

05;12

## Тонкопленочные магнитно-мягкие сплавы Fe–Zr–N с высокой индукцией насыщения

© О.А. Банных, Е.Н. Шефтель, В.Е. Зубов, Д.Е. Капуткин,  
А.И. Крикунов, А.Д. Кудачков, Г.Ш. Усманова, Т.С. Федулова

Институт металлургии им. А.А. Байкова РАН, Москва

Поступило в Редакцию 8 августа 2000 г.

Магнетронным напылением с последующей термической обработкой получены тонкопленочные нанокристаллические сплавы системы Fe–Zr–N с высокой индукцией насыщения (1.6–1.8 Т) и рекордно низкой коэрцитивной силой (4–6 А/м). Прямое наблюдение поведения доменных границ магнитооптическим методом позволило выявить высокую однородность материалов и установить, что перемагничивание в них происходит путем смещения доменных границ.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и исследованию магнитно-мягких материалов с высокой индукцией насыщения  $B_s$ , в частности для применения в головках высокоплотной магнитной записи. Наибольшее значение  $B_s = 2.2$  Т имеет Fe с кристаллической объемно-центрированной (ОЦК) структурой, поэтому перспективными для указанного применения являются сплавы на основе  $\alpha$ -Fe. Малая коэрцитивная сила  $H_c$  магнитного материала должна обеспечиваться низкой магнитной анизотропией и нулевой магнитострикцией  $\lambda_s$ . Это может быть достигнуто за счет формирования нанокристаллической структуры, имеющей размер зерна порядка 10 нм и состоящей из различных структурных и/или фазовых составляющих, имеющих магнитострикцию противоположного знака [1,2]. Реализовать нанокристаллическую структуру можно за счет отжига пленочного сплава, полученного исходно в аморфном состоянии [3].

Авторами разработаны принципы легирования магнитно-мягких сплавов, обеспечивающие сочетание высокого уровня магнитных свойств в широком диапазоне частот и высокой износостойкости [4] за счет формирования соответствующего типа гетерофазной структуры, в которой в магнитной матрице расположены дисперсные частицы наиболее термодинамически стабильных и твердых фаз внедрения —

карбидов, нитридов, оксидов металлов III, IV, V групп периодической системы элементов [5].

В настоящей работе исследованы пленочные сплавы системы Fe–Zr–N, которые, согласно разработанному принципу легирования, должны иметь одновременно максимально возможное значение индукции насыщения, высокий уровень термически стабильных магнитно-мягких свойств, а также аморфизироваться при получении в виде тонкопленочного материала.

Пленочные сплавы системы Fe–Zr–N с различным содержанием азота получали методом магнетронного распыления мишени состава Fe — 8 at.% (12.4 mass.%)Zr в газовой среде Ar + N<sub>2</sub> по методике [6]. При этом содержание N<sub>2</sub> в газовой среде изменялось от 2.5% до 20% от рабочего давления газа в камере, составлявшего 0.66 Pa. Полученные образцы (см. таблицу) представляли собой пленки толщиной 0.2–5 μm на стеклянной подложке. Отжиг образцов проводили в динамическом вакууме (остаточное давление около 1 mPa) при температурах 400 и 550°C с выдержкой 1 h.

Образцы были исследованы методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) по методике [6] и рентгеновской дифрактометрии (РД). Эталонном для РД служило карбонильное железо. Об образовании аморфной фазы судили по наличию на рентгенограммах гало. Поскольку достаточной интенсивностью на рентгенограммах обладали в большинстве случаев только линии {110} ОЦК фазы, сравнение периодов кристаллических решеток было проведено для величин, рассчитанных по одной указанной линии с погрешностью ~ 0.0005 nm. Статические магнитные свойства образцов были исследованы с помощью вибрационного магнетометра в магнитных полях напряженностью до 1.2 MA/m, перпендикулярных плоскости пленки. Квазистатические кривые намагничивания материалов в слабых полях ( $H = 0.8–160$  A/m) исследованы индукционным методом в переменном магнитном поле низкой частоты ( $f = 80$  Hz). Прямое наблюдение доменной структуры образцов, доменных границ и их смещения проводилось с использованием магнитооптического микромагнетометра [7], который позволяет проводить локальное исследование магнитных свойств поверхности образца с линейным разрешением 0.2 μm. В настоящей работе измерялся магнитооптический экваториальный эффект Керра (ЭКК):  $\delta = (I - I_0)/I_0$ , где  $I$  и  $I_0$  — интенсивности света, отраженного от намагниченного и ненамагниченного образца. Поскольку величина  $\delta$  пропорциональна

