## УДК 53.539.23, 53.539.25

## ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ МАГНИТОМЯГКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Fe-Zr-N

Дарья Дмитриевна Шкляева

Студент 4 курса, кафедра «Материаловедение», Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана

Научный руководитель: Жигалина О.М. доктор ф.-м. наук, профессор, ФГБОУ ВПО МГТУ им. Н.Э. Баумана, ведущий научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии ИК РАН

Плёнки сплавов систем Fe-Me<sub>IV,V</sub>X (Ме<sub>IV,V</sub>X – карбид, нитрид, оксид Ме IV и V групп Периодической системы элементов), фазово-структурное состояние которых характеризуется наличием наноразмерных зёрен ферромагнитной  $\alpha$ -Fe фазы и наноразмерных частиц немагнитной твёрдой фазы MeX, расположенных по ее границам, являются объектами повышенного интереса у исследователей и разработчиков магнито-мягких плёночных материалов [1]. Такие плёнки очень перспективны для создания новых сверхчувствительных магнитных датчиков разнообразного применения, в том числе, записывающих головок высокоплотной быстродействующей магнитной записи. Полученные, например, методом магнетронного напыления с последующим отжигом при повышенных температурах, эти плёнки способны обеспечить уникальный комплекс магнитных, электрических, механических и технологических свойств.

Изучение структуры тонкоплёночных объектов, полученных методами высокоэнергетического синтеза, характеризующихся наличием метастабильных фаз, аморфной и/или нанокристаллической структуры методами рентгеновского анализа связано с большими трудностями, а часто оказывается невозможным. В этом случае применение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволяет визуализировать особенности тонкой структуры таких материалов [2,3]. В данной работе методами ПЭМ и дифракционного анализа выполнены исследования фазово-структурного состояния плёнок системы Fe-Zr-N в исходном состоянии после напыления, а также после термообработки.

Пленки получены методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления мишеней, представлявших собой диск из железа с равномерно распределенными по нему кусочкам циркония. Осаждение проводили в газовой атмосфере состава Ar,  $Ar+5\%N_2$  и  $Ar+15\%N_2$  на подложку из жаропрочного стекла.

После напыления плёнки подвергали отжигу в вакууме при температурах 400 и 600°C в течение 1 часа для исследования их термической стабильности.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выполнена с помощью электронного микроскопа Теспаі  $G^2$  30ST при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образцы для электронномикроскопических исследований готовили в виде поперечных срезов и образцов «в плане». Утонение проводили с использованием специальных паст, спреев, а также ионами аргона с энергией 3-5 кэВ и углом падения 3-5 град на установке Gatan PIPS 691. Для обработки и анализа изображений, полученных в электронном микроскопе, использовали программы Digital Micrograph и TIA.

На электронограмме, полученной от плёнки с содержанием Zr=2.4 ат.% в атмосфере  $Ar+5\%N_2$  при напылении, из линий, отличных от линий  $\alpha$ -Fe, видна только линия,

соответствующая межплоскостному расстоянию 2.57Å, которая предполагает наличие фаз  $ZrO_2$ ,  $FeZr_2$ . Эта плёнка характеризуется наличием явной столбчатой структуры, отсутствием аморфного слоя на границе с подложкой и присутствием в плёнке относительно больших кристаллов размером до 20 нм. Такая структура пленки достаточно стабильна, фазовый состав не меняется до температур отжига  $400^0$  С

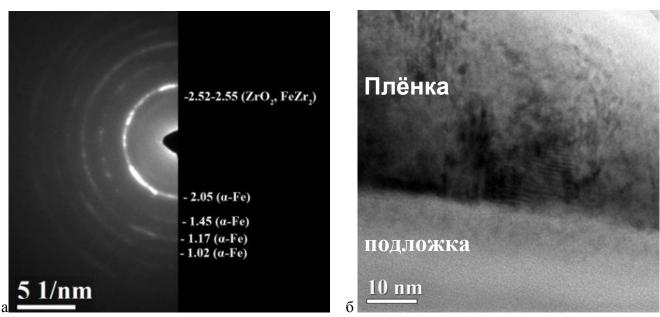


Рис.1 . Электронограмма поперечного среза образца (а) и соответствующее ПЭМ-изображение (б) (Zr=2.4 at.%,  $Ar+5\%N_2$ ).

Фурье-дифрактограммы, полученные от изображений кристаллов пленки с высоким разрешением (рис.2), выявили наличие межплоскостного расстояния 2.13Å, которое может соответствовать как фазе  $ZrO_2$ , так и  $FeZr_2$ . Буквой «М» обозначен рефлекс, соответствующий муаровому узору, возникающему из-за наложения кристаллических решеток. На другой дифрактограмме присутствует рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 2.05Å. Такое межплоскостное расстояние немного больше, чем в таблицах для фазы альфажелеза, что объясняется, очевидно, пересыщением решетки твердого раствора  $\alpha$ -Fe атомами циркония и азота.

