на любом атомно-силовом микроскопе, позволяющем сканировать образец, помещённый в магнитное поле. Дальнейшее описание

даётся для микроскопа NT-MDT Smena с самодельными катушками Гельмгольца (рисунок 5.2), дающими под зондом микроскопа магнитное поле до 90 Э (при силе тока до 2,2 А).

Предметный столик (рисунок 5.2), помещённый между катушками Гельмгольца, вырезан из листа текстолита так, что его верхняя и нижняя поверхности совпадают с поверхностями прессования листа, что обеспечивает плоскую поверхность столика и её параллельность с основанием. Основание, на котором закреплены катушки, также сделано из листового текстолита. Катушки намотаны на алюминиевые сердечники и помещены в алюминиевые корпуса, собранные на латунных винтах. Все три самодельных элемента конструкции выполнены из неферромагнитных материалов, что обеспечивает отсутствие паразитных магнитных полей и остаточной намагниченности в сердечниках катушек.

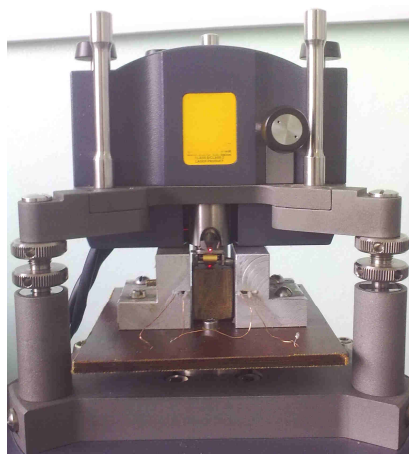


Рисунок 5.2 – Головка АСМ NT-MDT Smena и самодельный предметный столик с катушками Гельмгольца (в алюминиевых корпусах), смонтированный вместо стандартного

Плёночный образец на прямоугольной подложке размером  $4 \times 14 \times 0,2 \text{ мм}^3$  закреплён одним концом на столике с помощью пластилина, что позволяет подложке вести себя в магнитном поле как консоль (см. рисунок 5.1): пластилин является платформой высотой в доли миллиметра, поднимающей подложку над поверхностью столика, чего достаточно для свободного изгиба под действием магнитострикции, не превышающего десятков нанометров.

Поверхность образца сканируется зондом и при включении магнитного поля средняя высота рельефа относительно зонда изменяется из-за изгиба подложки, что отражается в виде ступенек на топографическом снимке с микроскопа (рисунок 5.3).

Важно отметить наклон поверхности образца относительно горизонтальной плоскости  $XU$  (рисунок 5.3). Для получения топографии поверхности с чётко различимыми элементами (рисунок 5.4) в программном обеспечении NT-MDT Nova 1.0.26.1443 для микроскопа используются алгоритмы вычитания наклона

поверхности (рисунок 5.5), без использования которых детали рельефа теряются на фоне уклона поверхности (рисунки 5.3 и 5.6).

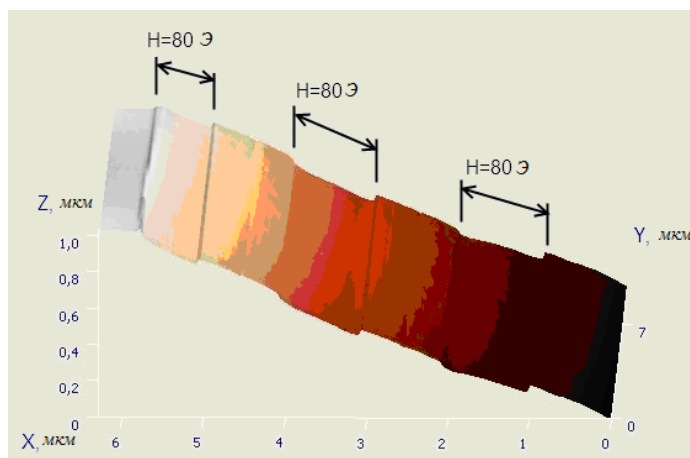


Рисунок 5.3 – Изображение топографии поверхности плёнки  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ . Направление медленного сканирования по оси  $X$ . Магнитное поле напряжённостью 80 Э было приложено перпендикулярно длинной стороне плёнки в процессе сканирования в интервалах, отмеченных стрелками. Видно, что смещение 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. Средняя величина изгиба подложки в поле 80 Э измеренная по этому снимку  $D_{mean} = 31 \text{ нм}$

При использовании этих алгоритмов вычитается не только наклон средней плоскости всего снимка, но и резкие скачки между соседними строчками с целью устранения на снимке шумов, вызванных резкими скачками иглы кантилевера от посторонних вибраций. Поэтому, если сканировать поверхность с чёткими прямоугольными ступенями (а визуализированные деформации подложки при изменении внешнего магнитного поля выглядят именно так), то эти ступени будут сглажены функциями вычитания наклона. В описываемом методе измерения магнитострикции определение изгиба подложки возможно только после отключения алгоритмов вычитания наклона плоскости.

Похожий метод измерения магнитострикции, использующий, как и в разработанном методе, механический зонд для определения изгиба консоли, был опубликован в 1999 году [92]. В их работе измерения были выполнены на базе установки для наноиндентирования.

Предлагаемый консольный метод измерения магнитострикции на АСМ имеет более высокую точность измерения изгиба, чем при измерении на установке для наноиндентирования, за счёт автоматизированного сбора и усреднения сотен измерений для каждой величины поля и большего массива данных для статистической обработки измерений. Из изгиба подложки  $D$ , измеренного по снимку с АСМ, магнитострикция рассчитана по формуле (1.24), приведённой для емкостного метода в пункте 1.5.3.

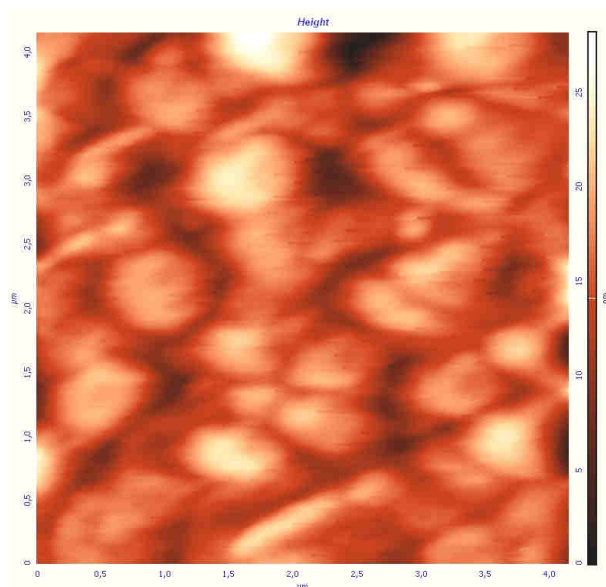


Рисунок 5.4 – Топография поверхности плёнки  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$ , полученная после вычитания наклона поверхности. Элементы структуры, различные на снимке, имеют средний диаметр 500 нм и среднюю высоту 15 нм и представляют собой кластеры зёрен со средним размером 10 нм (см. подраздел 3.2)

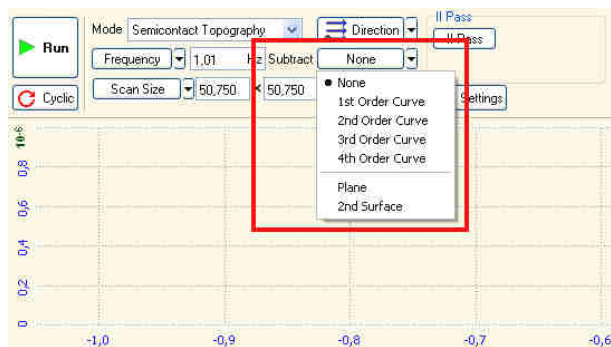


Рисунок 5.5 – Переключатель (выделен рамкой) алгоритма вычитания наклона поверхности в окне программы управления микроскопом

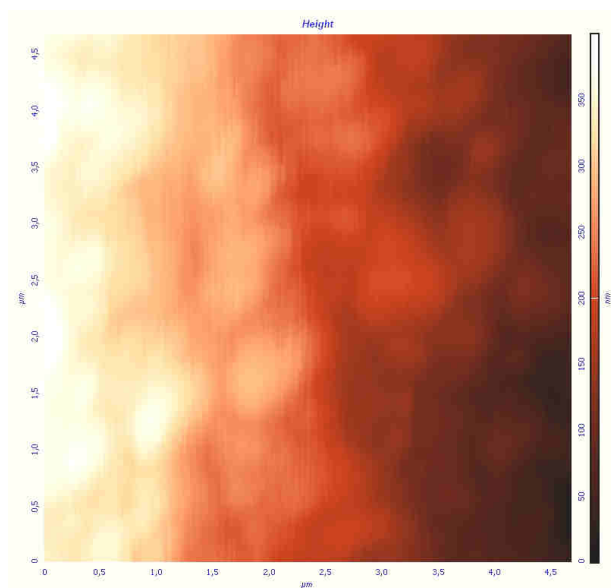





Рисунок 5.6 – Топография поверхности плёнки  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$ , полученная без вычитания наклона поверхности. Шкала справа от снимка показывает градиент наклона

## 5.2 Измерение магнитострикции исследованных плёнок


В работе исследованы плёночные образцы (см. пункт 2.1.3) на подложках из покровного стекла толщиной 0,2 мм в форме полосок с площадью поверхности  $4 \times 14 \text{ мм}^2$ . Постоянное магнитное поле прикладывали в плоскости плёнки в двух направлениях: параллельно длинной стороне плёнки и перпендикулярно ей. Магнитное поле имело величину от 8 до 88 Э с шагом 8 Э, которое регулировали силой электрического тока через катушки Гельмгольца от 0,2 до 2,2 А с шагом 0,2 А. Магнитное поле включали и выключали в процессе съёмки топографии несколько раз (от двух до пяти раз на каждый снимок), чтобы затем усреднить величину изгиба подложки по нескольким замерам. После съёмки топографии во всех режимах напряжённости магнитного поля приступали к обработке полученных снимков:



1) В программе NT-MDT Nova 1.0.26.1443, предназначенной для работы с АСМ производства NT-MDT, открыть файл со снимками с микроскопа, выбрать нужный снимок и перейти в режим анализа снимка, нажав кнопку *Analysis* 


2) В окне открывшейся программы Image Analysis 1.0.26.1443 выбрать произвольную профилограмму в направлении медленного сканирования с помощью кнопки *Y Cross Section*  (или *X Cross Section* , в зависимости от направления медленного сканирования);

3) На выбранной профилограмме (рисунок 5.7) видны «ступени» в моменты включения и выключения магнитного поля (ступень «вниз» при включении поля соответствует растяжению плёнки; ступень «вверх» - сжатию; при выключении поля – наоборот);

4) Для точного определения координаты  $X$  момента, когда рельеф отклоняется вверх (или вниз) при включении (или выключении) поля, можно «растянуть» ось  $X$ ; для этого нужно зажать кнопку *Shift* на клавиатуре, навести указатель мыши на нужную ось и зажать левую кнопку мыши, после чего «потянуть» мышью от середины оси к краю; то же самое повторить со второй осью (результат показан на рисунке 5.8);

5) Нажать кнопку *Markers*  и установить отметку на точке в момент до включения поля (рисунок 5.9), запомнить или записать координату  $X$ , затем переместить отметку на точку сразу после включения поля (эта точка должна быть следующей после точки до момента включения поля, что подтверждает моментальный характер магнитострикционной деформации) и запомнить или записать её координату  $X$ ;

6) Нажать кнопку *X Cross Section*  (или *Y Cross Section* , в зависимости от направления быстрого сканирования) и найти на снимке профиль линии (по координате  $X$

из предыдущего пункта), снятой в момент до включения поля; сохранить этот профиль кнопкой *Save* ;

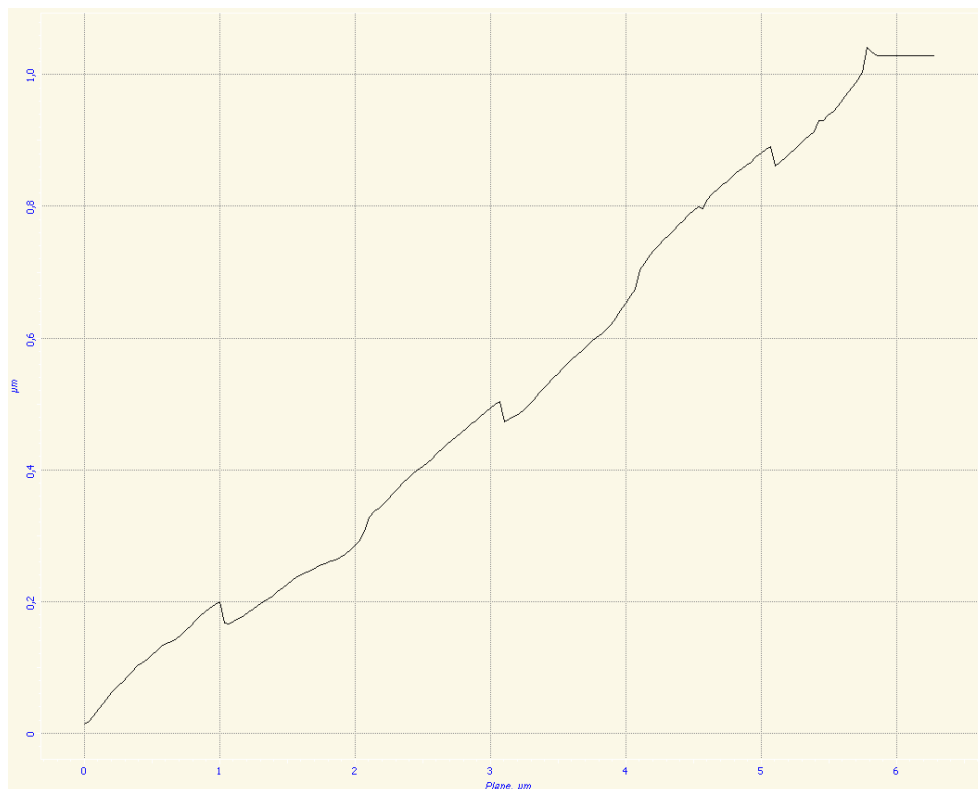


Рисунок 5.7 – Профилограмма с топографического снимка, снятого с плёнки  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ . По оси  $X$  направление профиля в плоскости плёнки, мкм. По оси  $Y$  высота рельефа, мкм. Магнитное поле напряжённостью 80 Э, приложенное перпендикулярно длинной стороне плёнки, было включено в интервалах сканирования ~1-2, 3-4, 5-6 мкм по оси  $X$  профиля

7) Повторить предыдущий пункт для линии, снятой в момент после включения поля (это линия, снятая следующей после линии до включения поля);

8) Два сохранённых профиля содержат информацию о высоте рельефа плёнки без поля и в поле, разница между которыми равна величине изгиба подложки относительно зонда АСМ;

9) Профили сохранены в текстовом формате « $X, m; Y, m$ »; для дальнейшей работы с ними необходимо преобразовать их в таблицу;

10) Открыть пустой документ MS Word, вставить в него колонку с данными одного из профилей, выделить их все комбинацией клавиш  $Ctrl+A$ , выполнить команду меню *Таблица->Преобразовать->Текст в таблицу*, в открывшемся диалоговом окне в разделе *Разделитель* выбрать *точка с запятой* и нажать *Ок*, полученную таблицу скопировать комбинацией клавиш  $Ctrl+C$ , вставить её на пустой лист MS Excel и построить по этим данным точечную диаграмму;