Рентгенографически определенная структура и магнитные свойства исследованных пленочных сплавов

№ сплава	Количество азота в атмосфере напыления, %	Обработка	Структура	Приращение периода решетки по сравнению с эталоном, nm	Физическое уширение линии {100}, grad	Индукция насыщения $B_s$ , Т	Коэрцитивность $H_c$ , А/м
1	2.5	Исх.	ОЦК	0.0038	0.05	—	—
2	5	Исх.	ОЦК	0.0037	0.15	—	—
3	7.5	Исх.	ОЦК	0.0037	0.38	—	—
4	10	Исх.	ОЦК + аморф.	0.0058	2.61	—	70 → 1000*
		Отжиг 400°С	ОЦК + аморф.	0.0037	2.03	1.8	5–105*
		Отжиг 550°С	ОЦК + аморф.	0.0019	1.52	—	135 → 1000*
5	15	Исх.	Аморф.	—	—	—	> 500
		Отжиг 400°С	ОЦК + аморф.	0.0032	2.38	1.6	4–6
		Отжиг 550°С	ОЦК + аморф.	0.0014	1.67	—	4–50°
6	20	Исх.	Аморф.	—	—	—	> 1000
		Отжиг 400°С	ОЦК + аморф.	0.0042	2.20	2.0	8
		Отжиг 550°С	ОЦК + аморф.	0.0020	1.40	—	96

\*Значения получены на пленках различной толщины.

намагниченности образца, то зависимость  $\delta(H)$  представляет собой кривую намагничивания исследуемого участка поверхности образца в относительных единицах.

Исследования, выполненные методом РСМА, показали, что соотношение металлических элементов в пленке примерно равно их соотношению в мишени. Так, после напыления в аргоне соотношение железа и циркония (at.% Fe/at.% Zr) в пленке составляет 92.5/7.5 (спл. № 1, см. таблицу) после напыления в атмосфере с 10% N<sub>2</sub> — 92.4/7.6 (спл. № 4), с 15% N<sub>2</sub> — 91.2/8.8 (спл. № 5).

По данным РД в сплавах № 1–3 (см. таблицу) в исходном напыленном состоянии образуется только одна кристаллическая ОЦК фаза — твердый раствор на основе  $\alpha$ -Fe с увеличенным на 1.3% по сравнению с эталоном периодом кристаллической решетки. Столь значительное увеличение вызвано, по-видимому, значительным пересыщением твердого раствора азотом и цирконием (равновесная растворимость N в  $\alpha$ -Fe равна 0.4 at.%, а Zr — 0.1% [7]).

Наблюдаемое увеличение уширения рентгеновских линий ( $\alpha$ -Fe)-фазы в этих сплавах с ростом содержания азота (см. таблицу), как известно, свидетельствует об уменьшении размера зерна ( $\alpha$ -Fe)-фазы и повышении дефектности структуры. Как видно из таблицы, период решетки ( $\alpha$ -Fe) в этих трех сплавах одинаковый, что означает, что количество элементов, растворенных в твердых растворах, одинаково. Учитывая вышесказанное, можно предположить, что в сплавах № 2 и 3 избыточный сверх растворенного в твердом растворе азот связан с образующимися в этих сплавах дополнительными дефектами.