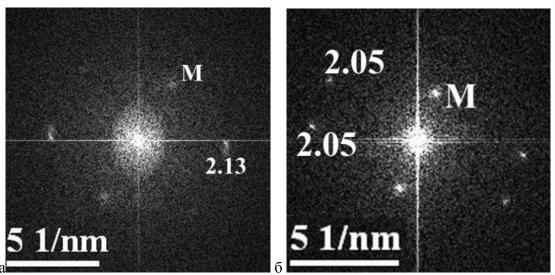


Рис. 2. Фурье-дифрактограммы (а,б), полученные от ВРЭМ-изображений разных кристаллов плёнки ( Zr=2.4 ат.%,  $Ar+5\%N_2$ )

На электронограмме, полученной от плёнки с содержанием Zr=2.4 ат.% при напылении в атмосфере  $Ar+15\%N_2$  (рис.3а), наблюдается большее количество колец, что свидетельствует о разнообразии фаз в структуре пленки. Кроме  $\alpha$ -Fe, присутствуют оксид циркония  $ZrO_2$  и фаза  $FeZr_2$ . Не исключено образование фазы ZrN, но в малом количестве, которое невозможно идентифицировать по электронограммам из-за наложения линий. Следует отметить, что на рентгенограммах присутствуют сателлитные пики около пика (101) для фазы альфа-железа (на электронограмме этот пик также самый яркий и широкий, что свидетельствует о наложении линий с близкими межплоскостными расстояниями).

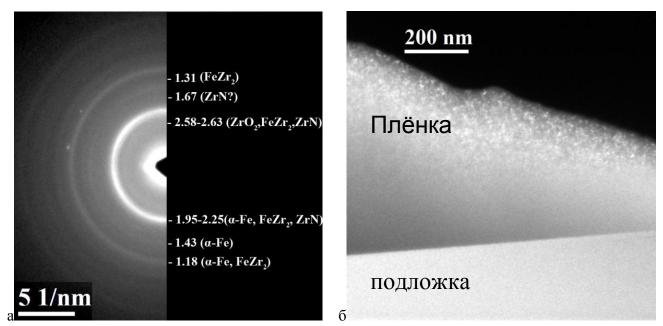


Рис. 3. Электронограмма поперечного среза образца (а) и соответствующее темнопольное ПЭМ-изображение (б) (Zr=2.4 ат.%,  $Ar+15\%N_2$ )

Такой фазой, помимо вышеперечисленных, может быть нитрид железа  $Fe_xN$  (x=3 или 4). Однако точно определить это невозможно из-за наложения основных линий от разных фаз. Эта плёнка характеризуется отсутствием столбчатой структуры и однородностью зёрен по размерам.

Плёнка с содержанием Zr=5.3 ат.%, полученная в атмосфере Ar+5% $N_2$ , является самой однородной по фазовому составу — на электронограмме есть линии от альфа-железа (рис.4а), при этом толщина аморфного слоя вблизи границы раздела плёнка/подложка достигает 200нм. Первая линия с межплоскостным расстоянием 2.57-2.63 Å очень слабая, диффузная, свидетельствует о начале зарождения других фаз, помимо  $\alpha$ -Fe.

Плёнка с содержанием Zr=5.3 ат.%, полученная в атмосфере Ar+15%N<sub>2</sub>, характеризуется явным присутствием столбчатых поликристаллических конгломератов и наличием аморфного переходного слоя между плёнкой и подложкой толщиной около 100 нм (рис.5а). Анализ электронограммы позволяет сделать вывод о том, что в плёнке, помимо альфа-железа присутствуют фазы  $FeZr_2$ ,  $ZrO_2$  и, возможно,  $Fe_4N$ , кристаллические решетки которых взаимно ориентированы (рис.5б).

