

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НИТУ «МИСиС»

по науке и инновациям

д.т.н., профессор



М.Р. Филонов

2023 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу

ТЕДЖЕТОВА Валентина Алексеевича

**«РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ ФОРМИРОВАНИЯ
ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРЫ ПЛЁНОК FeZrN и FeTiB С ОСОБЫМИ
МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ»**,

представленную к защите на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 (01.04.07)

«Физика конденсированного состояния»

Представленная диссертационная работа посвящена исследованию фазово-структурного состояния и магнитных свойств плёнок систем Fe-Zr-N и Fe-Ti-B, полученных методом магнетронного осаждения с последующим отжигом, и, на основе выявленной взаимосвязи между структурой и магнитными характеристиками синтезированных плёнок, выработке практических рекомендаций по подбору их состава, условиям и режимам получения.

Разработка высокоиндукционных магнитомягких сплавов, получаемых в виде тонких плёнок с нанокристаллической структурой в настоящее время вызывает повышенный интерес у исследователей, обусловленный непрерывно возрастающей потребностью в миниатюризации, разработке высокочастотной магнитной электроники, увеличении плотности записи информации, повышении быстродействия устройств магнитной записи. В последнее десятилетие проводятся интенсивные исследования, направленные на поиск новых пленочных материалов на основе систем Fe-Me_{III,IV,V}-X (где Me – один из металлов III, IV и V групп Периодической системы элементов, а X – один из легких элементов ряда C, N, O, B). Оптимизация состава известных и новых материалов путем легирования и/или введения легких элементов, а

также комплексное изучение фундаментальных и функциональных свойств усовершенствованных материалов является **важной научной задачей**. Исследования влияния легких атомов внедрения (азота, углерода, бора) на магнитные свойства пленочных материалов на основе железа, получаемых магнетронным осаждением, часто носили эмпирический характер и далеко не закончены. Поэтому тема диссертационной работы, направленная на развитие физико-химической концепции формирования фазового-структурного состояния и магнитных свойств наноструктурированных плёнок систем Fe-Zr-N и Fe-Ti-B и обеспечение целенаправленного получения в них требуемого сочетания высоких магнитных и физических свойств, **является весьма актуальной**.

В настоящей диссертационной работе были успешно решены задачи, связанные с разработкой условий магнетронного осаждения и получением наноструктурированных плёнок систем Fe-Zr-N и Fe-Ti-B в широком интервале составов. Это позволило В.А. Теджетову провести комплексное экспериментальное исследование структуры и магнитных свойств однофазных плёнок FeZrN и FeTiB и двухфазных плёнок с дисперсно-упрочнённой структурой α -Fe + ZrN и α -Fe + TiB₂. Были определены химический и фазовый составы, параметры кристаллической решётки фаз, размеры областей когерентного рассеяния и величины микродеформации решётки, намагничённость насыщения синтезированных плёнок, выявлены и обсуждены микродеформация и макронапряжения в пленках. Рассмотрены изменения фазово-структурного состояния и магнитных свойств синтезированных плёнок в процессе отжига.

Публикации и апробация

Материалы диссертационной работы опубликованы в 60 печатных работах, в том числе в 16 статьях в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, а также в 44 публикациях в сборниках материалов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Достоверность полученных результатов

Основные результаты и выводы диссертационной работы являются достоверными и обоснованными. Экспериментальные результаты, обсуждаемые в диссертационной работе, получены на современном научно-исследовательском оборудовании с применением современных алгоритмов и методов математической

обработки экспериментальных данных. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методик и их воспроизводимостью, результаты работы согласуются с практическими данными, полученными другими авторами, опубликованы в высокорейтинговых научных журналах.

Практическая значимость результатов представленной диссертационной работы заключается в следующем:

1. Предложенный физико-химический подход целенаправленного выбора химического состава и условий получения плёнок FeZrN и FeTiB может обеспечить ускорение и удешевление процесса создания плёнок Fe-Me_{IV}X с комплексом свойств, требуемых для применения в современной магнитной микроэлектронике.

2. Результаты работы могут быть использованы при подготовке и чтении курса лекций по направлению «Магнитомягкие плёночные материалы для современной магнитной электроники».

Содержание работы

Диссертационная работа изложена на 148 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 155 наименований, содержит 50 рисунков и 12 таблиц.