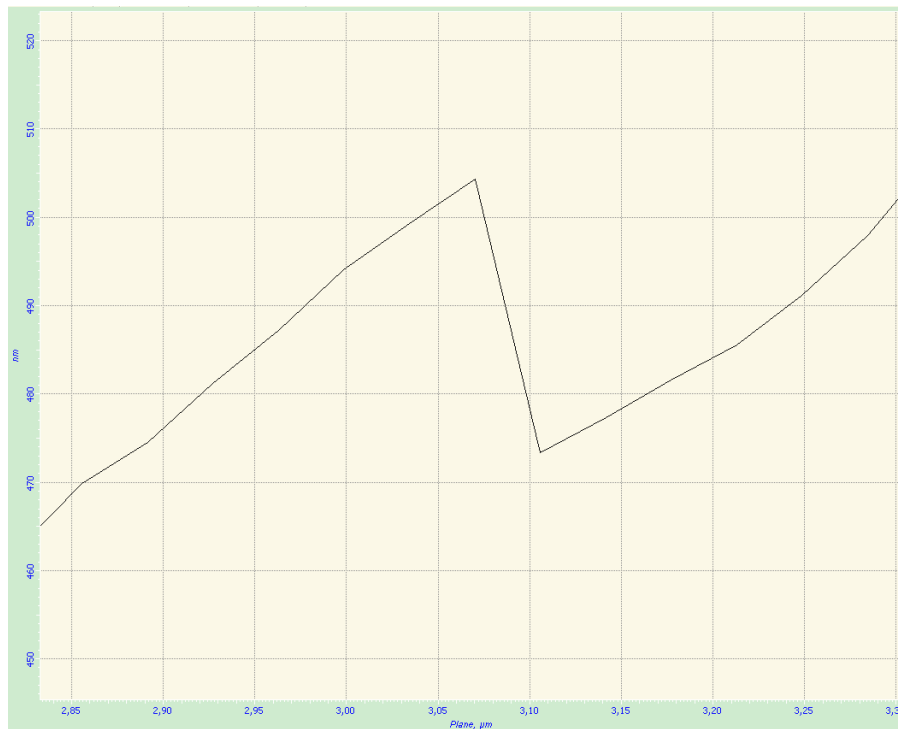


Рисунок 5.8 – Увеличенный участок профиля с рисунка 5.7

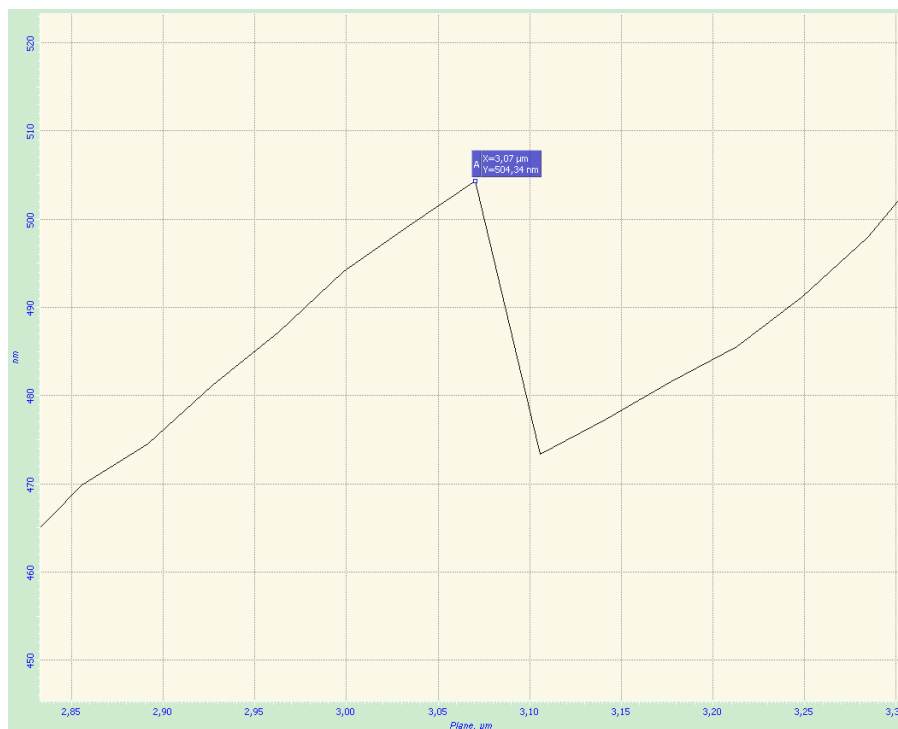


Рисунок 5.9 – Определение координаты X момента до включения магнитного поля

11) Повторить предыдущий пункт для второго профиля и построить его на той же диаграмме, провести через каждый график линию тренда линейной аппроксимации и вывести на график их уравнения (рисунок 5.10);

12) Уравнения линейной аппроксимации (рисунок 5.10) описывают средний уровень рельефа в момент до включения магнитного поля и сразу после; разница между этими

уравнениями является величиной изгиба подложки при включении поля;

13) Повторить пункты 1-12 для каждого момента включения или выключения магнитного поля при каждом значении величины поля, приложенного в направлении длинной стороны плёнки и перпендикулярно ей.

Таким образом, мы получаем таблицу значений изгибов подложки в зависимости от величины приложенного магнитного поля и его направления. Магнитострикцию рассчитываем по формуле (1.24) для консольного метода (см. пункт 1.5.3).

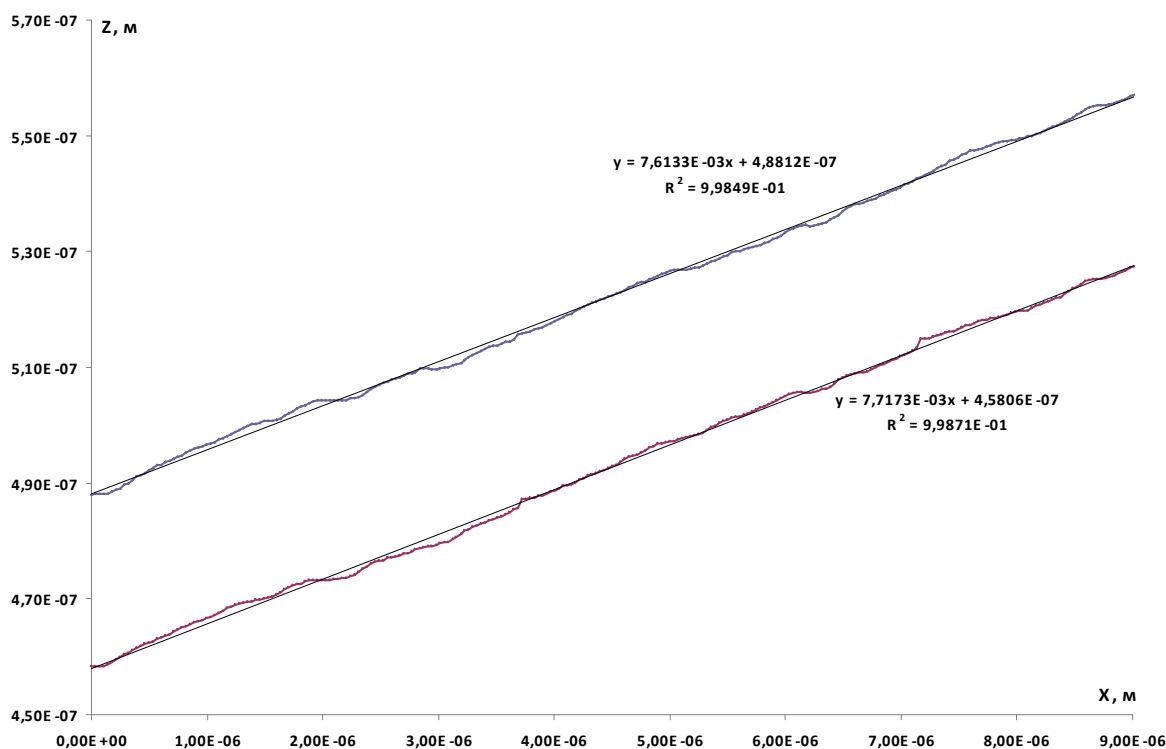


Рисунок 5.10 – Два профиля, показывающие уровень рельефа до включения поля (верхний) и сразу после включения поля (нижний)

Важно отметить, что магнитострикция плёнки не только изгибает подложку, но и изменяет её длину. На расстоянии  $l$  от закреплённого конца подложки это изменение равно  $\Delta l = \lambda l h_f / h_s$ . Для исследованных плёнок  $\Delta l \approx 0,4$  нм, что пренебрежимо мало при шаге сканирования АСМ между строчками в плоскости плёнки  $\approx 100$  нм, а значит, не оказывает влияния на топографический снимок.

### 5.3 Апробация на плёнках Ni нового консольного метода измерения магнитострикции плёнок на подложках с применением АСМ

Никель – наилучший кандидат из всех ферромагнетиков на роль эталонного металла для апробации новых методов измерения магнитострикции и сравнения полученных результатов с результатами традиционных методов измерения на массивных образцах



(см. пункт 1.5.1), т.к. никель обладает отрицательной магнитострикцией во всех кристаллографических направлениях во всём интервале магнитных полей до насыщения и слабо зависящей от текстуры поликристаллического образца [129], в отличие от железа, который показывает разные знаки магнитострикции в разных кристаллографических направлениях и меняет знак магнитострикции в процессе намагничивания, что выражается в сильной зависимости знака и величины магнитострикции поликристалла от текстуры и напряжённости магнитного поля [130].

Образец был закреплён и измерения изгиба проводились, как описано в подразделе 5.2. Изгиб был измерен при приложении магнитного поля в плоскости плёнки в двух направлениях поля: параллельно длинной стороне образца и перпендикулярно ей. Магнитное поле постоянной величины несколько раз включали и выключали в процессе сканирования топографии, что позволило из одного снимка получить до двух десятков измерений изгиба  $D_i$  (таблица 5.1), как описано в подразделе 5.2.

Затем при помощи встроенной функции MS Excel СРЗНАЧ было вычислено среднее арифметическое  $D_{mean}$  аргументов  $D_i$  для данной величины и направления поля (таблица 5.1). После этого функцией СТАНДОТКЛОНП было вычислено стандартное отклонение по генеральной совокупности  $D_i$ . Стандартное отклонение — это мера того, насколько широко разбросаны точки данных относительно их среднего. СТАНДОТКЛОНП использует следующую формулу (результаты в таблице 5.1):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D_{mean})^2}{n}}, \quad (5.3)$$

где  $n$  — размер выборки  $D_i$ . По значению стандартного отклонения  $\sigma$  вычислен доверительный интервал  $\Delta D$  с помощью функции ДОВЕРИТ. Для принятого уровня значимости 0,05 доверительный интервал равен (результаты в таблице 5.1):

$$\Delta D = 1,96 \left( \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right). \quad (5.4)$$

По значению  $D_{mean}$  для каждой величины поля и двух его направлений приложения были вычислены величины магнитострикции  $\lambda$  в двух перпендикулярных направлениях ( $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$ ) в плоскости плёнки (результаты в таблице 5.1):

$$\lambda = \frac{D}{3} \frac{h_s^2}{h_f l^2} \frac{E_s / (1 + \frac{l}{l+w} \nu_s)}{E_f / (1 + \nu_f)}, \quad (5.5)$$

Таблица 5.1 – Результаты измерения магнитострикции плёнки Ni

Поле, Э	Направл. измерения	$D_i$ , нм	$D_{mean}$ , нм	$\sigma$	$\Delta D$ , нм	$\lambda_{mean}$	$\Delta\lambda$	
80	паралл.	-5,26	-20,25125	8,547095	5,922726	-1,33205E-05	3,89574E-06	
		-12,87						
		-37,42						
		-3						
		-15,5						
		-27,2						
		-15,6						
		-1,69						
		-12						
		-14,62						
		-6,49						
		-3,23						
-26,8								
80	перпенд.	9,06	8,19	1,038685	1,175361	3,03023E-06	4,34873E-07	
		2,31						
		8,78						
		2,71						
80	в плоскости	6,73						
80	в плоскости					-1,09005E-05	2,88708E-06	
60	паралл.	-16,83	-13,58	3,25	4,504187	-8,9324E-06	2,96268E-06	
		-1,38						
		-10,33						
60	перпенд.	5,51	3,845	1,665	2,30753	1,42261E-06	8,53765E-07	
		1,72						
		1,2						
		2,18						
		1,56						
60	в плоскости						-6,90334E-06	2,5443E-06
40	паралл.	-4,31	-9,275	1,125	1,559142	-6,10074E-06	1,02554E-06	
		-10,4						
		-8,15						
40	перпенд.	2,31	2,54	0,23	0,318758	9,39777E-07	1,17938E-07	
		2,77						
40	в плоскости						-4,69368E-06	7,62321E-07
20	паралл.	-3,66	-3,4475	0,2125	0,294505	-2,26763E-06	1,93714E-07	
		-1,38						
		-3,235						
20	перпенд.	2,29	2,29	0	0	8,47279E-07	0	
20	в плоскости						-2,07661E-06	1,29143E-07

где  $h_f$  – толщина плёнки,  $h_f = 180$  нм;  $h_s$  – толщина подложки,  $h_s = 200$  мкм;

$E_f$  – модуль Юнга плёнки, табличное значение для Ni:  $E_f = 200$  ГПа;

$E_s$  – модуль Юнга подложки, табличное значение для стекла:  $E_s = 60$  ГПа;

$l$  – рабочая длина плёнки при измерении изгиба:

Параллельно полю:  $l_{||} = 6000$  мкм; перпендикулярно полю:  $l_{\perp} = 8000$  мкм;

$w$  – ширина подложки,  $w = 4000$  мкм;

$\nu_f$  – коэффициент Пуассона плёнки,  $\nu_f = 0,3$ ;

$\nu_s$  – коэффициент Пуассона подложки,  $\nu_s = 0,22$ ;

$\Delta\lambda$  вычислены из величин  $\Delta D$  по формуле (5.5) для  $\lambda$  (результаты в таблице 5.1).

Величины магнитоэластики  $\lambda_{||}$  и  $\lambda_{\perp}$  отражают анизотропию деформации плёнки. Для объёмных ферромагнетиков  $\lambda_{||} = -\lambda_{\perp}/2$ . В случае же плёнок, из-за антикластического характера их деформации под действием анизотропных магнитоупругих напряжений,  $\lambda_f = \lambda^{y^2} \cdot 2 / 3$ , где  $\lambda^{y^2}$  – один из четырёх коэффициентов джоулевой магнитоэластики.  $\lambda^{y^2} = -b^{y^2} / c^y$ , где  $b^{y^2}$  – коэффициент магнитоупругого взаимодействия плёнки, связывающий магнитоупругую анизотропию с тензором магнитоэластических деформаций плёнки;  $c^y$  – модуль сдвига плёнки, равный  $c^y = E_f / (1 + \nu_f)$  [131]. Опустив вывод формулы  $b^{y^2}$  для плёнки, магнитоэластика  $\lambda_f$  в плоскости плёнки вычисляется по формуле (результаты в таблице 5.1):

$$\lambda_f = \frac{2}{3}(\lambda_{||} - \lambda_{\perp}). \quad (5.6)$$

Полевые зависимости магнитоэластики плёнки Ni, измеренные в двух направлениях внешнего магнитного поля в плоскости плёнки показаны на рисунке 5.11. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, что подтверждает применимость представленного метода измерения магнитоэластики и адекватность его результатов.

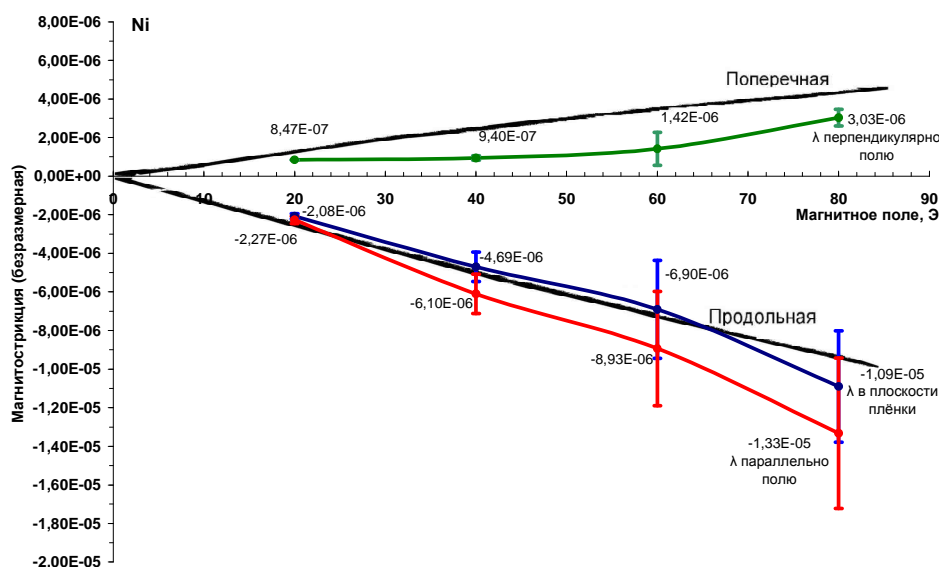


Рисунок 5.11 – Полевые зависимости магнитоэластики плёнки Ni, измеренные в двух направлениях внешнего магнитного поля в плоскости плёнки. Чёрные сплошные линии – измерения, сделанные на Ni стержне с сильной текстурой (100); магнитное поле было приложено в направлении оси стержня и измерения сделаны в этом же направлении (Продольная) и перпендикулярно длине стержня (Поперечная) [129]

## 5.4 Кривые магнитострикции исследованных плёнок

На рисунке 5.12 приведены результаты измерений кривых магнитострикции  $\lambda(H)$  в исследованных плёнках в полях вплоть до 80 Э (меньших поля насыщения). Эти кривые получены при убывании поля от 80 Э до 8 Э с шагом в 8 Э. По такой методике получается кривая  $\lambda(H)$  соответствующая обратимой кривой размагничивания  $M(H)$ . Как видно, в этом интервале полей наибольшей магнитострикцией обладает нелегированная плёнка ОЦК-Fe. Легирование Zr в количестве 5 ат.% значительно снижает магнитострикцию плёнки Fe, что согласуется с литературными данными [132]. Легирование азотом в количестве 10 ат.% приводит к изменению знака магнитострикции нанокристаллической плёнки ОЦК-Fe от плюса к минусу и уменьшению её величины по модулю. Это находится в хорошем согласии с результатами работы [133], показавшими, что при легировании Fe азотом, по мере увеличения содержания азота, магнитострикция плёнки меняет знак, проходя через ноль при содержании азота  $\sim 6$  ат.%. Следует отметить, что теоретический расчёт влияния твёрдого раствора азота в  $\alpha$ -Fe на магнитострикцию насыщения даёт зависимость  $\lambda = \lambda_0(1 - 0,42 \cdot C)$ , где  $C$  – концентрация азота в ат.% [134-135], т.е. магнитострикция меняет знак от положительного на отрицательный при содержании азота  $\sim 2,4$  ат.%. По данным патента о плёнках  $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Zr}_x\text{N}_y$  ( $x = 0 \dots 20$  ат.% и  $y = 0 \dots 22$  ат.%) [136] плёнка  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$  должна иметь наименьшую магнитострикцию насыщения среди всех плёнок, исследованных в настоящей работе. В исследованных в работе плёнках при легировании ОЦК-Fe совместно цирконием и азотом в количествах 5 и 10 ат.% соответственно магнитострикция плёнки уменьшается, однако оказывается больше, чем у плёнки  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ , но остаётся намного меньше, чем у плёнки ОЦК-Fe.