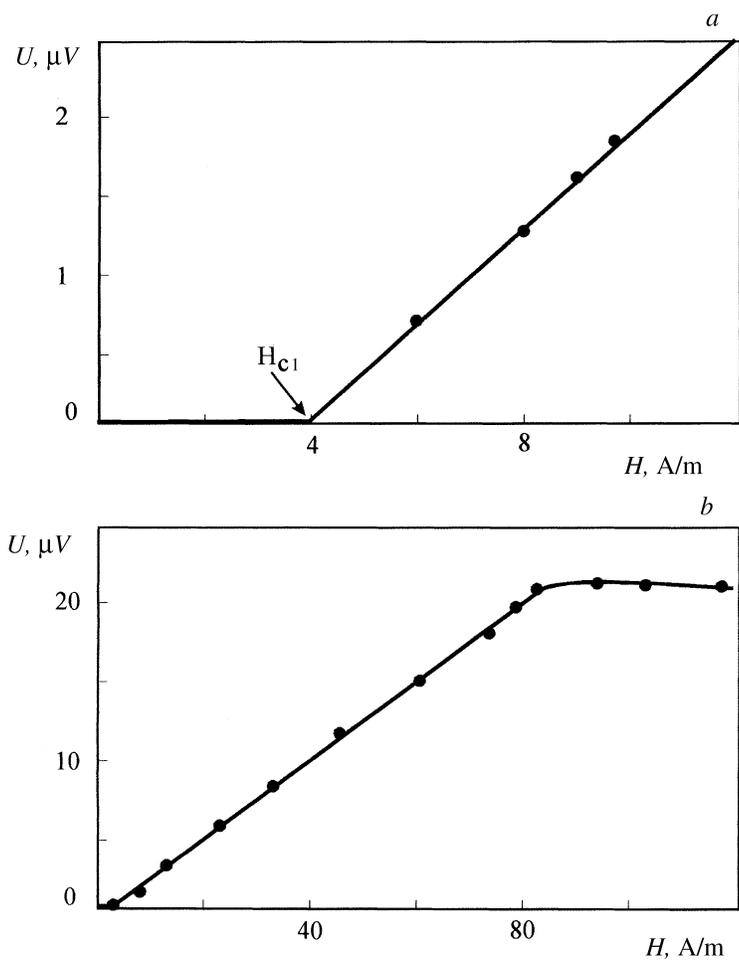
В сплаве № 4 с более высоким содержанием азота рентгеновские данные свидетельствуют об образовании двух фаз: кристаллической ОЦК ( $\alpha$ -Fe) и аморфной. Период решетки ( $\alpha$ -Fe) существенно выше, чем период ( $\alpha$ -Fe) в сплавах № 1–3, в которых отсутствует аморфная фаза. Увеличение периода решетки ( $\alpha$ -Fe) в спл. № 4, скорее всего, связано с более значительным уменьшением скорости движения и аннигиляции дефектов при формировании пленки этого сплава. Большее уширение рентгеновских линий ОЦК ( $\alpha$ -Fe)-фазы в сплаве № 4 по сравнению с таковым в сплавах № 1–3 свидетельствует об уменьшении размера зерна фазы и увеличении уровня напряжений в ее кристаллической решетке. Дальнейшее увеличение концентрации азота в сплавах (сплавы № 5, 6) приводит к их полной аморфизации при напылении.

Отжиг пленочных сплавов № 5, 6 при 400°С приводит к появлению ОЦК кристаллической фазы (см. таблицу), количество которой, оцененное по величине интенсивности рентгеновских линий, в сплавах № 4–6 возрастает с повышением температуры отжига до 550°С. С увеличением концентрации азота в сплаве возрастает термическая стабильность аморфной фазы. Период решетки ОЦК ( $\alpha$ -Fe)-фазы у всех сплавов с повышением температуры отжига снижается (см. таблицу), что свидетельствует о снижении концентрации растворенных элементов. Также снижается и дефектность структуры (уменьшаются напряжения, растет размер зерна и т.п.) ( $\alpha$ -Fe)-фазы, о чем свидетельствует уменьшение уширения рентгеновских линий.

В сплавах № 4 и 5 после отжига 550°С отношение уширения рентгеновских линий  $\{110\}$  и  $\{220\}$  ( $\alpha$ -Fe)-фазы примерно равно отношению секансов углов  $\theta$ , т.е. все уширение вызвано малым размером областей когерентного рассеяния [8]. Оценка размеров зерен дала значения 8–10 nm.