Во введении сформулированы цель и задачи, решаемые в диссертационной работе, обоснована их актуальность, новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор имеющихся на данный момент экспериментальных и теоретических результатов в области исследований структуры и магнитных свойств магнитомягких плёночных материалов на основе железа, получаемых методом закалки из жидкого состояния и дисперсно-упрочняемых нанокристаллических магнитомягких сплавов систем Fe-Me-X, получаемых магнетронным осаждением в виде тонких плёнок. Рассмотрены равновесные диаграммы состояния систем Fe-Zr-N и Fe-Ti-B и проанализированы возможности получения равновесных и метастабильных фаз в этих системах. По результатам литературного обзора сделаны выводы об основных актуальных направлениях исследований данной области и обоснован выбор объектов исследования – осажденные плёнки сплавов систем Fe-Zr-N и Fe-Ti-B.

Во второй главе описаны методы приготовления образцов, экспериментальное оборудование и методики исследования структуры и магнитных свойств, которые

использовались в работе, включая рентгеноструктурный анализ, просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектрометрию, измерения магнитных гистерезисных свойств. Петли магнитного гистерезиса были измерены с помощью вибрационного магнитометра. Намагниченность насыщения M_S плёнок оценивалась, как отношение максимального магнитного момента к объёму плёнки (объём рассчитывался как произведение толщины на площадь плёнки). Величина индукции насыщения B_S рассчитывалась по формуле: $B_S = 4\pi \cdot M_S / 10000$ Гс/Тл.

В третьей главе методом магнетронного осаждения в режиме постоянного тока (DC) и высокочастотном (ВЧ) режиме получены плёнки составов $Fe_{92-78}Zr_{3-11}N_{5-12}$. Плёнки характеризуются плотной, беспористой структурой и равномерным распределением элементов по толщине. Исследовано влияние условий получения (скорость роста плёнок) на микроструктуру, фазовый состав плёнок Fe-Zr-N (выявлены нанокристаллические фазы: пересыщенный ОЦК твёрдый раствор α -Fe(Zr,N), ГЦК нитриды Fe_4N/ZrN и рентгеноаморфная фаза), размер зерна, величину микродеформаций и макронапряжений в пленках, а также изучено изменение этих параметров в зависимости от температуры отжига синтезированных плёнок в интервале температур 300 ... 600 °C.

В осажденных плёнках, в зависимости от химического состава, формируется смешанная структура, в которой могут присутствовать фаза α -Fe(Zr,N), две нанокристаллические фазы (ОЦК α -Fe(Zr,N) и ГЦК нитрид Fe_4N/ZrN) и рентгеноаморфная фаза. С увеличением содержания Zr и N в плёнках наблюдается увеличение периода кристаллической решётки фазы α -Fe(Zr,N), обусловленное обогащением этими элементами, уменьшается размер зерна фазы (с 46 до 2 ... 10 нм), а также увеличивается количество аморфной фазы. Установлено, что осажденные плёнки характеризуются высокими сжимающими макронапряжениями и высокой микродеформацией в зерне основной фазы α -Fe(Zr,N).

Отжиг приводит к кристаллизации аморфной фазы, росту количества зёрен кристаллических фаз, обеднению твердого раствора α -Fe(Zr,N) легирующими элементами при неизменности размера зерна этой фазы, увеличению объемной доли нитридных фаз, а также к формированию более выраженной столбчатой структуры отожженных плёнок.

Показано, что в двухфазных плёнках $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr,N})+\text{ZrN}$ отжиг приводит уменьшению микродеформации в зерне ОЦК фазы, уменьшению сжимающих макронапряжений до нулевых значений при температурах отжига 300 ... 500 °С (в зависимости от состава плёнки) и их трансформации в растягивающие, которые растут при дальнейшем повышении температуры отжига.

В четвертой главе исследованы плёнки составов $\text{Fe}_{98,5-56}\text{Ti}_{0,5-16}\text{B}_{1-34}$, полученные методом магнетронного осаждения в режиме постоянного тока. Изучена микроструктура, фазовый состав плёнок FeTiB , (выявлены нанокристаллические фазы, ОЦК твёрдый раствор $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$, ГПУ $\alpha\text{-Ti}$, ОЦТ Fe_2B , ОЦК FeTi , ГПУ TiB_2 и рентгеноаморфная фаза), оценен размер кристаллитов различных фаз, величины микродеформаций и макронапряжений в пленках, а также исследовано изменение этих параметров в зависимости от температуры отжига синтезированных плёнок в интервале температур 300 ... 500 °С.