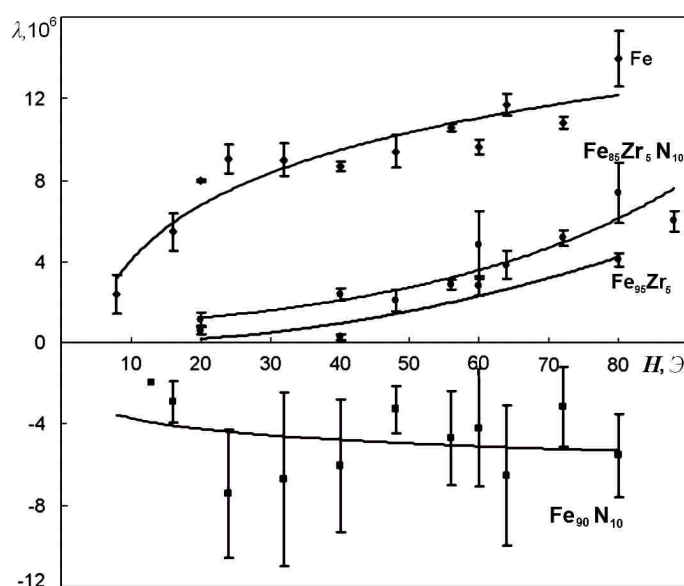


Рисунок 5.12 – Кривые магнитострикции  $\lambda(H)$  плёнок Fe,  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ ,  $\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$  и  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$

## 5.5 Приближение магнитострикции исследованных плёнок к насыщению

### 5.5.1 Закон приближения магнитострикции к насыщению

Форма кривых магнитострикции является функцией кривых намагничивания и оба вида кривых отражают конкуренцию между магнитной анизотропией и внешним магнитным полем. Как намагниченность в области приближения к насыщению может подчиняться законам, вызванным магнитной анизотропией (см. подраздел 2.8), так и другие свойства ферромагнетика, подверженные влиянию магнитной анизотропии, могут быть описаны соответствующими законами приближения к насыщению. К настоящему времени такие законы приближения к насыщению в ферромагнетиках опубликованы для магнитосопротивления [137], магнитострикции [138-139] и модуля Юнга [140].

Известные автору публикации на тему приближения магнитострикции к насыщению рассматривали только крупнокристаллические материалы, в которых обменное взаимодействие между зёрнами не играет такой существенной роли, как в модели случайной анизотропии (см. подразделы 1.3 и 2.8). Для таких материалов в случае случайной ориентации кристаллитов и изотропной магнитострикции ( $\lambda_{100} = \lambda_{111}$ ) закон приближения магнитострикции к насыщению [141] подобен закону Акулова для участка магнитных полей  $H > H_R$  ( $H_a$  – поле эффективной магнитной анизотропии):

$$\lambda(H) = \lambda_s \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{2}{35} \left( \frac{H_a}{H} \right)^2 \right]. \quad (5.7)$$

### 5.5.2 Изучение приближения магнитострикции исследованных плёнок к насыщению

Кривые магнитострикции  $\lambda(H)$  измерены в полях до 80 Э, а для оценок магнитоупругой анизотропии  $K_{ME} = (3/2)\lambda_s\sigma$  необходимо знать магнитострикцию насыщения  $\lambda_s$ . Магнитострикцию насыщения  $\lambda_s$  можно определять так же, как намагниченность насыщения  $M_s$ , т.е. по закону приближения к насыщению [142], экстраполируя зависимость  $\lambda(H)$  до поля  $H = \infty$  ( $H^{-N} = 0$ ). Учитывая, что  $\lambda(H)$  является функцией  $M(H)$ , и предполагая сходство корреляционных свойств магнитострикции и намагниченности, предлагаем в полях  $H < H_R$  описывать магнитострикцию функцией

$$\lambda(H) = \lambda_s \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{2}{35} \frac{H_a^2}{H_R^{3/2} H^{1/2}} \right], \quad (5.8)$$

где  $2/35$  – дисперсия осей анизотропии магнитострикции [142]. Как сказано выше, полученные кривые магнитострикции (рисунок 5.12) измерены в условиях обратимого размагничивания, поэтому теоретическая зависимость (формула 5.8) должна быть для них применима. Важно отметить, что предлагаемая формула (5.8) не была выведена строго теоретически в рамках теории возмущений [2], поэтому коэффициенты при зависимости  $\lambda \sim H^{-1/2}$  могут быть другими. Пример описания экспериментальных измерений функцией  $\lambda \sim H^{-1/2}$  показан на рисунке 5.13.

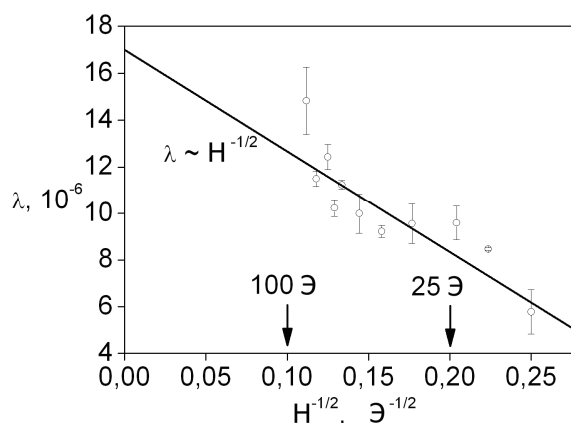


Рисунок 5.13 – Приближение магнитострикции к насыщению в плёнке Fe

Магнитострикция насыщения  $\lambda_S$ , оцененная таким методом, приведена в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Магнитострикция насыщения  $\lambda_S$  исследованных плёнок

Образец	Fe	Fe <sub>90</sub> N <sub>10</sub>	Fe <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	Fe <sub>85</sub> Zr <sub>5</sub> N <sub>10</sub>
$\lambda_S, 10^{-6}$	17±3	-8±2	7,5±0,5	21±2

## 5.6 Объёмная магнитострикция исследованных плёнок

Измерения кривых магнитострикции в плоскости плёнки параллельно направлению внешнего магнитного поля  $\lambda_{\parallel}$  и перпендикулярно полю  $\lambda_{\perp}$  позволяют построить кривые объёмной магнитострикции [127]:  $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$  (рисунок 5.14).

Объёмная магнитострикция состоит из трёх слагаемых [143]: магнитострикция формы, объёмная магнитострикция от магнитной анизотропии и истинная (обменная) объёмная магнитострикция. Магнитострикция формы аналитически равна [127]  $\lambda_S^F = N \cdot M_S^2 \cdot (1 + \nu) / E$ , где  $N$  – размагничивающий фактор образца в направлении измерений магнитострикции,  $M_S$  – намагниченность насыщения,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $E$  – модуль Юнга). Магнитострикция формы при измерениях в плоскости плёнки ( $N \rightarrow 0$ ) должна быть пренебрежимо мала, поэтому не берём её в рассмотрение.

Истинная объёмная магнитострикция всегда положительная и определяется величиной обменного взаимодействия. Наибольший интерес для анализа магнитных свойств представляет объёмная магнитострикция, вызванная магнитной анизотропией.

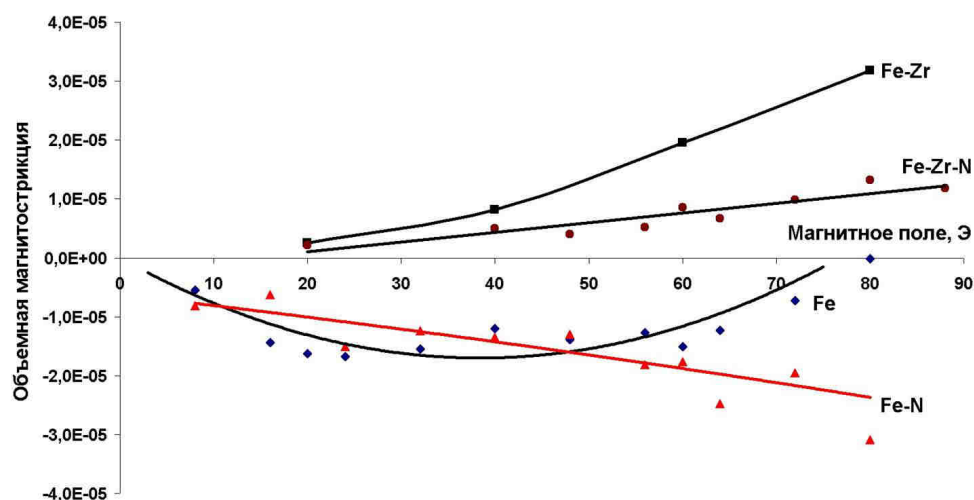


Рисунок 5.14 – Объёмная магнитострикция  $\omega = \lambda_{||} + 2\lambda_{\perp}$  плёнок Fe, Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub>, Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub> и Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub>

Отрицательная объёмная магнитострикция плёнок Fe и Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub> (рисунок 5.14) означает, что они имеют наиболее высокую макроскопическую эффективную магнитную анизотропию (см. подраздел 5.6). Параболическая зависимость объёмной магнитострикции плёнки Fe говорит о том, что в полях выше минимума параболы (~30-40 Э) истинная объёмная магнитострикция начинает преобладать над макроскопической эффективной анизотропией. Минимум параболы соответствует полю макроскопической анизотропии, которое можно оценить по коэрцитивной силе  $H_C \approx \langle H_a \rangle / 2$ , что согласуется с измерениями магнитных свойств (подраздел 5.2). Плёнка Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub> имеет такую оценку поля анизотропии  $H_C \approx \langle H_a \rangle / 2$  (см. подраздел 5.2), которая по величине выше интервала измерений магнитострикции (90 Э), поэтому кривая объёмной магнитострикции не достигает своего минимума. Положительная объёмная магнитострикция плёнок Fe<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> и Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub> показывает, что в них процессы намагничивания идут иначе, чем в плёнках Fe и Fe<sub>90</sub>N<sub>10</sub> (см. раздел 7).

### 5.7 Выводы из главы 5

- 1) Кривые магнитострикции плёнок на подложках впервые измерены новым прямым консольным методом с использованием атомно-силового микроскопа.
- 2) Используя метод корреляционной магнитометрии, в нанокристаллических ферромагнетиках впервые получена зависимость магнитострикции от магнитного поля  $\lambda \sim H^{1/2}$ , по которой были определены магнитострикции насыщения исследованных плёнок Fe<sub>100-x-y</sub>Zr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (x = 0 или 5 ат.%, y = 0 или 10 ат.%), лежащие в диапазоне  $(-8...+21) \cdot 10^{-6}$ .

## Глава 6. Компоненты, составляющие локальную магнитную анизотропию исследованных плёнок

Известно [122], что процесс намагничивания ферромагнетиков определяется эффективной энергией магнитной анизотропии  $K_{eff}$ , вклады в которую могут вносить магнитокристаллическая  $K_1$ , магнитоупругая  $K_{ME}$ , поверхностная  $K_S$  и магнитостатическая  $K_{MS}$  энергии. Изучение и количественная оценка этих составляющих общей энергии магнитной анизотропии  $K_{eff}$  позволяет целенаправленно управлять уровнем магнитных свойств. В литературе для нанокристаллических ферромагнетиков в основном рассматривается влияние размера зерна (магнитокристаллическая энергия  $K_1$ ) на магнитные свойства [48]. Работ, изучающих в комплексе влияние магнитокристаллической  $K_1$  и магнитоупругой энергии  $K_{ME}$ , мало [1], поверхностная анизотропия  $K_S$  обычно рассматривается отдельно от других видов анизотропии [36], а работы по влиянию магнитостатической энергии  $K_{MS}$ , выполненные в 30-40-е гг. прошлого столетия, рассматривали объёмные материалы [32]. Данные по изучению и количественной оценке всех вышеуказанных вкладов в  $K_{eff}$  для плёнок Fe-Zr-N вообще отсутствуют.

Магнитокристаллическая энергия  $K_1$  определяется кристаллографической анизотропией материала и является константой для соответствующего химического состава фазы и температуры. Магнитоупругая энергия  $K_{ME}$  определяется магнитострикцией насыщения  $\lambda_s$  фазы и механическими напряжениями  $\sigma$ , возникающими в ней:  $K_{ME} = (3/2)\lambda_s\sigma$ . Поверхностная анизотропия  $K_S$  вызвана нарушением симметрии в расположении атомов на поверхности ферромагнитного зерна. Магнитостатическая энергия  $K_{MS}$  связана с возникающими на поверхности зёрен неферромагнитных фаз в ферромагнитной матрице магнитными зарядами. Каждой из этих энергий соответствует своё поле анизотропии общего вида  $H_K = 2K/M_S$ , где  $M_S$  – намагниченность насыщения ферромагнитной фазы.

Целью настоящего раздела является количественная оценка магнитокристаллической  $K_1$ , магнитоупругой  $K_{ME}$ , поверхностной  $K_{a,S}$  и магнитостатической  $K_{MS}$  анизотропий.

Экспериментально полученные величины эффективной локальной магнитной анизотропии  $K_{eff}$  (таблица 4.5) значительно превышают величину магнитокристаллической анизотропии  $K_1$  монокристалла Fe (приблизительно  $4,8 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> [144]), включающей в себя естественную магнитоупругую анизотропию  $\lambda_s^2 E$  ( $E$  – модуль Юнга). Такое расхождение величин  $K_{eff}$  и  $K_1$  может быть связано с дополнительным влиянием



магнитоупругой  $K_{ME}$ , поверхностной  $K_{a,S}$  и магнитостатической  $K_{MS}$  энергий. Для подтверждения этого выполнены количественные оценки вкладов локальных энергий магнитоупругой  $K_{ME}$ , поверхностной  $K_{a,S}$  и магнитостатической  $K_{MS}$  природы.

Вклад магнитоупругой анизотропии  $K_{ME}$  [133] в локальную анизотропию оценен как

$$K_{ME} = \frac{3}{2} \varepsilon \lambda_s \frac{E_f}{1 + \nu_f}, \quad (6.1)$$

где  $\varepsilon$  – микродеформация в ферромагнитной фазе (таблица 3.10);  $E_f$  – модуль Юнга плёнки (принятый равным  $1,42 \cdot 10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup> [128]) и  $\nu_f$  – коэффициент Пуассона (принят равным 0,3). Полученные значения  $K_{ME}$  приведены в таблице 6.1.

