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_{IV,V}X (Me_{IV,V}X – карбид, нитрид, оксид Me IV и V групп Периодической системы элементов), фазово-структурное состояние которых характеризуется наличием наноразмерных зёрен ферромагнитной α -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%N₂ и Ar+15%N₂ на подложку из жаропрочного стекла.

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

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выполнена с помощью электронного микроскопа Tecnai 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% N₂ при напылении, из линий, отличных от линий α-Fe, видна только линия,

соответствующая межплоскостному расстоянию 2.57Å, которая предполагает наличие фаз ZrO_2 , FeZr₂. 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° C



Рис.1. Электронограмма поперечного среза образца (а) и соответствующее ПЭМ-изображение (б) (Zr=2.4 ат.%, Ar+5%N₂).

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 FeZr₂. 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 α -Fe атомами циркония и азота.



Рис. 2. Фурье-дифрактограммы (а,б), полученные от ВРЭМ-изображений разных кристаллов плёнки (Zr=2.4 at.%, Ar+5%N₂)

На электронограмме, полученной от плёнки с содержанием Zr=2.4 ат.% при напылении в атмосфере Ar+15%N₂ (рис.3а), наблюдается большее количество колец, что свидетельствует о разнообразии фаз в структуре пленки. Кроме α -Fe, присутствуют оксид циркония ZrO₂ и фаза FeZr₂. 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%N₂)

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%N₂, 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 α-Fe.

Плёнка с содержанием Zr=5.3 ат.%, полученная в атмосфере Ar+15%N₂, 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 FeZr₂, ZrO₂ и, возможно, Fe₄N, кристаллические решетки которых взаимно ориентированы (рис.5б).

Всероссийская научно-техническая конференция студентов Студенческая научная весна 2015: Машиностроительные технологии



Рис. 4. Электронограмма поперечного среза образца (а) и соответствующее ПЭМ-изображение (б) (Zr=5.3 at.%, Ar+5%N₂)



Рис. 5. ПЭМ-изображение (а) и дифракционная картина (б) от пленки (Zr=5.3 at.%, Ar+5%N₂).

На рис. 6 представлены магнитные характеристики исследованных плёнок. Очевидно, что пленки тройных систем Fe-ZrN характеризуются сверхмагнитомягкостью: коэрцитивная сила Hc меньше или значительно меньше 10 Э, а индукция насыщения Bs 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 α -Fe, ZrO₂, FeZr₂ 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.