Показано, что в зависимости от химического состава в плёнках FeTiB формируется либо смешанная структура, представленная ОЦК твёрдыми растворами $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$, фазой из ряда: ГПУ $\alpha\text{-Ti}$, ОЦТ Fe_2B , ОЦК FeTi , ГПУ TiB_2 , а также нанокристаллической и рентгеноаморфной фазами. В плёнках с высоким содержанием Ti и B присутствует одна рентгеноаморфная фаза, содержащая ультрадисперсные зёрна фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ размером 0.5 ... 2 нм. Все осажденные плёнки характеризуются высокими сжимающими макронапряжениями и высокой микродеформацией в зернах фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$.

По мере увеличения температуры отжига происходит кристаллизация аморфной фазы и увеличивается объем кристаллических фаз, наблюдается обеднение твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ титаном (уменьшение периода кристаллической решётки с 2.899 до 2.869 Å), растёт микродеформация в зерне этой фазы, уменьшается величина сжимающих макронапряжений, достигающих нулевых значений после отжига при 400 ... 500 °С с их последующей трансформацией в растягивающие. Следует отметить обнаруженную высокую термическую стабильность рентгеноаморфной фазы в плёнках с высоким содержанием Ti и B ($\text{Fe}_{57-56}\text{Ti}_{9-16}\text{B}_{28-34}$), которая сохраняется в структуре плёнок даже после отжига при 500 °С длительностью 9 часов.

В пятой главе измерены и проанализированы квазистатические магнитные характеристики (намагниченность насыщения и коэрцитивная сила) синтезированных

плёнок FeZrN и FeTiN в состоянии после магнетронного осаждения и после отжигов при 300 ... 600 °С.

Проведенные исследования плёнок FeZrN показали, что как в исходном состоянии, так и после отжигов намагниченность насыщения плёнок с исходной микрокристаллической структурой ниже, чем у чистого α -Fe, что связано, по мнению автора, с **ослаблением эффекта обменного взаимодействия** в результате уменьшения содержания Fe в пленках, значительного повышения объёмной доли ферромагнитной нитридной фазы Fe₄N, характеризующейся намагниченностью насыщения, меньшей, чем у α -Fe, и/или образованием неферромагнитной нитридной фазы ZrN, а после отжига при 600 °С – появлением оксидной фазы ZrO₂. На основе полученных результатов делается предположение, что низкие значения намагниченности насыщения в пленках FeZrN с исходной аморфной структурой обусловлены особенностью строения аморфных материалов, отсутствием в них дальнего порядка, что приводит к ослаблению обменного взаимодействия и уменьшению магнитного момента атомов Fe. Кроме того, на низкую B_s плёнок оказывает влияние высокое содержание парамагнитных атомов Zr (~35 ат. %).

Величина коэрцитивной силы H_c исследованных плёнок FeZrN снижается при уменьшении размера зерна: от максимальной величины H_c , характерной для плёнки чистого α -Fe ($D_{\text{ОЦК}} = 45.6$ нм), до минимальной у плёнок с размером зерна меньше 10 нм, что связывается с преобладанием в этих пленках обменного взаимодействия над локальной магнитной анизотропией. Минимальная H_c наблюдается у двухфазных плёнок после отжига при 500 °С, после которого сжимающие напряжения, формирующиеся при осаждении, уменьшаются почти до нулевых значений, трансформируясь в растягивающиеся при дальнейшем повышении температуры отжига. Отжиг приводит также к снижению микродеформации в зёрнах ферромагнитной фазы α -Fe(Zr,N) и, следовательно, является эффективным способом улучшения магнитомягких свойств материала плёнки.

Форма петель гистерезиса плёнок FeZrN, по мнению автора, «... отражая характер распределения магнитной анизотропии, свидетельствует о сложной магнитной симметрии, формирующейся в объеме плёнок с формированием сильного поля анизотропии в значительной части объема плёнки». Предположено, что перетянута петля гистерезиса, наблюдающаяся для пленок с двухслойной

структурой (кристаллический и аморфный слои), может быть обусловлена антипараллельным расположением намагниченностей в чередующихся слоях плёнки. Эффект пропадает после отжига при 500 ... 600 °С в связи с кристаллизацией аморфного слоя и повышением коэрцитивной силы.