Методом рентгеновской дифракции в плёнках с азотом обнаружена неферромагнитная фаза  $Fe_2N$  (см. пункт 3.2.1). На границах её зёрен с ферромагнитной матрицей должны возникать магнитостатические заряды [32], вызывающие локальную магнитостатическую анизотропию  $K_{MS} = (3/2) M_S^2 V_{Fe_2N}^{2/3}$ , где  $V_{Fe_2N}$  – объёмная доля фазы  $Fe_2N$  (таблица 3.10). Полученные значения  $K_{MS}$  приведены в таблице 6.1. Такой анализ обоснован потому, что размеры зёрен фазы  $Fe_2N$  (78 и 35 нм в плёнках  $Fe_{90}N_{10}$  и  $Fe_{85}Zr_5N_{10}$ , соответственно, см. пункт 3.2.1) больше критического размера  $D_{crit} = 2(A/2\pi M_S^2)^{1/2}$  ( $A$  – энергия обменного взаимодействия,  $\sim 10^{-6}$  эрг/см;  $D_{crit}$  для исследованных плёнок приблизительно равно 6 нм, см. пункт 1.2.3).

Границы зёрен  $Fe_2N$  с зёрнами фазы  $\alpha$ -Fe является областью с нарушенной симметрией в расположении атомов на поверхности ферромагнитного зерна  $\alpha$ -Fe. Поверхностная магнитная анизотропия  $K_S$  [36] в исследованных плёнках оценена как

$$K_S = \frac{3}{8\sqrt{2}} a \lambda_s \frac{E_f}{1 + \nu_f}, \quad (6.2)$$

где  $a$  – период решётки фазы  $\alpha$ -Fe (таблица 3.10). Вклад поверхностной анизотропии в локальное поле анизотропии равен

$$K_{a,S} = \frac{6K_S V_{Fe_2N}}{2R_{Fe_2N}}, \quad (6.3)$$

где  $2R_{Fe_2N}$  – размер зерна фазы  $Fe_2N$  (таблица 3.10). Полученные значения  $K_{a,S}$  приведены в таблице 6.1. Отметим, что хотя формула (6.3) для  $K_{a,S}$  выведена из предположения сферической формы поверхностей, на которых существует поверхностная анизотропия  $K_S$ ,

но для такой поверхности энергия  $K_{a,s}$  будет равна нулю из-за равнозначности всех осей сферы. Рассмотрение сферических зёрен в формуле (6.3) для  $K_{a,s}$  применимо потому, что в модели, по которой обработаны рентгеновские дифрактограммы, размер зерна определён из предположения сферической формы зёрен. Однако реальная форма зёрен обычно отличается от идеальной сферы и поверхности зёрен имеют шероховатость [121].

Таким образом, видно, что высокие значения эффективной локальной магнитной анизотропии  $K_{eff}$  в исследованных плёнках на основе Fe (таблица 4.5) после вычитания из них вкладов  $K_{ME}$ ,  $K_{a,s}$  и  $K_{MS}$  (рисунок 6.1) становятся близки к величине магнитокристаллической анизотропии ОЦК Fe  $\sim 4,8 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>.

Таблица 6.1 – Слагаемые эффективной локальной магнитной анизотропий  $K_{eff}$

Образец	Fe	Fe <sub>90</sub> N <sub>10</sub>	Fe <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	Fe <sub>85</sub> Zr <sub>5</sub> N <sub>10</sub>
$K_{eff}$ , 10 <sup>5</sup> эрг/см <sup>3</sup>	10,1±3,4	12±2,9	6,4±0,8	10,5±0,7
$K_{ME}$ , 10 <sup>5</sup> эрг/см <sup>3</sup>	1,6±0,3	0,7±0,2	0,28±0,03	0,83±0,32
$K_{MS}$ , 10 <sup>5</sup> эрг/см <sup>3</sup>		3,5±0,5		4,2±0,4
$K_s$ , эрг/см <sup>2</sup>	0,139±0,025	0,067±0,017	0,062±0,004	0,18±0,02
$K_{a,s}$ , 10 <sup>5</sup> эрг/см <sup>3</sup>		0,13±0,04		0,67±0,08
$K_1$ , 10 <sup>5</sup> эрг/см <sup>3</sup>	4,8 (магнитокристаллическая анизотропия ОЦК Fe [144])			

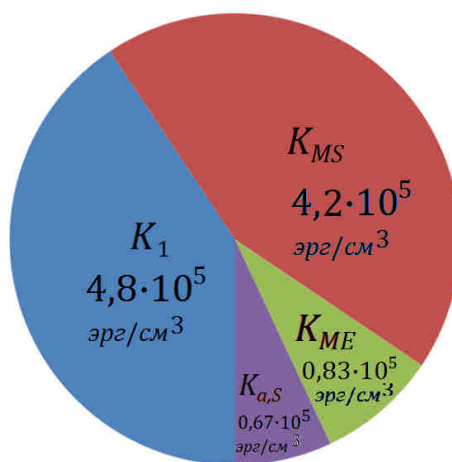


Рисунок 6.1 – Слагаемые эффективной локальной магнитной анизотропии плёнки Fe<sub>85</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>10</sub>

### 6.1 Выводы из главы 6. Компоненты, составляющие локальную магнитную анизотропию исследованных плёнок

Впервые выполнены количественные оценки магнитоупругой, магнитостатической и поверхностной магнитной анизотропий, как слагаемых экспериментально измеренных эффективных локальных магнитных анизотропий исследованных плёнок.

## Глава 7. Компоненты стохастической магнитной структуры исследованных плёнок

В ферромагнитных материалах коэрцитивная сила  $H_C$ , определяемая полем анизотропии  $H_C = H_K/2$ , обычно используется для характеристики магнитных свойств ферромагнетиков. Следует отметить, что в магнитной структуре может быть несколько характерных радиусов  $R_L$ : длина обменного взаимодействия связывающего зёрна, длина волны макронапряжений и др. Так в нанокристаллическом ферромагнетике коэрцитивная сила  $H_C$  будет определяться или полем анизотропии  $H_K$  характерным для элемента магнитной структуры наибольшего размера, или конкуренцией между полями анизотропии от разных источников.

Целью настоящего раздела является количественная оценка элементов микромагнитной структуры и их влияния на величину коэрцитивной силы  $H_C$  плёнок Fe, а также Fe легированного N и Zr.

### 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 по формуле  $\sigma H_C = (3/2) \lambda_S \sigma / M_S$ , используя измеренные значения макронапряжений  $\sigma$  (таблица 3.11) и магнитострикции насыщения  $\lambda_S$  (таблица 5.2). Полученные величины  $\sigma H_C$  (таблица 7.1) значительно превышают коэрцитивную силу  $H_C$ , измеренную по петлям гистерезиса (таблица 7.1 и рисунок 7.1). Это косвенно подтверждает вышесказанное предположение о том, что в исследованных плёнках величина  $H_C$ , в основном, определяется свойствами стохастических доменов. Известно [151], что при наличии в образце двух магнитных фаз, на его дифференциальной восприимчивости  $dM/dH$  наблюдается два максимума. Кривые  $dM/dH$  исследованных плёнок хорошо описываются суммой двух функций Лоренца с максимумами при магнитных полях  $H_C$  и  $\sigma H_C$  (рисунок 7.2):

$$\frac{dM}{dH} = \frac{2V_1}{\pi} \frac{\omega_1^2}{4(H - H_C)^2 + \omega_1^2} + \frac{2V_2}{\pi} \frac{\omega_2^2}{4(H - \sigma H_C)^2 + \omega_2^2}, \quad (7.1)$$

где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – интегральные ширины пиков,  $V_1$  и  $V_2$  – площади под пиками. Объёмные доли  $V_1$  и  $V_2$  каждой из магнитных фаз ( $H_C$  и  $\sigma H_C$ , соответственно), оцененные по относительным площадям под лоренцианами, приведены в таблице 7.1.

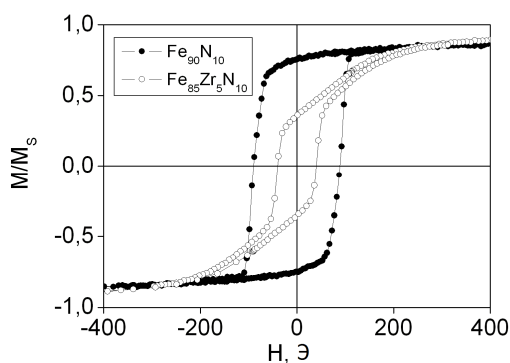


Рисунок 7.1 – Петли гистерезиса плёнок  $\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$  и  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$

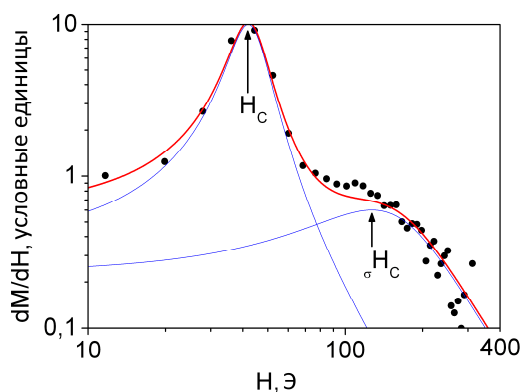


Рисунок 7.2 – Дифференциальная восприимчивость  $dM/dH$  плёнки  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$

Достаточно хорошее совпадение оценок  $\sigma H_C$  (таблица 7.1) с положением второго максимума  $dM/dH$  (рисунок 7.2) косвенно подтверждает магнитоупругую природу магнитной фазы  $V_2$ . Такая форма кривых  $dM/dH$  характерна для большинства исследованных в работе плёнок. Наблюдаемые формы петель гистерезиса (рисунок 7.1), и, в частности, величины относительной остаточной намагниченности  $M_R/M_S$  (таблица 7.1), можно объяснить тем, что в образцах Fe и  $\text{Fe}_{90}\text{N}_{10}$  магнитострикция  $\lambda_S$  и макронапряжения  $\sigma$  имеют одинаковый знак, что увеличивает прямоугловность петель гистерезиса; а в образцах  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$  и  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_5\text{N}_{10}$  магнитострикция  $\lambda_S$  и макронапряжения  $\sigma$  имеют противоположные знаки, что вызывает значительную перпендикулярную анизотропию (магнитная фаза  $V_2$ ).

Неферромагнитная фаза  $\text{Fe}_2\text{N}$  тоже может вызывать макроскопическую магнитную анизотропию, которая по магнитостатической теории [152] может давать коэрцитивную силу (таблица 7.1), оцененную как

$$M_S H_C = 16\pi^2 M_S V_{\text{Fe}_2\text{N}}^4 / V_{\alpha\text{-Fe}}, \quad (7.2)$$

где  $V_{\alpha\text{-Fe}}$  – объёмная доля фазы  $\alpha\text{-Fe}$  (таблица 3.10). Видно, что в наблюдаемых величинах  $H_C$  оценка  $M_S H_C$  не играет существенной роли.

Расчёты поверхностной анизотропии  $K_S$  (таблица 6.1) позволяют оценить поле макроскопической поверхностной анизотропии (таблица 7.1):  $\langle H_{a,S} \rangle = 4K_S / d M_S$ , где  $d$  – толщина плёнки. Оценки поля перпендикулярной анизотропии  $\langle H_{a,S} \rangle$  и экспериментально измеренной перпендикулярной коэрцитивной силы  $H_{c,S}$  (рисунок 7.3) находятся в качественном согласии (рисунок 7.4).

Таблица 7.1 – Компоненты макроскопической магнитной анизотропии

Образец	$H_C$ , Э	$\sigma H_C$ , Э	$M_S H_C$ , Э	$\langle H_{a,S} \rangle$ , Ое	$V_1$ , %	$V_2$ , %	$M_R/M_S$
Fe	13±2	220		8,9±1,7	87	13	0,75
Fe <sub>90</sub> N <sub>10</sub>	90±5	245	1,39	6,8±1,7	92	8	0,75
Fe <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	45±5	146		4,3±0,3	66	34	0,34
Fe <sub>85</sub> Zr <sub>5</sub> N <sub>10</sub>	40±5	127	5,34	11±1	65	35	0,37

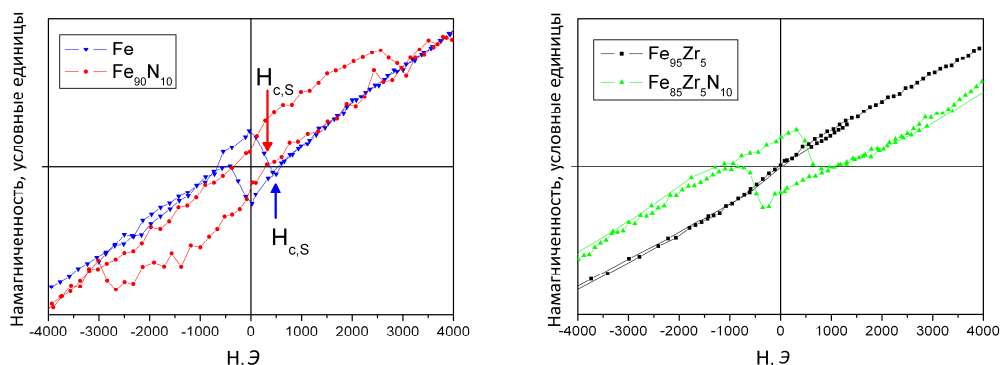


Рисунок 7.3 – Кривые намагничивания, измеренные перпендикулярно плоскости плёнки

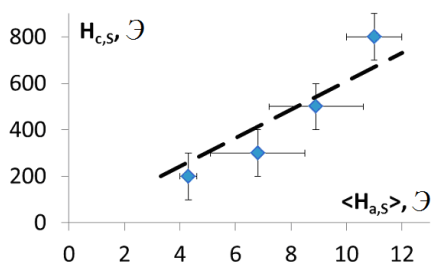


Рисунок 7.4 – Сравнение  $\langle H_{a,S} \rangle$  и  $H_{c,S}$

## 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.

Современные тенденции при создании миниатюрных высокочастотных индукционных электронных устройств для радиосвязи и хранения информационных данных (микроиндукторы, микротрансформаторы, магнитные записывающие головки) –

это создание устройств, работающих в ГГц интервале частот. При этом выдвигаются повышенные требования к эффективности работы (коэффициент полезного действия) этих устройств и к повышению их рабочих частот. В этой связи, плёночные магнитно-мягкие материалы, предназначенные для изготовления магнитных сердечников в этих устройствах, должны характеризоваться высокой индукцией насыщения  $B_S$ , высокой магнитной проницаемостью  $\mu$  на высоких частотах, высоким электросопротивлением  $\rho$ , обеспечивающим уменьшение потерь на вихревые токи, а также частотой естественного ферромагнитного резонанса  $f_{\text{ФМР}}$  на много большей, чем рабочие частоты электронного устройства. Последнее требование связано с тем, что ферромагнитный резонанс является источником больших энергетических потерь, снижающих эффективность работы сердечника и всего устройства. Известно, что эффект ферромагнитного резонанса может быть сдвинут к более высоким частотам в материале с высокими значениями намагниченности насыщения  $M_S$  и эффективного поля макроскопической магнитной анизотропии  $D^{1/2}\langle H_a \rangle$ :  $f_{\text{ФМР}} = 2\pi\gamma(4\pi M_S D^{1/2}\langle H_a \rangle)^{1/2}$ , где  $\gamma$  – гиромагнитная постоянная ( $2\pi\gamma = 2,8$  МГц/Э) [153-156].

Известно также, что высокую одноосную эффективную макроскопическую магнитную анизотропию в плоскости плёнки можно получить, напыляя плёнки в магнитном поле или отжигая плёнки в магнитном поле. Одноосную магнитную анизотропию в плоскости плёнки можно получить также при так называемом наклонном/косом напылении [157-159].

Для изучения влияния наклонного напыления и последующего отжига при температурах 400 и 500°C в течение 1 часа на наведённую анизотропию и микромагнитную структуру были получены плёнки с 4 углами напыления (пункт 2.1.3), химический состав и фазово-структурное состояние которых описаны в подразделах 3.1 и 3.2, соответственно.

Наведённая анизотропия  $K_u$ , вызванная наклонным напылением, определена как площадь между петлями гистерезиса, измеренными в направлениях лёгкого и трудного намагничивания (заштрихованная область на рисунке 7.5). Параметры локальной (локальное поле магнитной анизотропии на масштабе зерна) и макроскопической магнитной структуры (поле магнитной анизотропии и размер стохастического домена) определены методом корреляционной магнитометрии (подраздел 2.8).

Результаты измерений эквивалентного поля наведённой анизотропии  $H_K = 2K_u/M_S$  приведены на рисунке 7.6. В плёнках без отжига поле наведённой анизотропии возрастает при увеличении угла напыления. Отжиг при 400°C частично, а при 500°C почти полностью снимает наведённую анизотропию.