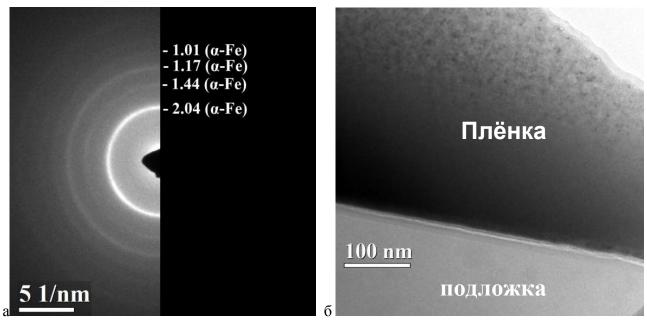


Рис. 4. Электронограмма поперечного среза образца (а) и соответствующее ПЭМ-изображение (б) (Zr=5.3 ат.%,  $Ar+5\%N_2$ )

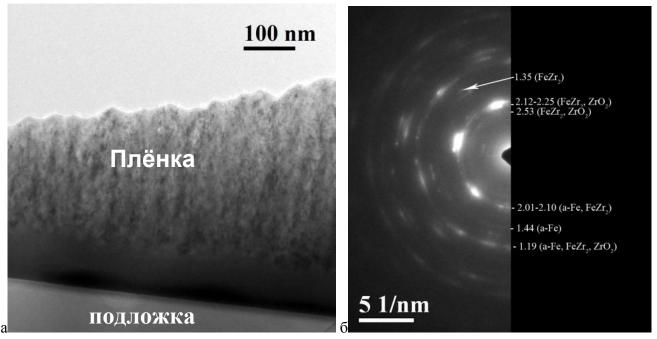


Рис. 5. ПЭМ-изображение (a) и дифракционная картина (б) от пленки (Zr=5.3 ат.%,  $Ar+5\%N_2$ ).

На рис. 6 представлены магнитные характеристики исследованных плёнок. Очевидно, что пленки тройных систем Fe-ZrN характеризуются сверхмагнитомягкостью: коэрцитивная сила Нс меньше или значительно меньше 10 Э, а индукция насыщения Вѕ близка или превышает таковую у чистого железа. При этом высокая индукция насыщения определяется не только фазой твёрдого раствора α-Fe, но и, по-видимому, присутствием нитридов железа.

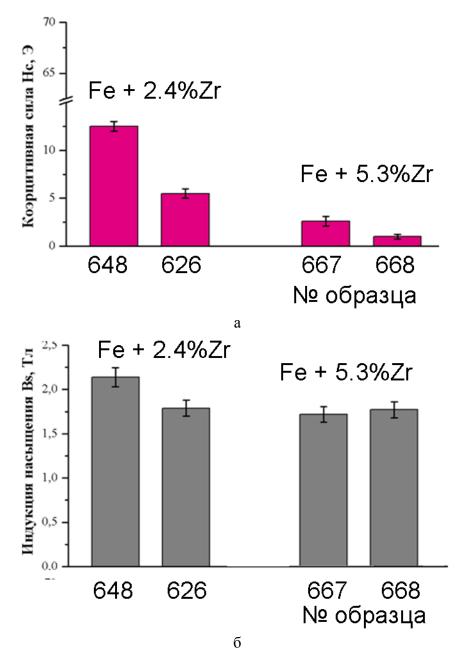


Рис. 6. Магнитные свойства плёнок Fe-Zr-N, исследованных в работе

Таким образом, методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции исследована структура магнитомягких плёнок Fe-Zr-N толщиной 1.4-2.3мкм, полученных методом магнетронного напыления на подложках из жаропрочного стекла. Показано, что фазовый состав и структура плёнок меняются с изменением параметров магнетронного напыления и зависят от состава мишени, состава и давления газовой среды. Установлено, что в пленках образуется различное сочетание следующих нанокристаллических фаз с размером зерен от 2 до 15 нм : ОЦК - твёрдый раствор на основе  $\alpha$ -Fe,  $ZrO_2$ ,  $FeZr_2$  ZrN и  $Fe_xN$  (x=3 или 4) с размерами зерен от 2 до 15 нм.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект №RFMEFI62114X0005). Автор выражает благодарность проф. Шефтель Е.Н., Теджетову В. Н. и к.ф.-м.н. Хмеленину Д.Н. за предоставление образцов, помощь при исследовании структуры и измерение магнитных свойств пленок.

## Литература

- 1. *Шефтель Е.Н.* Магнитомягкие нанокристаллические плёнки сплавов Fe—тугоплавкая фаза внедрения для применения в устройствах магнитной записи // Материаловедение.-2009- №4.- С.10-17.
- 2. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Шефтель Е.Н., Усманова Г.Ш., Inoue М. Эволюция фазово-структурного состояния при отжиге плёнок Fe-ZrN, полученных методом магнетронного распыления // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования. 2010. №9. С. 29–34.
- 3. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Шефтель Е.Н., Усманова Г.Ш., Васильев А.Л., Карлссон А. Электронная микроскопия фазово-структурных превращений в магнитомягких нанокристаллических плёнках Fe-Zr-N // Кристаллография. 2013—№2. т. 58. С. 327-336.