Следует отметить, что плёнки, полученные методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока, в исходном состоянии демонстрируют низкую величину $M_R/M_S = 0.15$, которая увеличивается в результате отжига вплоть до 0.83 для некоторых составов. Наоборот, плёнки, полученные методом высокочастотного магнетронного напыления, в исходном состоянии демонстрируют величину $M_R/M_S = 0.53 \dots 0.46$, которая снижается после отжига до 0.33 ... 0.20.

Анализ магнитных свойств плёнок FeTiV показал, что увеличение количества не ферромагнитных фаз FeTi и TiV₂ приводит к снижению V_s , которая особенно мала у плёнок с рентгеноаморфной фазой. Отжиг при 200 °С приводит к росту V_s в связи с кристаллизацией аморфной фазы и уменьшением содержания Ti в фазе α -Fe(Ti). При дальнейшем увеличении температуры отжига V_s практически не меняется.

Отмечается, что некоторые рентгеноаморфные плёнки FeTiV с высоким содержанием бора имеют высокую V_s , которая растёт с повышением температуры отжига. Предполагается, что в исходной рентгеноаморфной фазе может присутствовать ферромагнитная фаза Fe₃V в виде чрезвычайно дисперсных выделений и/или кластеров, не выявляемых методом рентгеновской дифракции, обменным взаимодействием между которыми объясняется высокое значение V_s этих плёнок в исходном состоянии.

В конце главы 5 представлены сводные данные о концентрационных областях составов изученных плёнок FeZrN и FeTiV, представляющих интерес для получения на них высокой V_s и низкой H_c в исходном состоянии и после отжига.

В работе получен ряд следующих новых и наиболее существенных результатов:

1. Показано, что методом магнетронного осаждения в режиме постоянного тока и высокочастотном режиме могут быть получены плёнки Fe-Zr-N и Fe-Ti-V, составы которых соответствуют концентрационным областям двухфазного равновесия Fe + ZrN и Fe + TiV₂ в квазибинарных системах Fe-ZrN и Fe-TiV₂, соответственно. Полученные плёнки обладают достаточно высокой намагниченностью насыщения

(вплоть до 2.1 Тл) и низкими значениями коэрцитивной силы (в пределах 0.08 ... 1.0 кА/м в пленках FeZrN и 0.24 ... 2.96 кА/м в пленках FeTiB).

2. Получены экспериментальные данные о гистерезисных характеристиках плёнок Fe-Zr-N и Fe-Ti-B после магнетронного охлаждения и последующих отжигов. Проанализированы изменения этих характеристик на основе данных о фазово-структурном состоянии полученных плёнок и предложена концепция взаимосвязи структуры и магнитных свойств с учетом предположений о совместном влиянии различных видов магнитной анизотропии и обменном взаимодействии в пленках. Обобщенные сводные данные об областях составов плёнок FeZrN и FeTiB, обладающих одновременно высокой B_s и низкой H_c в исходном состоянии и после отжигов, могут быть использованы для практического применения в магнитной микроэлектронике.

3. Установлено, что синтезированные плёнки Fe-Zr-N и Fe-Ni-B в исходном состоянии характеризуются высокими сжимающими макронапряжениями (вплоть до 1.5 ГПа) и высокой микродеформацией (вплоть до 2.6 %) в зернах фаз α -Fe(Zr,N) и α -Fe(Ti), соответственно. Показано, что отжиг приводит к уменьшению сжимающих макронапряжений до нулевых значений при температурах отжига 300 ... 500 °С (в зависимости от состава плёнки) и их трансформации в растягивающие, увеличивающиеся при дальнейшем повышении температуры отжига. С повышением температуры отжига величина микродеформации в зернах ОЦК фаз α -Fe(Zr,N) и α -Fe(Ti) в плёнках с двухфазной структурой α -Fe(Zr,N) + ZrN уменьшается, а в плёнках с двухфазной структурой α -Fe(Ti) + TiB₂ увеличивается.

4. Уточнены и детализированы основные положения физико-химической концепции, позволяющей проводить целенаправленный выбор химического состава и условий получения плёнок FeZrN и FeTiB с нанокристаллической двухфазной структурой (основная ферромагнитная фаза α -Fe с включениями неферромагнитной термодинамически стабильной фазы ZrN/TiB₂), обеспечивающих получение высокой B_s и заданного уровня H_c .