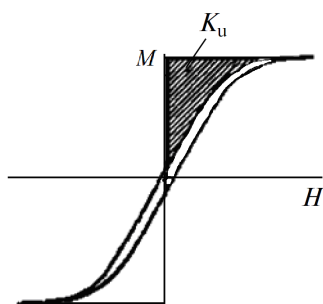


Рисунок 7.5 – Метод определения наведённой анизотропии

Наличие протяжённого возрастающего участка петли гистерезиса в полях выше коэрцитивной силы, наблюдаемого для неотожжённых плёнок (рисунок 7.7а), свидетельствует о присутствии в плёнках перпендикулярной анизотропии. Отжиг при 400 и 500°C приводит к уменьшению коэрцитивной силы  $H_{C1}$  по сравнению с исходным состоянием, тем в большей степени, чем больше угол наклона при напылении (рисунок 7.7б). 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 7.7в).

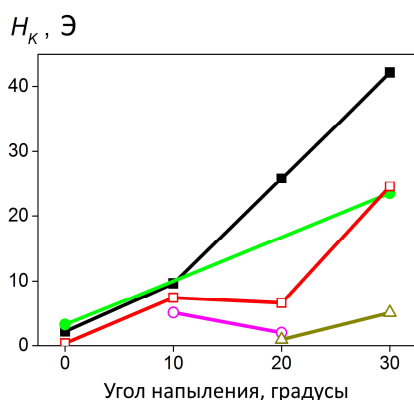


Рисунок 7.6 – Эквивалентное поле наведённой анизотропии  $H_K$  в исследованных плёнках  $Fe_{77}Zr_{23}N_{16}$  в зависимости от угла напыления и отжига: ■ – плёнки на подложках  $Si/SiO_2/Si_3N_4$ , без отжига; ● – плёнки на подложках  $SiO_2$ , без отжига; □ – плёнки на подложках  $SiO_2$ , отжиг 400°C; ○ – плёнки на подложках  $SiO_2$ , отжиг 500°C; △ – плёнки на подложках  $Si/SiO_2/Si_3N_4$ , отжиг 500°C

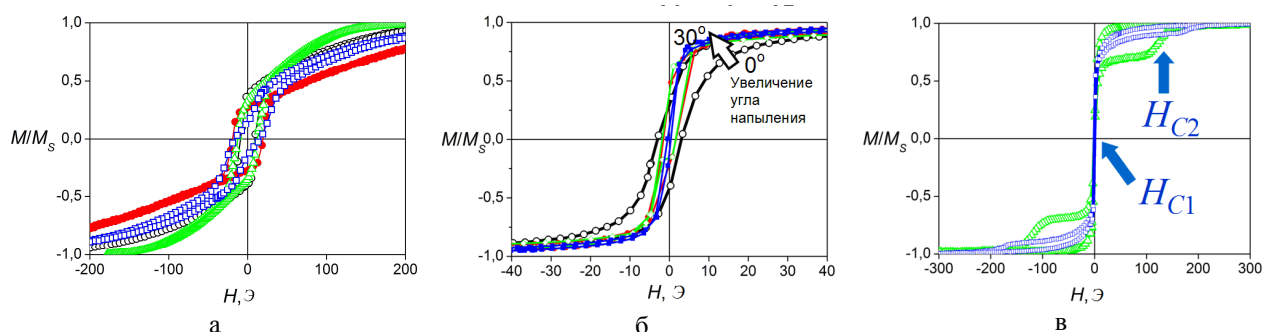


Рисунок 7.7 – Петли гистерезиса исследованных плёнок  $Fe_{77}Zr_{23}N_{16}$  в зависимости от отжига: а - плёнки на подложках  $Si/SiO_2/Si_3N_4$ , без отжига; б – плёнки на подложках  $SiO_2$ , отжиг 400°C; в – плёнки на подложках  $Si/SiO_2/Si_3N_4$ , отжиг 500°C

Петли гистерезиса исследованных плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  были описаны суммой двух функций Ланжевена [161]

$$M(H) = M_{S1}(\text{cth}(P_1(H \pm H_{C1})) - (P_1(H \pm H_{C1}))^{-1}) + M_{S2}(\text{cth}(P_2(H \pm H_{C2})) - (P_2(H \pm H_{C2}))^{-1}) + \chi H, \quad (7.3)$$

что позволило определить коэрцитивные силы каждой из магнитных анизотропий ( $H_{C1}$  и  $H_{C2}$ ) и их объёмные доли  $M_{S1}$  и  $M_{S2}$  (рисунок 7.8). При этом использовали подгоночные параметры  $P_1$ ,  $P_2$  и  $\chi$ , а также допускали, что величины намагниченности насыщения наблюдаемых магнитных анизотропий равны.

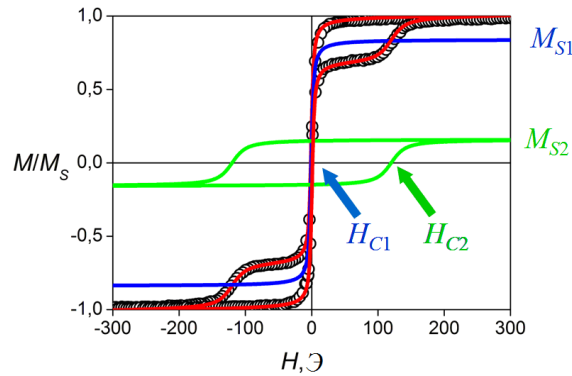


Рисунок 7.8 – Петля гистерезиса плёнки  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  на подложке  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ , угол напыления  $20^\circ$ , отжиг  $500^\circ\text{C}$ : экспериментально полученная петля (полые кружки) является суммой петель  $M_{S1}$  и  $M_{S2}$

Для количественной оценки параметров локальной (локальное поле магнитной анизотропии на масштабе зерна) и макроскопической (размер стохастического домена и его поле магнитной анизотропии) магнитной структуры кривые намагничивания в сильных полях для всех исследованных плёнок (рисунок 7.9а) были описаны уравнением (7.4) (метод корреляционной магнитометрии, подраздел 2.8):

$$M(H) = M_s \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{(D^{1/2}H_a)^2}{H^{1/2}H_R^{3/2} + H^2} \right). \quad (7.4)$$

Из уравнения (7.4) определены среднеквадратичная флуктуация локального (внутри зерна) поля анизотропии  $D^{1/2}H_a$  (таблица 7.2) и обменное поле  $H_R$  ( $H_R = 2A/M_s R_c^2$ ,  $A$  - эффективная обменная энергия,  $R_c$  - радиус зерна). Обменное поле  $H_R$  является пороговой величиной поля анизотропии  $D^{1/2}H_a$ , ниже которого ( $D^{1/2}H_a < H_R$ ) обменное взаимодействие вызывает образование стохастических доменов. Определив значения  $D^{1/2}H_a$  и  $H_R$ , была определена среднеквадратичная флуктуация поля анизотропии стохастического домена  $D^{1/2}\langle H_a \rangle_1$ :

$$D^{1/2}\langle H_a \rangle_1 = \frac{(D^{1/2}H_a)^4}{H_R^3}, \quad (7.5)$$

действующая на масштабе стохастического магнитного домена размером  $2R_{L1} = 2R_c(H_R/D^{1/2}H_a)^2$  ( $2R_c$  - размер зерна из рентгеновской дифракции, подраздел 3.2).



Строгое неравенство  $2R_{L1} \gg 2R_c$  (подраздел 3.2 и таблица 7.2) для всех исследованных плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  указывает на справедливость рассмотрения их магнитной структуры в рамках модели случайной анизотропии.

Зависимость дисперсии намагниченности  $d_m = 1 - M/M_S$  от внешнего поля  $H$ , построенная в логарифмическом масштабе (рисунок 7.9б), описывается асимптотами  $d_m \sim H^{-1/2}$  и  $d_m \sim H^{-2}$  (закон приближения к насыщению, зависимость (7.4)), а также участком в области низких значений приложенных полей, описываемым зависимостью  $d_m = (D^{1/2}\langle H_a \rangle_2 / H)^2$  (закон Акулова [149-150, 162]). 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 (таблица 7.2). Отметим, что поле  $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$  соответствует масштабу  $2R_{L2} = 2R_c(H_R / D^{1/2}\langle H_a \rangle_2)^{1/2}$ , при этом  $2R_{L1} > 2R_{L2} > 2R_c$  (определяется строгим неравенством  $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2 < D^{1/2}H_a$ ). Справедливость строгого неравенства  $2R_{L1} > 2R_{L2}$  основана на предположении о постоянстве средних эффективных параметров  $A$ ,  $M_S$ ,  $2R_c$  и  $D^{1/2}H_a$  по всему объёму плёнки.

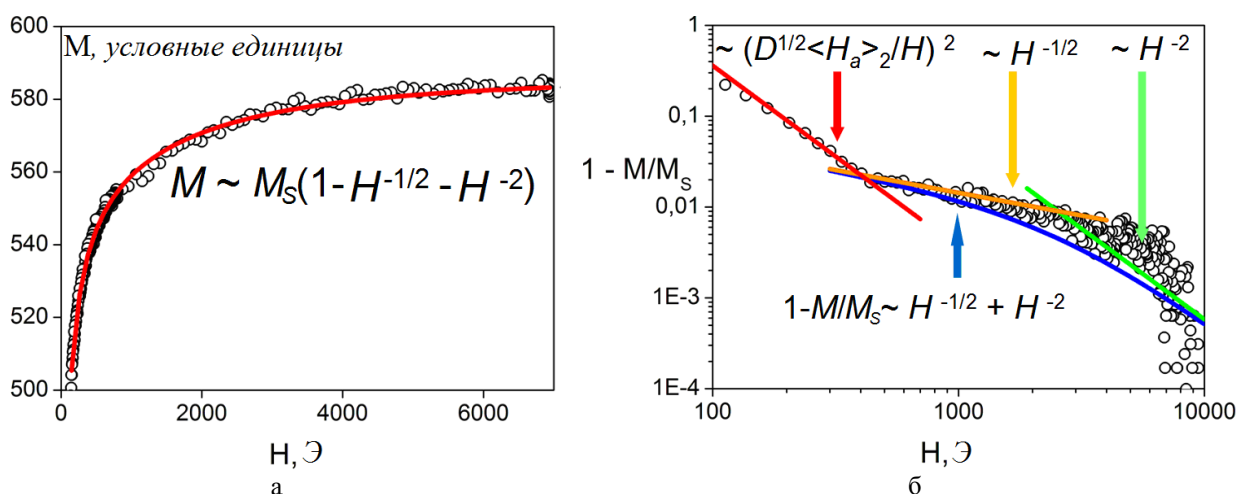


Рисунок 7.9 – Описание кривых намагничивания плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  в сильных полях законами приближения намагниченности к насыщению: а – кривая намагничивания (намагниченность дана в произвольных единицах) плёнки на подложке  $\text{SiO}_2$ , угол напыления  $10^\circ$ , отжиг  $500^\circ\text{C}$ , сплошная линия – описание экспериментальных точек уравнением (1); б – дисперсия намагниченности  $d_m = 1 - M/M_S$  плёнки на подложке  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ , угол напыления  $20^\circ$ , без отжига, сплошные линии – соответствующие законы приближения намагниченности к насыщению

Коэрцитивная сила в модели случайной анизотропии подчиняется пропорциональности  $H_C \sim K_{\text{eff}}^4(2R_c)^6/(M_S A^3)$  [123] для случая, когда коэрцитивная сила определяется только обменным взаимодействием между зёрнами (процесс намагничивания идёт только вращением намагниченностей стохастических доменов,

$H_C = D^{1/2} \langle H_a \rangle$ ). Для удобства экспериментальной проверки это соотношение можно преобразовать к виду  $H_C/D^{1/2}H_a = (R_C/\delta)^6$  (где  $\delta = (A/K)^{1/2}$ ,  $K = H_a M_S/2$ ), которое было успешно подтверждено на 9 материалах в работе [162] (величину  $R_C/\delta$  можно определить непосредственно из результатов описания уравнением 7.4:  $R_C/\delta = (R_L/R_C)^{-1/4}$ ). Для исследованных плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  корреляция между величинами  $H_{C1}/D^{1/2}H_a$  и  $R_C/\delta$  приведено на рисунке 7.10 (сплошная линия – равенство  $H_C/D^{1/2}H_a = (R_C/\delta)^6$ , тождественное  $H_C = D^{1/2} \langle H_a \rangle_1$ ).

Таблица 7.2 – Параметры микромагнитной структуры исследованных плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$

Угол напыления	Отжиг, °C	Подложка	$D^{1/2} \langle H_a \rangle_1$ , Э	$D^{1/2} \langle H_a \rangle_2$ , Э	$D^{1/2} H_a$ , Э	$H_R$ , Э	$2R_{L1}$ , нм
0°	без ТО	Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,25±0,15	60±10	209±22	1978±336	207±145
10°	без ТО	Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,19±0,13	100±30	204±25	2096±440	339±173
20°	без ТО	Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,81±0,51	85±5	696±89	6609±1046	225±100
30°	без ТО	Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,63±0,48	45±20	1131±207	13720±3151	485±281
0°	400°	SiO <sub>2</sub>	5,1±2,6	11±1	400±34	1709±216	94±47
10°	400°	SiO <sub>2</sub>	0,94±0,92	70±10	201±15	1201±147	108±36
20°	400°	SiO <sub>2</sub>	1,3±0,9	7±2	370±56	2462±540	92±50
30°	400°	SiO <sub>2</sub>	0,99±0,48	30±5	271±13	1761±120	168±44
10°	500°	SiO <sub>2</sub>	11±4	130±20	858±44	3612±245	149±42
20°	500°	SiO <sub>2</sub>	5,8±1,5	105±15	491±18	2152±114	179±28
20°	500°	Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,83±0,75	90±30	341±101	2535±986	1964±1535
30°	500°	Si/SiO <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1,47±0,43	90±30	777±584	6277±5896	617±580

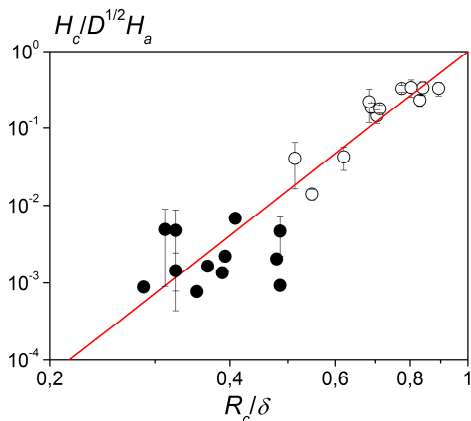


Рисунок 7.10 – Корреляция  $H_{C1}/D^{1/2}H_a$  и  $R_C/\delta$  для исследованных плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$ :

● –  $H_{C1}/D^{1/2}H_a \sim R_C/\delta_1$ ;

○ –  $H_{C2}/D^{1/2}H_a \sim R_C/\delta_2$ ;

сплошная линия – равенство  $H_C/D^{1/2}H_a = (R_C/\delta)^6$

Из выше изложенного можно сделать вывод, что для исследованных плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  поле  $D^{1/2} \langle H_a \rangle_1$ , вызванное обменным взаимодействием между зёрнами в стохастическом домене  $2R_{L1}$ , равно величине  $H_{C1}$  (рисунок 7.11). Уменьшение коэрцитивной силы после отжигов (размер зерна существенно не меняется, Таблица 3.12, подраздел 3.2) отражает изменения микромагнитной структуры, описываемой моделью

случайной анизотропии [123, 149-150]. Коэрцитивная сила  $H_{C2}$  (рисунок 7.11) равна полю  $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$  из низкополевого закона Акулова (рисунок 7.9б). Для плёнок в состоянии без отжига поле  $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$  равно полю перпендикулярной анизотропии (рисунок 7.7а), источником которой может быть колонный рост плёнок [163] или отрицательная магнитоупругая анизотропия от внутренних напряжений [133]. Отожжённые плёнки имеют коэрцитивную силу  $H_{C2}$  от магнитной анизотропии, лежащей в плоскости плёнки.

Наведённая анизотропия (Рисунок 7.6) и её уменьшение вплоть до почти полного снятия после отжигов могут быть объяснены следующим образом. Уменьшение периода решётки ОЦК-фазы при увеличении угла напыления независимо от типа подложки (см. подраздел 3.2) согласуется с подобными результатами, полученными в работе [164]. Это может являться косвенным подтверждением того, что наведённая анизотропия в исследованных плёнках вызвана направленным упорядочением твёрдого раствора [165], которое разрушается вследствие обеднения твёрдого раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N})$  при отжиге, о чём свидетельствует уменьшение периода решётки ОЦК-фазы после отжигов (см. подраздел 3.2). Уменьшение относительной остаточной намагниченности  $M_R/M_S$  при увеличении угла напыления согласуется с усилением наведённой анизотропии.