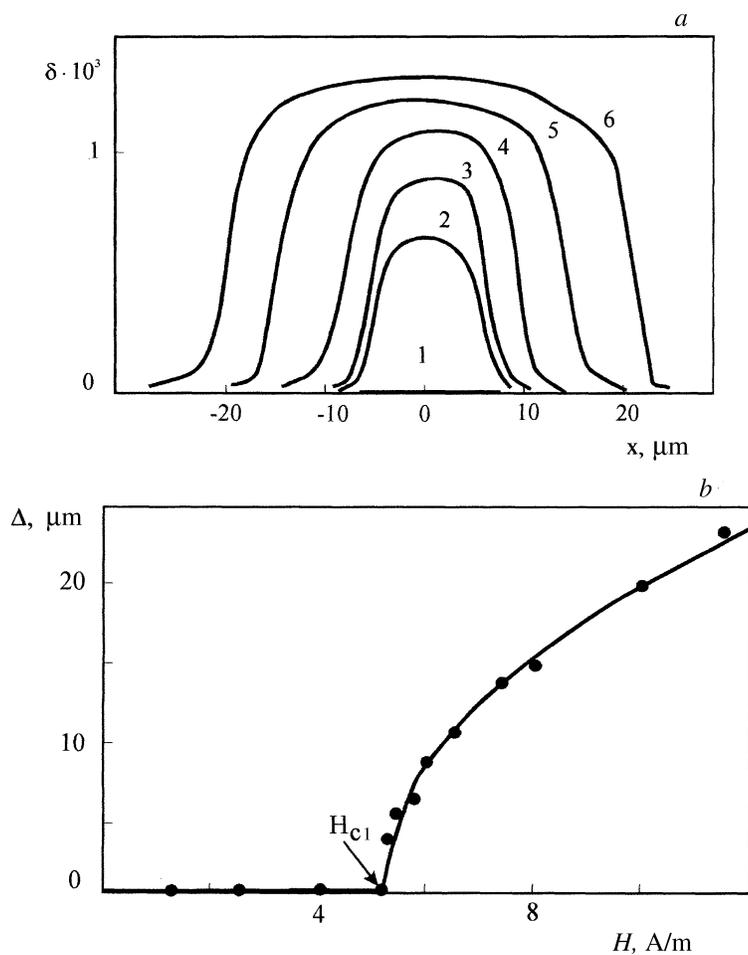
Результаты магнитных исследований показали, что все полученные сплавы в исходном и отожженном состояниях являются ферромагнитными. В пленках имеется перпендикулярная магнитная анизотропия, о чем свидетельствует отличие от нуля намагниченности при  $H \rightarrow 0$ . Анизотропия обусловлена, по-видимому, механическими напряжениями в пленке, вызванными либо взаимодействием с подложкой, либо столбчатой структурой кристаллитов, образующихся при напылении и отжиге. При отсутствии перпендикулярной анизотропии кривая намагничивания пленки в перпендикулярном поле позволяет определить ее индукцию насыщения ( $B_s$ ), поскольку  $B_s = \mu_0 H_s$ , где  $H_s$  — поле насыщения. Учесть имеющуюся анизотропию в некоторых случаях можно путем введения поправки на поле анизотропии. В таблице величина  $B_s$  приведена с учетом этой поправки.

Отжиг сплавов приводит к улучшению их магнитно-мягких свойств (см. таблицу). Наилучшие магнитно-мягкие свойства были получены на сплаве № 5, отожженном при 400°С. На рис. 1 приведена зависимость от поля сигнала ( $U$ ), пропорционального намагниченности образца. Сигнал имеет линейную зависимость от поля величиной  $\approx 80$  А/т вплоть до  $H \approx 6$  А/т. В результате экстраполяции линейной зависимости  $U(H)$  до пересечения с осью  $H$  на этой оси отсекается отрезок, длина которого от начала координат до точки пересечения интерпретирована как величина коэрцитивной силы доменных границ ( $H_{c1}$ ), благодаря смещению которых происходит намагничивание образца. Основанием для указанной



**Рис. 1.** Кривые намагничивания сплава № 5 (отжиг при  $400^\circ C$ ), измеренные с помощью компенсационной установки: *a* — область малых полей, *b* — область насыщения.