Вместе с тем, по диссертационной работе имеется несколько **замечаний**:

1. Отсутствует обоснование выбора систем FeZrN / FeTiB, тогда как логичнее, с точки зрения возможности последующего сравнения между собой полученных результатов, было бы рассматривать системы FeTiN / FeTiB и/или FeZrN / FeZrB.

2. Известно, что на величину ширины рентгеновской линии (кроме ОКР и микродеформации) влияет ряд инструментальных факторов. Однако в работе ничего не говорится, что это за факторы и как их учитывали в процессе анализа рентгеновских дифракционных спектров, или какой эталон использовали, сравнение с которым позволило бы учесть эти инструментальные факторы?

3. Стр. 69. Автор утверждает, что «... фаза Fe_4N характеризуется ярко выраженной аксиальной текстурой $\langle 001 \rangle$ (рис. 3.3) ...», но на дифрактограмме образца IV наиболее интенсивная линия (111) фазы Fe_4N , как и положено, наблюдается в районе углов $41 \dots 42^\circ$.

4. Стр. 77. При обсуждении структурных изменений в пленках FeZrN после отжига ничего не говорится о сохранении или об изменении характера «... ярко выраженной аксиальной текстуры $\langle 011 \rangle + \langle 211 \rangle$ фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N})$...», которая наблюдалась в исходных пленках (стр. 69).

5. Следует отметить также некоторые **недочеты и стилистические неточности** в тексте диссертации, например,

- «... изучается **более широкий интервал** составов плёнок» (стр. 8).

- «По мере увеличения напряженности магнитного поля H , индукция B нелинейно возрастает, **достигая насыщения B_s** при значениях **выше поля насыщения H_s** » (стр. 15).

- «... обеспечивает близкую к нулевой магнитострикцию сплава вследствие взаимной компенсации магнитострикции фазы $\alpha\text{-(FeSi)}$ ($\lambda_s^{\text{FeSi}} \approx -6 \cdot 10^{-6}$), **расположенной в кристаллитах**, и магнитострикции аморфной фазы ($\lambda_s^{\text{am}} \approx 20 \cdot 10^{-6}$), расположенной в межзёренном пространстве (границы зёрен) ...», там же далее «... где V_{FeSi} – объёмная доля **кристаллитов с фазой $\alpha\text{-(FeSi)}$** ...». (стр. 21-22).

- при съёмке на дифрактометре «... в качестве рентгеновского источника использовалось излучение, позволяющее регистрировать **рефлексы** ...» (стр. 54, 66, 104).

Однако в целом можно заключить, что научное исследование, выполненное В.А. Теджетовым, заслуживает высокой оценки. Замечания, отмеченные недочеты и неточности не ставят под сомнение основные выводы диссертации. Диссертационная работа является законченным научным исследованием, посвященной решению актуальной научной проблемы, результаты которой имеют значительную научную и

практическую ценность, а их изложение и анализ свидетельствуют о **достаточно** высокой научной квалификации В.А. Теджетова.

Автореферат полностью отражает содержание представленной диссертации.

Основные результаты работы опубликованы в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и в международные базы цитирования Scopus и Web of Science.

Вышеизложенное позволяет заключить, что диссертационная работа В.А. Теджетова на тему «Развитие физико-химической концепции формирования фазового состояния и структуры плёнок FeZrN и FeTiV с особыми магнитными свойствами» **отвечает требованиям** Положения ВАК Минобрнауки России о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Теджетов Валентин Алексеевич, **заслуживает** присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 (01.04.07) «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа В.А. Теджетова «Развитие физико-химической концепции формирования фазового состояния и структуры плёнок FeZrN и FeTiV с особыми магнитными свойствами» была заслушана и обсуждена на заседании кафедры физического материаловедения НИТУ «МИСиС» 28 марта 2023 г. На заседании присутствовало 20 сотрудников кафедры. Результаты голосования: «за» – 20, «против» – 0, «воздержалось» – 0, протокол № 7-02 от 28 марта 2023 г.

Заведующий кафедрой физического
материаловедения НИТУ «МИСиС»,
с.н.с., к.ф.-м.н.

А.Г. Савченко

119049, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 4,
Тел. +7 (495) 955-01-33
e-mail: algsav@gmail.com