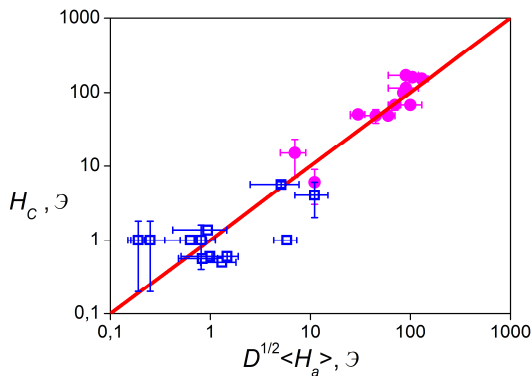


Рисунок 7.11 – Взаимосвязь двух полей анизотропии ( $D^{1/2}\langle H_a \rangle_1$  и  $D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$ ) и двух коэрцитивных сил ( $H_{C1}$  и  $H_{C2}$ ) в исследованных плёнках  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$ :

- –  $H_{C1} = D^{1/2}\langle H_a \rangle_1$
- –  $H_{C2} = D^{1/2}\langle H_a \rangle_2$

Частота естественного ферромагнитного резонанса  $f_{ФМР}$  определяется полем 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) [153-155, 166], что для полученных величин  $H_K$  и  $M_S$  (Рисунок 7.6) даёт  $f_{ФМР}$  до 2,37 ГГц. При этом сложная макроскопическая магнитная структура исследованных плёнок посредством второй относительно высокой магнитной анизотропии  $H_{C2}$  (Рисунок 7.11) предположительно может дать значительно большую частоту  $f_{ФМР}$ .

### 7.3 Статические магнитные свойства и фазово-структурное состояние исследованных плёнок Fe-Zr-N

На основе полученных данных о фазово-структурном состоянии 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); твёрдый раствор неферромагнитных элементов в ферромагнитной фазе, 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, случайно ориентированные макронапряжения 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.

На основе полученных данных о магнитной структуре исследованных в работе плёнок была дана количественная оценка влияния размера зерна ( $2R_c$ , таблицы 3.10 и 3.12), поля локальной магнитной анизотропии ( $D^{1/2}H_a$ , таблица 4.5 и рисунок 7.10) и намагниченности насыщения ( $M_s$ , таблицы 4.1 и 4.2) на величину коэрцитивную силу ( $H_c$ , таблицы 3.1 и 4.2). 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 7.12), отражающая количественный вклад каждого параметра в величину коэрцитивной силы (диаграмма Парето). Из рисунка видно, что в соответствии с главным соотношением МСМА  $H_c \sim K_{eff}^4(2R_c)^6/(M_sA^3)$ , наибольший вклад в  $H_c$  имеет размер зерна, затем – локальная магнитная анизотропия, затем – их произведения на намагниченность насыщения; эти четыре слагаемых дают более 80% накопленного вклада (рисунок 7.12).

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  $500^{\circ}C$ , можно получить индукцию насыщения более высокую, чем в объёмных промышленных магнитно-мягких сплавах 79НМ и 50Н (пермаллой) и в нанокристаллических магнитно-мягких ленточных сплавах FINEMET (рисунок 7.13). 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  $500^{\circ}C$ ) превосходит нанокристаллические магнитно-мягкие ленточные сплавы FINEMET ( $300^{\circ}C$ ) [167].

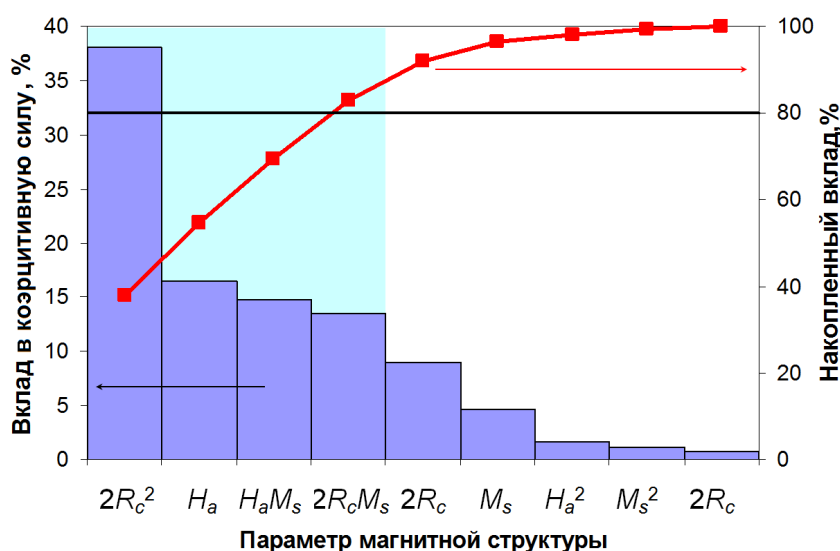


Рисунок 7.12 – Вклады структурных параметров в коэрцитивную силу исследованных плёнок

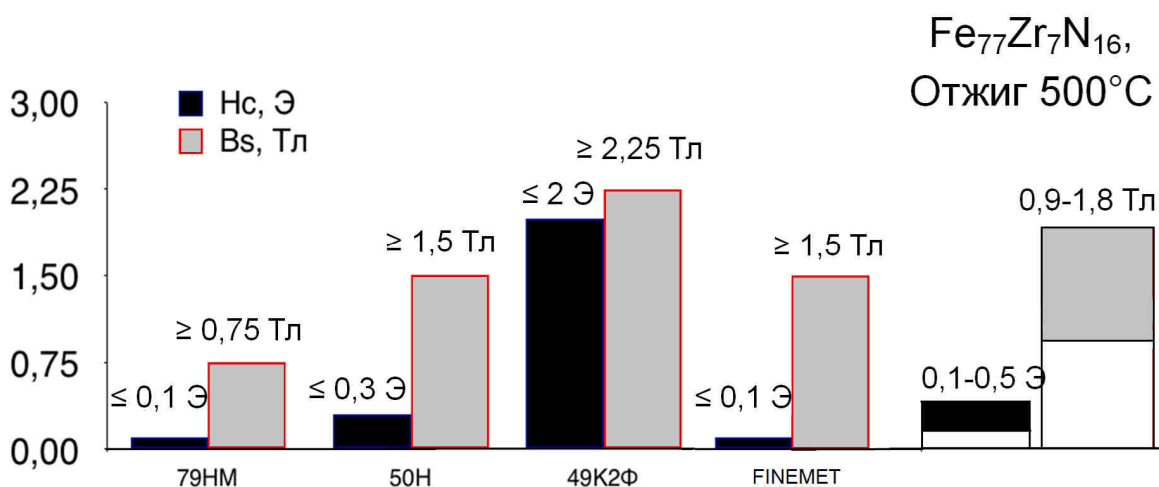


Рисунок 7.13 – Сравнение величин  $B_s$  и  $H_c$  исследованных плёнок с промышленными сплавами 79НМ, 50Н, 49К2Ф (действующий ГОСТ 10160 на прецизионные сплавы) и FINEMET

#### 7.4 Выводы из главы 7

- 1) Показано, что форма петель гистерезиса исследованных плёнок может определяться наличием в них двух основных макроскопических эффективных магнитных анизотропий, одна из которых вызвана стохастическими доменами, а вторая – магнитоупругой анизотропией из-за внутренних диффузных напряжений.
- 2) Методом корреляционной магнитометрии определены два поля макроскопической магнитной анизотропии в плёнках  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$ , одно из которых вызвано обменным взаимодействием, охватывающим ансамбли ферромагнитных зёрен (модель случайной анизотропии), а второе имеет не выясненную природу. Показано, что в исследованных нанокристаллических плёнках  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  два поля макроскопической магнитной анизотропии определяют наличие двух коэрцитивных сил.
- 3) Показана возможность анализа эффективной макроскопической магнитной анизотропии методом корреляционной магнитометрии при наличии в материале одновременно стохастических доменов, перпендикулярной анизотропии и одноосной наведённой анизотропии. Оценена возможность получения в исследованных плёнках естественного ферромагнитного резонанса на ГГц частотах.
- 4) 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  $B_s$  и коэрцитивная сила  $H_c$ , превосходящий комплекс свойств объёмных 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.

## 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  $\alpha$ -Fe(Zr,N), Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>2</sub>N, FeZr<sub>2</sub> и ZrN. Отжиги приводят к уменьшению периода кристаллической решётки этой фазы в связи с обеднением твёрдого раствора легирующими элементами. Макронапряжения в плёнках, в зависимости от химического состава, имеют значения в интервале от -2717 до +1466 МПа.

2. Исследованные плёнки в зависимости от химического и фазового составов и условий напыления и отжигов имеют намагниченность 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 намагниченности насыщения  $M_s^{\alpha\text{-Fe(N)}}$  от содержания азота в твёрдом растворе  $\alpha$ -Fe(Zr,N):  $M_s^{\alpha\text{-Fe(N)}} \text{ (Тл)} = 2.15 - 0,17 \cdot N$ , где  $N$  – ат.% N.

3. Показано, что величины основных параметров магнитной структуры зависят от химического состава, условий напыления и температуры отжига. 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. На плёнках Fe, содержащих 0 или 5 ат.% Zr и 0 или 10 ат.% N, применив метод корреляционной магнитометрии к кривым магнитострикции, обнаружена зависимость магнитострикции от магнитного поля  $\lambda \sim \lambda_s(1 - H^{1/2})$ , по которой были определены значения магнитострикции насыщения  $\lambda_s$ , лежащие в диапазоне  $(-8...+21) \cdot 10^{-6}$ .

5. На основе данных о магнитострикции насыщения, намагниченности насыщения, фазовом составе и тонкой кристаллической структуре на плёнках Fe, содержащих 0 или 5 ат.% Zr и 0 или 10 ат.% N выполнены количественные оценки слагаемых эффективной локальной магнитной анизотропии: магнитокристаллической ( $4,8 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>), локальной

магнитоупругой ( $[0,28-1,6] \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> вызвана микродеформацией в зёрнах), локальной магнитостатической ( $[3,5-4,2] \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> вызвана неферромагнитными включениями) и локальной поверхностной ( $[0,13-0,67] \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> вызвана асимметрией формы неферромагнитных зёрен) магнитных анизотропий.

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 тип стохастического магнитного домена и, соответственно, вторую моду  $H_c$  (величиной 127-245 Э против 13-90 Э основной моды  $H_c$ ). Существование второй моды коэрцитивной силы установлено методом корреляционной магнитометрии и обнаружено по форме петли магнитного гистерезиса.

7. Оценены вклады различных параметров структуры 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 объёмные промышленные магнитно-мягкие сплавы 79НМ, 50Н и 49К2Ф, а величину  $B_s$  и термическую стабильность структуры (до 500°С) – превосходящие нанокристаллические магнитно-мягкие ленточные сплавы FINEMET.



## Публикации по результатам диссертационной работы

Статьи в зарубежных и российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК:

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; Sheftel' E.N., **Harin E.V.**, Komogortsev S.V. Study of the physical nature of the soft magnetic properties of Fe-ZrN nanocrystalline films // *Russian Metallurgy (Metally)*. - Vol. 2011. - No. 9. - p. 875–881.
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 Fe<sub>78</sub>Zr<sub>10</sub>N<sub>12</sub> // *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; **Harin E.V.**, Sheftel E.N. Micromagnetic structure of soft magnetic nanocrystalline Fe-based films // *The physics of metals and metallography*. – 2015. - Vol. 116. - No. 8. - p. 753–759.
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; Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., **Harin E.V.**, Kiryukhantsev-Korneev F.V., Titova A.O. Phase composition, structure, and magnetic properties of Fe-Zr-N films produced by magnetron sputtering of heated target // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2016. - Vol. 7. - No. 2. - p. 266–271.
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<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>B<sub>z</sub> 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.

Публикации в сборниках материалов:

1. Харин Е.В. Развитие метода измерения магнитострикции магнитомягких тонких плёнок с применением атомно-силовой микроскопии // Сб. материалов VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» - М.: ИМЕТ РАН, 2010. - с. 195-197.

2. Харин Е.В. Влияние циркония и азота на магнитострикцию плёнок Fe-Zr-N // Сб. материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» - М.: ИМЕТ РАН, 2011. - с. 642-644.

3. Комогорцев С.В., Исаков Р.С., Шефтель Е.Н., Харин Е.В., Крикунов А.И., Еремин Е.В. Корреляционная функция намагниченности и случайная магнитная анизотропия в нанокристаллических пленках  $Fe_{78}Zr_{10}N_{12}$  // Сб. материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО-2011) - М.: ИМЕТ РАН, 2011. - с. 267.

4. Харин Е.В. Локальная магнитная анизотропия в нанокристаллических пленках на основе Fe // Сб. материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» - М.: ИМЕТ РАН, 2012. - с. 540-541.

5. Шефтель Е.Н., Харин Е.В., Перов Н.С. Локальная и макроскопическая магнитная анизотропия нанокристаллических магнитно-мягких плёнок Fe-Zr-N // Сб. материалов IV Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» - М.: ИМЕТ РАН, 2012. – с. 447-448.

6. Харин Е.В. Магнитная структура нанокристаллических плёнок на основе Fe // Сб. материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» - М.: ИМЕТ РАН, 2013. - с. 427-429.

7. Харин Е.В. Параметры магнитной структуры нанокристаллических плёнок  $Fe_{78}$ .

${}_{94}\text{Zr}_{2-4}\text{N}_{4-18}$  // Сб. материалов Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием "Инновации в материаловедении": Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ООО "Ваш полиграфический партнер", 2013. - с. 357.

8. **Харин Е.В.**, Теджетов В.А., Труханов П.А., Шефтель Е.Н., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Пленки  $\text{Fe}_{48-98}\text{Zr}_{2-34}\text{N}_{0-18}$ : магнетронное напыление, фазово-структурное состояние и магнитные свойства // Сборник материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО-2013) – М.: ИМЕТ РАН, 2013. – с. 191-193.

9. **Харин Е.В.** Магнитная структура нанокристаллических магнитомягких плёнок  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$  с наведённой магнитной анизотропией. Сб. материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», М.: ИМЕТ РАН, 2014, с. 550-552.

10. Шефтель Е.Н., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., **Харин Е.В.**, Теджетов В.А., Семисалова А.С., Усманова Г.Ш. Нанокристаллические магнитомягкие плёнки  $\text{Fe-TiB}_2$ . Сб. материалов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», М.: ИМЕТ РАН, 2014, с. 67-69.

11. Титова А.О., **Харин Е.В.**, Теджетов В.А. Исследование магнитных свойств и структуры нанокристаллических пленок  $\text{Fe-TiB}_2$ . Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» — М.: МАКС Пресс, 2015. — электрон. опт. диск (DVD-ROM).

12. **Харин Е.В.**, Теджетов В.А., Титова А.О., Семисалова А.С., Шефтель Е.Н. Две коэрцитивные силы в нанокристаллических плёнках  $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ . Сб. материалов Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "Инновации в материаловедении": Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ООО "Ваш полиграфический партнер", 2015, с. 248-250.

13. Теджетов В.А., Шефтель Е.Н., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., **Харин Е.В.** Эволюция фазово-структурного состояния плёнок  $\text{Fe-Zr-N-O}$  в процессе отжига. Сб. материалов Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "Инновации в материаловедении": Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ООО "Ваш полиграфический партнер", 2015, с. 235-236.

14. Титова А.О., **Харин Е.В.**, Теджетов В.А., Семисалова А.С., Перов Н.С., Шефтель Е.Н. Магнитомягкие свойства и структура нанокристаллических пленок  $\text{Fe-TiB}_2$ . Сб. материалов Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "Инновации в материаловедении": Ин-т металлургии и

материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ООО "Ваш полиграфический партнер", 2015, с. 239.

Опубликованные тезисы докладов:

1. **Харин Е.В.**, Шефтель Е.Н., Комогорцев С.В. Влияние азота на намагниченность насыщения плёнок Fe-ZrN // Тезисы докладов Юбилейной X Всероссийской молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-10) - Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, 2009. – с. 47-48.

2. Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., **Харин Е.В.**, Шефтель Е.Н., Крикунов А.И., Еремин Е.В. Обменные корреляции и случайная магнитная анизотропия в нанокристаллических пленках  $Fe_{78}Zr_{10}N_{12}$  // Тезисы докладов IV Байкальской международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии» (VICMM-2010) - Иркутск: Восточно-Сибирская государственная академия образования, 2010. – с. 21-22.

3. **Харин Е.В.**, Шефтель Е.Н., Крикунов А.И. Новый подход к измерению магнитострикции магнитомягких плёнок: атомно-силовая микроскопия // Тезисы докладов IV Байкальской международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии» (VICMM-2010) - Иркутск: Восточно-Сибирская государственная академия образования, 2010. – с. 154-155.