интерпретации служат результаты магнитооптического исследования смещения доменных границ, блоховских линий и блоховских точек в квазистатическом магнитном поле в модельных образцах, которыми



**Рис. 2.** *a* — зависимости экваториального эффекта Керра от координаты  $x$  для различных величин внешнего магнитного поля, полученные на образце отожженного при  $400^\circ\text{C}$  сплава № 5: 1 — 5.4 A/m; 2 — 5.5 A/m, 3 — 5.7 A/m; 4 — 6 A/m, 5 — 7.5 A/m, 6 — 10 A/m; *b* — амплитуда колебаний доменной границы на поверхности ( $\Delta$ ) в зависимости от внешнего магнитного поля.

являются нитевидные монокристаллы железа, обладающие совершенной кристаллической структурой [9,10]. Измеренная зависимость намагниченности от поля в ряде исследованных пленочных образцов в слабых полях показывает, что намагничивание этих сплавов происходит в основном за счет смещения доменных границ и коэрцитивная сила таких сплавов определяется коэрцитивной силой доменных границ. Измерения, проведенные магнитооптическим методом, показали, что действительно намагничивание пленок происходит за счет смещения ДГ. На рис. 2, *a* приведено семейство зависимостей от координаты  $x$ , отсчитываемой на поверхности образца в направлении, перпендикулярном ДГ, величины ЭЭК, обусловленного колебаниями ДГ во внешнем переменном магнитном поле. Уменьшение внешнего поля приводит к уменьшению амплитуды колебаний ДГ и, как следствие, к уменьшению размеров области, в которой ЭЭК отличен от нуля (рис. 2, *a*). На рис. 2, *b* приведена зависимость от поля амплитуды колебаний ДГ на поверхности, определяемая размером области, где ЭЭК отличен от нуля. Значение поля, при котором ДГ прекращает свое движение, равно коэрцитивной силе ДГ. Изучение магнитной топографии образца показало, что он содержит три прямые ДГ, расположенные вдоль длинной стороны образца, которые делят образец на четыре примерно одинаковых домена. При перемагничивании во внешнем магнитном поле поведение каждой из границ на всем их протяжении одинаково, что свидетельствует о высокой однородности образцов. Таким образом, наблюдается хорошее соответствие между значениями коэрцитивной силы, полученными с помощью измерения кривых намагничивания в объеме, и результатами прямого магнитооптического наблюдения процессов намагничивания на поверхности: 1) перемагничивание осуществляется за счет смещения ДГ; 2) значения коэрцитивной силы, измеренные двумя методами, примерно совпадают.

## Список литературы

- [1] *Herzer G.* // IEEE Trans. Magn. 1990. V. 26. P. 1397.
- [2] *Баных О.А., Шефтель Е.Н., Капуткин Д.Е., Зубов В.Е., Струг Р.Е., Усманова Г.Ш.* // Новые магнитные материалы микроэлектроники. Тез. докл. XV Всерос. школы-семинара. М.: Изд-во УРСС, 1996. С. 70.
- [3] *Kohmoto O.* // IEEE Trans. Magn. 1991. V. 27. N 4. P. 3640.
- [4] *Шефтель Е.Н., Полохова И.Р., Мрктумов А.С.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1986. № 4. С. 134.

- [5] Григорович В.К., Шефтель Е.Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. М.: Наука, 1980.
- [6] Банных О.А., Шефтель Е.Н., Крикунов А.И., Капуткин Д.Е., Усмано-ва Г.Ш. // Изв. РАН. Металлы. 2000. № 2. С. 54.
- [7] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
- [8] Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970.
- [9] Зубов В.Е., Кринчик Г.С., Кузьменко С.Н. // ЖЭТФ. 1991. Т. 99. № 2. С. 551.
- [10] Зубов В.Е., Кринчик Г.С., Кудачков А.Д. // ПТЭ. 1988. № 3. С. 206.