4. **Harin E.V.**, Sheftel E.N., Krikunov A.I. Atomic force microscopy measurements of magnetostriction of soft-magnetic films // Book of abstracts MISM-2011 - М.: Макс Пресс, 2011. - с. 386 (на англ. яз).

5. 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  $Fe_{78}Zr_{10}N_{12}$  // Book of abstracts MISM-2011 - М.: Макс Пресс, 2011. - с. 423 (на англ. яз).

6. **Харин Е.В.**, Шефтель Е.Н. Магнитная структура и магнитная анизотропия нанокристаллических пленок на основе Fe // Тезисы докладов XIII Всероссийской молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13) - Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, 2012. - с. 73.

7. Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Trukhanov P.A., Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., **Harin E. V.**, Shvindina N.V., Levashov E.A. Synthesis, structure and properties of nanocomposite Fe-Zr-N thin films for high sensitive magnetic sensors // Book of Abstracts of 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13), Workshop 2: Nanomaterials, nanofabrication, nanoengineering & nanoconstruction, 2013. - Abstract: P2.83

(на англ. яз).

8. **Harin E.V.**, Sheftel E.N., Komogortsev S.V. Micromagnetic structure of soft magnetic nanocrystalline Fe-Zr-N films // Abstracts book of Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications - Donostia - San Sebastian: Escuela Politécnica, UPV/EHU, 2013. – p. 258 (на англ. яз).

9. Титова А.О., **Харин Е.В.**, Теджетов В.А. Влияние температуры отжига на магнитные свойства магнитномягких тонких пленок Fe-Zr-N. Сборник тезисов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», Секция «Физика», Физический факультет МГУ, 2014, с. 269.

10. Sheftel E.N., **Harin E.V.** Components of magnetic anisotropy of soft magnetic nanocrystalline Fe-based films. Book of abstracts MISM-2014, М.: Физический факультет МГУ, 2014, с. 70 (на англ. яз).

11. Sheftel E.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Titova A.O., **Harin E.V.**, Tedzhetov V.A., Semisalova A.S., Perov N.S., Trukhanov P.A. Fe-Zr-N films: synthesis, phase and structural states, and magnetic properties. Book of abstracts MISM-2014, М.: Физический факультет МГУ, 2014, с. 591 (на англ. яз).

12. Sheftel E.N., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Trukhanov P.A., Tedzhetov V.A., **Harin E.V.**, Semisalova A.S., Usmanova G.Sh., Levashov E.A. Synthesis, Phase and Structural States and Magnetic Properties of Fe-Zr-N and Fe-Ti-B Films. Book of abstracts NANO 2014, М.: МГУ, 2014, с. 344 (на англ. яз).

13. Kiryukhantsev-Korneev Ph., Sheftel E., Trukhanov P., Tedzhetov V., **Harin E.**, Levashov E. Nanocomposite Fe-Zr-N and Fe-Ti-B thin films with improved magnetic characteristics. Book of abstracts 14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2014), PO2073, с.368 (на англ. яз).

14. Tedzhetov V.A., Sheftel E.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., **Harin E.V.**, Usmanova G.Sh. High saturation induction nanocrystalline Fe-Ti-B films produced by magnetron sputtering // European Materials Research Society (E-MRS) 2016 Spring Meeting, Book of Abstracts, E.P2.23 (на англ. яз).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – p. 718-734.
2. Iskhakov R.S., Komogortsev S.V. Magnetic Microstructure of Amorphous, Nanocrystalline, and Nanophase Ferromagnets // *Physics of Metals and Metallography*. – 2011. - vol. 112. - No. 7. - p. 666–681.
3. McHenry M.E., Laughlin D.E. Nano-scale materials development for future magnetic applications // *Acta Materialia*. – 2000. – v. 48. – p. 223–238.
4. Кекало И.Б. Нанокристаллические магнитно-мягкие материалы. Курс лекций. – М.: Изд-во МИСиС, 1999. – 227 с.
5. Аморфные металлические сплавы. / Под ред. Люборского Ф.Е.: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.
6. Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферритмагнетики. Пер. с нем. – М.: Мир, 1982. – 296 с.
7. Андриевский Р.А, Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
8. Dou L., et al. Effects of Cu substitution for Fe on the glass-forming ability and soft magnetic properties for Fe-based bulk metallic glasses // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2014. – Vol. 358-359. – p. 23-26.
9. Григорович В.К., Шефтель Е.Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. – М.: Наука. - 1980. - с. 116-123.
10. Григорович В.К., Шефтель Н.И., Шефтель Е.Н., Маторин В.И., Литой магнитномягкий сплав на основе железа. Авт. св. СССР №524854, МКИ С22с 38, от 14.02.75. - Бюллетень изобретений. – 1976. - № 30.
11. Григорович В.К., Е.Н.Шефтель, И.Р.Полюхова, А.С. Мкртумов. Дисперсионное упрочнение сендаста // *Изв. АН СССР. Металлы*. - 1986. - №4. - с. 134-138.
12. О.А. Банных, Е.Н. Шефтель, В.К. Григорович, Р.Е.Струг, А.С. Мкртумов, И.Р. Полюхова, А.В. Евдокимов, Магнитномягкий сплав. Авт. св. СССР №1765240, МКИ С22с 38/14, заявлено 12.09.89.
13. В.К. Григорович, Е.Н. Шефтель, Р.Е. Струг, И.Р. Полюхова Дисперсионное упрочнение сплава типа сендаст добавками боридов // *Металлы*. - 1993. - № 6. - с. 173-177.
14. Toth L.E. *Transition Metal Carbides and Nitrides*. - N.Y.-London: Academic Press, 1971.
15. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. -

М.: Металлургия, 1978. - 472 с.

16. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. - М.: Металлургия, 1976. - 560 с.

17. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. Под ред. Банных О.А., Дриц М.Е. – М.: Металлургия, 1986. - 440 с.

18. Sheftel E.N., Bannykh O.A. Films of soft-magnetic Fe-based nanocrystalline alloys for high-density magnetic storage application // Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings. – 2004. – p. 221–230.

19. Katori K., Hayashi K., Ohmori H., Hayakawa M., Aso K. Magnetic properties of Fe-Al-(Nb,V)-N-O films // Proc. Int. Symp. on 3d Transition Semi-Metal Thin Films. Magnetism and Processing, 1991, March 5-8, Sendai, Japan. - p. 219-228.

20. Keblinski P., Phillpot S. R., Wolf D., Gleiter H. Relationship between nano and amorphous microstructures by MD simulation // Nanostructured Materials. – 1997. – Vol. 9. – p. 651–660.

21. Jiles D.C. Recent advances and future directions in magnetic materials // Acta Materiala. – 2003. – v. 51. – p. 5907–5939.

22. Andrievskii R. A., Glezer A. M. Size effects in nanocrystalline materials: I. Structure features. Thermodynamics. Phase equilibria. Kinetic effects // Physics of Metals and Metallography. – 1999. – Vol. 88. – № 1. – p. 50-73.

23. Asti G., Rinaldi S. Singular points in the magnetization curve of a polycrystalline ferromagnet // Journal of Applied Physics. – 1974. – Vol. 45. – No. 8. – p. 3600-3610.

24. Turilli G. Measurement of the magnetic anisotropy field by performing the second derivative of the magnetization curve in a continuous field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1994. – Vol. 130. – p. 377-383.

25. Radelytskyi I., Dluzewski P., Dyakonov V., Aleshkevych P., Kowalski W., Jarocki P., Szymczak H. Magnetic anisotropy of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanopowders // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – Vol. 335. – p. 11-16.

26. Акулов Н.С. Ферромагнетизм - Москва-Ленинград: Государственное издательство технико-теоретической литературы. – 1939. – 188 с.

27. Akulov N. Über die Magnetostriktion der Eiseneinkristalle // Zeitschrift für Physik. – 1929. – Vol. 52 – No. 5-6. – p. 389-405.

28. Akulov N. Zur Atomtheorie des Ferromagnetismus // Zeitschrift für Physik. – 1929. – Vol. 54. – No. 7-8. – p. 582-587.

29. Akulov N. Über ein Gesetz, das verschiedene Eigenschaften ferromagnetischer Kristalle miteinander verknüpft // Zeitschrift für Physik. – 1930. – Vol. 59. – No. 3-4. – p. 254-

30. Buckley O. E., McKeehan L. W. Effect of Tension Upon Magnetization and Magnetic Hysteresis in Permalloy // *Physical Review*. – 1925. – vol. 26. – No. 2. – p. 261–273.

31. 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, 419 с.

32. Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм. – М.-Л.: ОГИЗ, 1948, с. 557-561.

33. Schlömann E. Properties of magnetic materials with a nonuniform saturation magnetization. I. General theory and calculation of static magnetization // *Journal of Applied Physics*. – 1967. – V. 38. – Iss. 13. – p. 5027-5034.

34. Neel L. L'anisotropie superficielle des substances ferromagnetiques // *Comptes Rendus Acad. Scienc.* – 1953. – v. 237. – №23. – p. 1468-1470.

35. Neel L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation // *J. Phys. Radium*. – 1954. – v. 15. – №4. – p. 225-239.

36. Chen Ch., Kitakami O., Okamoto S., Shimada Yu. Surface anisotropy in giant magnetic coercivity effect of cubic granular FeCo/SiO<sub>2</sub> and NiCo/SiO<sub>2</sub> films: A comparison with Néel's theory // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – v. 86. – №4. – p. 2161-2165.

37. Chikazumi S. *Journal of Applied Physics*. – 1960. – Vol. 31. – p. S158.

38. Takahashi S. Compression-induced magnetic anisotropy and superlattice dislocations in Ni<sub>3</sub>Fe // *Physica Status Solidi (a)*. – 1977. – Vol. 42. – Iss. 1. – p. 201-207.

39. Takahashi S. Compression-induced magnetic anisotropy and superlattice dislocations in Ni<sub>3</sub>Fe. II. Experimental results // *Physica Status Solidi (a)*. – 1977. – Vol. 42. – Iss. 2. – p. 529-536.

40. Smith D.O. Anisotropy in Permalloy Films // *Journal of Applied Physics*. – 1959. – Vol. 30. – Iss. 4. – p. S264-S266.

41. Komogortsev S.V., Varnakov S.N., Satsuk S.A., Yakovlev I.A., Ovchinnikov S.G. Magnetic anisotropy in Fe films deposited on SiO<sub>2</sub>/Si(001) and Si(001) substrates // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2014. – Vol. 351. – p. 104-108.

42. Schlömann E. Demagnetizing Fields in Thin Magnetic Films Due to Surface Roughness // *Journal of Applied Physics*. – 1970. – Vol. 41 – Iss. 4. – p. 1617-1623.

43. Ferguson E.T. Uniaxial Magnetic Anisotropy Induced in Fe–Ni Alloys by Magnetic Anneal // *Journal of Applied Physics*. - 1958. – Vol. 29. – p. 252-253.

44. Penoyer R.F., Bickford L.R., Jr. Magnetic Annealing Effect in Cobalt-Substituted Magnetite Single Crystals // *Physical Review*. - 1957. Vol. – 108. – p. 271.

45. Бозорт Р. М. Современное состояние теории ферромагнетизма. Перевод Д. И.



Пеннера // Успехи физических наук. – 1936. – т. 16. – №8. – с. 1044-1069.

46. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.

47. Бозорт Р. Ферромагнетизм. Пер. с англ. под ред. Кондорского Е.И. и Лившица Б.Г. – М.: Издательство Иностранной литературы, 1956. – 784 с.

48. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic materials // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1992. – v. 112. – p. 258–262.

49. Herzer G. Soft magnetic nanocrystalline materials // Scripta Metallurgica et materiala. – 1995. – v. 33. – p. 1741–1756.

50. Loffler J.F., Braun H.B., Wagner W. Magnetic Correlations in Nanostructured Ferromagnets // Physical Review Letters. – 2000. - Vol. 85. – p. 1990–1993.

51. Hoffmann H. Magnetic properties of thin ferromagnetic films in relation to their structure // Thin Solid Films. 1979. – v. 58. – p. 223–233.

52. Joule J. P. On a new Class of Magnetic Forces // Sturgeon's Annals of Electricity. – 1842. – v. 8. – p. 219.

53. Joule J. P. Scientific Papers. - London: Taylor and Francis, 1884. – p. 46-53.

54. Joule J. P. On the Effects of Magnetism upon the Dimensions of Iron and Steel Bars // Philosophical Magazine, Series 3. – 1847. – v. 30. – №201. – p. 225-241.

55. Joule J. P. Scientific Papers. - London: Taylor and Francis, 1884. – p. 235-264.

56. Lee E. W. Magnetostriction and Magnetomechanical Effects // Reports on Progress in Physics. – 1955. – v. 18. – p. 184-229.

57. Белов К. П., Катаев Г. И., Левитин Р. З., Никитин С. А., Соколов В. И. Гигантская магнитострикция // Успехи физических наук. – 1983. – т. 140. – №2. – с. 271-313.

58. Белов К. П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. - М.: Наука, 1987. – 160 с.

59. Duc N.H., Brommer P.E. Magnetoelasticity in nanoscale heterogeneous magnetic materials // Handbook of magnetic materials. – 2002. – v. 14. – p. 89-198.

60. Twarowski K., Kuzminski M., Slawska-Waniewska A., Lachowicz H.K., Herzer G. Magnetostriction and its temperature dependence in FeCuNbSiB nanocrystalline alloy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1995. – v. 150. – p. 85-92.

61. Ślawska-Waniewska A., Roig A., Molins E., Grenèche J. M., Żuberek R. Surface effects in Fe-based nanocrystalline alloys // Journal of applied physics. – 1997. – v. 81. – №8. – p. 4652-4654.

62. Szumiata T., Brzozka K., Gawronski M., Gorka B., Blazquez-Gamez J.S., Kulik T.,

Żuberek R., Ślawska-Waniewska A. Mossbauer and magnetoelastic investigations of the surface effects in  $\text{Fe}_{72}\text{Cu}_{1.5}\text{Nb}_4\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  nanocrystalline alloy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – v. 272–276. – p. 1443-1444.

63. Slawska-Waniewska A., Lachowicz H.K. Magnetostriction in soft magnetic nanocrystalline materials // *Scripta Materialia*. – 2003. – v. 48. – p. 889-894.

64. Slawska-Waniewska A. Effective magnetostriction in nanocrystalline alloys // *Materials Science*. – 2003. – v. 21. – №1. – p. 83-91.

65. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic alloys // *Handbook of magnetic materials*. – 1997. – v. 10. – p. 415-462.

66. Сноек Я. Исследования в области новых ферромагнитных материалов. Пер. с англ. Л. А. Шубиной под ред. С.В. Вонсовского – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 224 с.

67. Herbst J. F., Capehart T. W., Pinkerton F. E. Estimating the effective magnetostriction of a composite: A simple model // *Applied Physics Letters*. – 1997. – Vol. 70. – №22. – p. 3041-3043.

68. Акулов Н. С, Волков Д. И. // *Вестник МГУ, Серия физическая*. – 1949. – № 10. – с. 29.

69. Bidwell S. On the Changes Produced by Magnetisation in the Length of Rods of Iron, Steel, and Nickel // *Proceedings of the Royal Society of London*. – 1886. – v. 40. – p. 109-133.

70. Voskoboynikov S. I. Highly sensitive method of measuring magnetostriction // *Measurement Techniques*. – 1958. – Vol. 1. – №4. – p. 455-457.

71. Lochner S. On the elongation produced in soft iron by magnetism // *Philosophical Magazine. Series 5*. – 1893. – Vol. 36. – p. 498-507.

72. Wotruba K. Gerät zur Messung der Magnetostraktion Durch eine Veränderliche Kapazität // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 1955. – Vol. 5. – Iss. 1. – p. 102-103.

73. Brizzarola R.A., Colton R.J. Magnetostriction measurements using a tunneling-tip strain detector // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – Vol. 88. – p. 343-350.

74. Costa J., Nogues J., Rao K. Direct measurements of magnetostrictive process in amorphous wires using scanning tunneling microscopy // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 66. – №24. – p. 3374-3375.

75. Freeman M., Nunes G. Studies of dynamic magnetostriction by time-resolved scanning fiber interferometry // *Applied Physics Letters*. – 1993. – Vol. 63. – p. 1200-1202.

76. Papageorgopoulos A., Wang H., Guerrero C., Garcia N. Magnetostriction measurement with atomic force microscopy: a novel approach // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 268. – p. 198-204.

77. Гатиянов Р.Г., Бородин П.А., Бухараев А.А., Бизяев Д.А. Прецизионные измерения магнитострикции в никелевых структурах, используемых для получения магниторезистивных наноконтактов // Письма в ЖТФ. – 2006. – т. 32. – №19. – с. 72-78.
78. Becker E., Kersten M. Die Magnetisierung von Nickeldraht unter starkem Zug // Zeitschrift für Physik. – 1930. – Vol. 64. – p. 660-681.
79. Radwan M.M. Magnetostriction properties of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>38</sub>B<sub>18</sub>Mo<sub>4</sub> amorphous alloy // Egyptian Journal of Solids. – 2002. – Vol. 25. – №1. – p. 71-81.
80. Son D., Sievert J. Force sensor making use of changes in the maximum induction of an amorphous alloy // IEEE Transaction on magnetics. – 1990. – Vol. 26. – №5. – p. 2017-2019.
81. Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм – М.-Л: ОГИЗ, 1948. – с. 486-499.
82. Nishizawa H., Utsunomiya T. Method for stress determination in a steel material utilizing magnetostriction // European patent 0 389 877 A1. – 1990.
83. Hernando A., Madurga V., Barandiarán J.M., Liniers M. Anomalous eddy currents in magnetostrictive amorphous ferromagnets: A large contribution from magnetoelastic effects // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1982. – Vol. 28. – №1-2. – p. 109-116.
84. Кекало И.Б., Шуваева Е.А. Аморфные, нано- и микрокристаллические магнитные материалы: Лабораторный практикум – М.: Изд. Дом МИСиС, 2008. – 248 с.
85. Cochardt A. A Method of Measuring Magnetostriction // Journal of Applied Physics. – 1954. – Vol. 25. – №1. – p. 91-95.
86. Kloholm E. The measurement of magnetostriction in ferromagnetic thin film // IEEE Transactions on Magnetic. – 1976. – MAG-12. – p. 819-840.
87. Stoney G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis // Proceedings of the Royal Society London. A. – 1909. – v. 82. – p. 172-175.
88. Watts R., Gibbs M.R.J., Karl W.J., Szymczak H. Finite-element modelling of magnetostrictive bending of a coated cantilever // Applied Physics Letters. – 1997. – Vol. 70. – p. 2607-2609.
89. Sander D., Enders A., Kirschner J. A simple technique to measure stress in ultrathin films during growth // Review of Scientific Instruments. – 1995. – v. 66. – №9. – p. 4734-4735.
90. Jay J.-Ph., Le Berre F., Pogossian S.P., Indenbom M.V. Direct and inverse measurement of thin film magnetostriction // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – Vol. 322. – p. 2203-2214.
91. Kaneko M., Hashimoto S., Hayakawa M., Aso K. Measuring the magnetostriction of thin films using an optical displacement meter // Journal of Physics E: Scientific Instruments. – 1988. – Vol. 21. – p. 487-489.
92. Shima T., Fujimori H. An accurate measurement of magnetostriction of thin films by

using nano-indentation system // IEEE Transactions on Magnetics. – 1999. – Vol. 35. – №5. – p. 3832-3834.

93. Kundys B., Bukhantsev Yu., Szymczak H., Gibbs M.R.J., Zuberek R. Temperature dependence of saturation magnetostriction measured for  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{3,5}\text{B}_{13,5}\text{C}_2$  amorphous films by a bending method based on the Villari effect // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – Vol. 35. – No. 11. – p. 1095-1098.

94. Ali M., Watts R. Measurement of saturation magnetostriction using novel strained substrate techniques and the control of the magnetic anisotropy // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1999. – Vol. 202. – p. 85-94.

95. Bushnell S., Nowak W., Oliver S., Vittoria C. The measurement of magnetostriction constants of thin films using planar microwave devices and ferromagnetic resonance // Review of Scientific Instruments. – 1992. – Vol. 63. – p. 2021-2026.

96. Smith A. B., Jones R. V. Magnetostriction Constants from Ferromagnetic Resonance // Journal of Applied Physics. – 1963. – Vol. 34. – p. 1283-1284.

97. Holden A., Lord D., Grundy P. Surface deformations and domains in Terfenol-D by scanning probe microscopy // Journal of Applied Physics. – 1996. – v. 79. – №8. – p. 6070-6072.

98. Wittborn J., Canalias C., Rao K., Polushkin N. Local magnetostrictive response using atomic force microscopy // NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry – Vol. 5, Modern Trends in Magnetostriction Study and Application. – 2000. – p. 263-281.

99. Wittborn J., Rao K., Nogues J., Schuller I. Magnetic domain and domain-wall imaging of submicron Co dots by probing the magnetostrictive response using atomic force microscopy // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 76. – №20. – p. 2931-2933.

100. Стекла покровные для микропрепаратов, ГОСТ 6672-75.

101. Дембовский В. Плазменная металлургия – Прага, СНТЛ. Пер. с чешского. – М.: Металлургия, 1981. – 280 с.

102. Kotelyanskiy I.M., Krikunov A.I., Luzanov V.A., Sinelnikova V.V. // Proceedings of the 10th Japan-USSA Electronic Symposium, Tokyo. – 1984. – p. 39-43.

103. Гоулдстейн Дж. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х книгах. – М: Мир, 1984. – 303 + 348 с.

104. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно–оптический анализ. – М.: МИСиС, 2002. – 360 с.

105. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Металловедение и Термическая Обработка Металлов. – 2000. – с. 16-19.

106. Betsofen S.Ya. X-ray diffraction methods for the evaluation of residual stresses in the surface layers with gradient structure // Materials Science. – 2006. – Vol. 42. – p. 367-375.

107. Игнатченко В.А., Исхаков Р.С., Стохастическая магнитная структура и спиновые волны в аморфном ферромагнетике // Физика магнитных материалов. – 1983. – с. 3-32.
108. Игнатченко В.А., Исхаков Р.С., Попов Г.В. Закон приближения намагниченности к насыщению в аморфных ферромагнетиках // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 1982. – т. 82. – №5. – с. 1518-1531.
109. Андриевский Р. А., Калинин Г. В., Штанский Д. В. Высокорастворимая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия наноструктурных боридонитридных пленок // Физика твердого тела. – 2000. – т. 42. – № 4. – с. 741-746.
110. Gleiter H. Tuning the electronic structure of solids by means of nanometer-sized microstructure // Scripta materialia. – 2001. – Vol. 44. – p. 1161-1168.
111. Gleiter H., Fichner M. Is the enhanced solubility in nanocomposites an electronic effect? // Scripta materialia. – 2002. – Vol. 46. – p. 497-500.
112. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome // Zeitschrift für Physik A, Hadrons and Nuclei. – 1921. – Vol. 5. – Iss. 1. – p. 17-26.
113. Denton A., Ashcroft N. Vegard's law // Physical Review A. – 1991. – Vol. 43. – p. 3161-3164.
114. Утицких С.И. Структурные изменения в магнитно-мягких пленках Fe-Zr-C и Fe-Zr-N в зависимости от условий напыления и последующего отжига // Магистерская диссертация. – М.: МИСиС, 2006. – с. 114.
115. Shaginyan L.R., Han J.G., Shaginyan V.R., Musil J. Evolution of film temperature during magnetron sputtering // Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. – 2006. – vol. 24. – No. 4 – p. 1083-1090.
116. Иванов А.Н., Шелехов Е.В., Кузьмина Е.Н. Метод Фойгт-аппроксимации для определения параметров наноструктуры по профилю рентгеновских линий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70. – №11.– с. 29-33.
117. Шефтель Е.Н., Харин Е.В., Комогорцев С.В. Исследование физической природы магнитомягких свойств нанокристаллических пленок Fe-ZrN // Металлы. – 2011. – №5. – с. 105-112.
118. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 3. – Кн. 1. – с. 499.
119. Шефтель Е.Н. Магнитомягкие нанокристаллические пленки сплавов Fe – тугоплавкая фаза внедрения для применения в устройствах магнитной записи // Материаловедение. – 2009. – № 4. – с. 10-15.
120. Шефтель Е.Н., Утицких С.И., Иванов А. Н. и др. Рентгеновские исследования

влияния температуры отжига на фазово-структурное состояние пленок  $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_{10}\text{N}_{11}$ , полученных магнетронным напылением // Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 105. - № 5. - с. 503-508.

121. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Шефтель Е.Н. и др. Электронная микроскопия фазово-структурных превращений в магнитомягких нанокристаллических пленках Fe-Zr-N // Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – № 2. – с. 327-336.

122. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Пер. с японского. – М.: Мир, 1987. – 419 с.

123. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 1990. – Vol. 26. – p. 1397-1402.

124. Исхаков Р. С., Игнатченко В. А., Комогорцев С. В., Балаев А. Д. Изучение магнитных корреляций в наноструктурных ферромагнетиках методом корреляционной магнитометрии // Письма в ЖЭТФ. – 2003. – т. 78. – № 10. – с. 1142-1146.

125. 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.

126. du Tremolet de Lacheisserie E., Peuzin J. Magnetostriction and internal stresses in thin films: the cantilever method revisited // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1994. – Vol. 136. – p. 189-196.

127. du Tremolet de Lacheisserie E. Magnetoelastic properties of amorphous alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1982. – Vol. 25. – p. 251-270.

128. Шефтель Е.Н., Бобылёв Е.В., Петржик М.И. Исследование механических свойств магнитно-мягких плёнок  $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_9\text{N}_{12}$  методом наноиндентирования // 5-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ-2010), 20-22 апреля 2010. – М., МИСиС.

129. Бозорт Р. Ферромагнетизм. – М.: Издательство иностранной литературы, 1956. – с. 514.

130. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М: Наука, 1971. – с. 920.

131. du Tremolet de Lacheisserie E. Magnetostriction: Theory and Application of Magnetoelasticity // CRC Press, Boca Raton. – FL. – 1993. – 408 p.

132. Charkaborty A., Mountfield K., Bellesis G., Lambeth D., Kryder M. Search for high moment soft magnetic materials: FeZrN // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 80. – Iss. 2. – p. 1012-1014.

133. Chezane A., Craus C., Chechenin N., Vystavel T., Niesen L., De Hosson J., Boerma D. Influence of stress and magnetostriction on the soft magnetic behavior of metallic films //

Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 299. – p. 219-224.

134. De Vries G. The influence of interstitially dissolved carbon and nitrogen on the magnetic anisotropy of iron and on the mobility of Bloch walls // *Physica*. – 1959. – Vol. 25. – p. 1211-1221.

135. De Vries G., Van Geest D.W., Gersdorf R., Rathenau G.W. Determination of the magnetic anisotropy energy, caused by interstitial carbon or nitrogen in iron // *Physica*. – 1959. – Vol. 25. – p. 1131-1138.

136. Nakanishi K., Shimizu O., Yoshida S., Katayama M., Isomura T. Soft magnetic thin film, method for preparing same and magnetic head // US Patent 5 117 321. – 1992. – 40 p.

137. Amral V.S., Sousa J.B., Moreira J.M., et. al. Electrical resistivity and local magnetic order in random anisotropy amorphous ferromagnets // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 75. – № 10. – p. 6513-6515.

138. Lee E.W. The approach to saturation magnetostriction of nickel // *Proceedings of the Physical Society B*. – 1952. – Vol. 65. – p. 162-163.

139. Lee E.W. The approach to saturation magnetostriction // *Proceedings of the Physical Society A*. – 1954. – Vol. 67. – p. 381-383.

140. Cullen J.R., Rinaldi S., Blessing G.V. Elastic versus magnetoelastic anisotropy in rare earth-iron alloys // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – Vol. 49. – № 3. – p. 1960-1965.

141. Neel L. L'approche a la saturation de la magnetostriction // *Journal de physique Radium*. – 1954. – Vol. 15. – № 5. – p. 376-378.

142. Celasco M. Saturation approach law of longitudinal magnetostriction in grain-oriented ferromagnetic cubic materials // *Il Nuovo Cimento*. – 1972. – Vol. 9B. – No. 2. – p. 425-439.

143. Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм. – М.-Л.: ОГИЗ, 1948. – с. 680-684.

144. Wei D. *Micromagnetics and Recording Materials*. – Springer, 2012. – 113 p.

145. Шишков А.Г., Осуховский В.Э. Влияние полей рассеяния на намагничивание тонких пермаллоевых пленок // *Физика магнитных пленок. Материалы международного симпозиума (8-16 июля 1968 г.)*. – Иркутск. – 1968. – с. 107-120.

146. McFadien I. R., Beardsley I. A. Micromagnetics of Co-based media: Experiment and model // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 67. – No. 9. – p. 5540-5543.

147. Michels A., Viswanath R. N., Barker J. G., Birringer R., Weissmüller J. Range of Magnetic Correlations in Nanocrystalline Soft Magnets // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 91. – p. 267204.

148. Echigoya J., Yue R. Grain-size dependence of coercive force in sputtered and annealed iron films // *Journal of Material Science*. – 2005. – Vol. 40. – p. 3209-3212.

149. 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  $\text{Fe}_{78}\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{12}$  // *Solid State Phenomena*. – 2012. – Vol. 190. – p. 486-489.
150. Исхаков Р. С., Комогорцев С. В., Мороз Ж. М., Шалыгина Е. Е. Характеристики магнитной микроструктуры аморфных и нанокристаллических ферромагнетиков со случайной анизотропией: теоретические оценки и эксперимент // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2000. – т. 72. – №12. – с. 872-878.
151. 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 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – Vol. 343 – p. 112-118.
152. Лесник А.Г. Наведенная магнитная анизотропия. – Киев: Наукова думка, 1976. – 164 с.
153. Korenivski V., Van Dover R.B., Mankiewich P.M., Ma Z.-X., Becker A.J., Polakos P.A., Fratello V.J. A method to measure the complex permeability of thin films at ultra-high frequencies // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1996. – Vol. 32. – Iss. 5. – p. 4905-4907.
154. Wang S.X., Sun N.X., Yamaguchi M., Yabukami S. Sandwich films: Properties of a new soft magnetic material // *Nature*. – 2000. – Vol. 407. – No. 6801. – p. 150-151.
155. Kim I., Kim J., Kim K.H., Yamaguchi M. Effects of boron contents on magnetic properties of Fe-Co-B thin films // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2004. – Vol. 40. – Iss. 4, Part 2. – p. 2706-2708.
156. Kong S., Okamoto T., Nakagawa S. Improvement of soft magnetic properties of Fe Co-B underlayer with large saturation magnetization by Ni-Fe-O seedlayers // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – Iss. 10. – p. 6778-6780.
157. Yu E., Shim J.S., Kim I. et al. Development of FeCo-based thin films for gigahertz applications // *IEEE Transactions on magnetics*. – 2005. – Vol. 41. – Iss. 10. – p. 3259-3261.
158. Shima J., Kima J., Hanb S.H., et al. Nanocrystalline Fe-Co-Ni-B thin film with high permeability and high-frequency characteristics // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – Vol. 290-291. – Part 1. – p. 205–208.
159. Chayka O. V., Kraus L., Fendrych F., Veljko S. AC magnetic properties of nanogranular FeCo–AlN films // *Physica status solidi A*. – 2007. – Vol. 204. – Iss. 6 – p. 1721-1723.
160. X. Zhong, N.N. Phuoc, Y. Liu, C.K. Ong. Employment of Co underlayer and oblique deposition to obtain high resonance frequency and excellent thermal stability in FeCo thin films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 365. – p. 8-13.



161. S.V. Komogortsev, E.A. Denisova, R.S. Iskhakov, A.D. Balaev, L.A. Chekanova, Yu.E. Kalinin, and A.V. Sitnikov, Multilayer nanogranular films  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{50}(\text{SiO}_2)_{50}/\alpha\text{-Si:H}$  and  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{50}(\text{SiO}_2)_{50}/\text{SiO}_2$ : Magnetic properties // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113. – Article 17C105 (3 pages); doi: 10.1063/1.4794361.

162. R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev, Magnetic microstructure of nanostructured ferromagnets // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2007. – Vol. 71. – p. 1620-1622.

163. Hashimoto T., Okamoto K., Fujiwara H., Itoh K., Kamiya M., Hara K. Texture and columnar grain structure in obliquely deposited Co-Ni films // *Thin Solid Films*. – 1991. – Vol. 205. – № 2. – p. 146-152.

164. X. Zhong, N.N. Phuoc, Y. Liu, C.K. Ong. Employment of Co underlayer and oblique deposition to obtain high resonance frequency and excellent thermal stability in FeCo thin films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 365. – p. 8-13.

165. 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.

166. I.T. Iakubov, A.N. Lagarkov, S.A. Maklakov, A.V. Osipov, K.N. Rozanov, I.A. Ryzhikov, V.V. Samsonova, A.O. Sboychakov. Microwave and static magnetic properties of multi-layered iron-based films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321. – p. 726-729.

167. 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.