

**ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАГНИТОМЯГКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПЛЕНКАХ Fe–Zr–N**

© 2013 г. О. М. Жигалина<sup>1</sup>, Д. Н. Хмеленин<sup>1</sup>, Е. Н. Шефтель<sup>2</sup>, Г. Ш. Усманова<sup>2</sup>,  
А. Л. Васильев<sup>1,3</sup>, А. Карлссон<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия  
E-mail: zhigal@ns.crys.ras.ru

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва

<sup>4</sup> FEI Company, Eindhoven, Netherlands

Поступила в редакцию 12.09.2012 г.

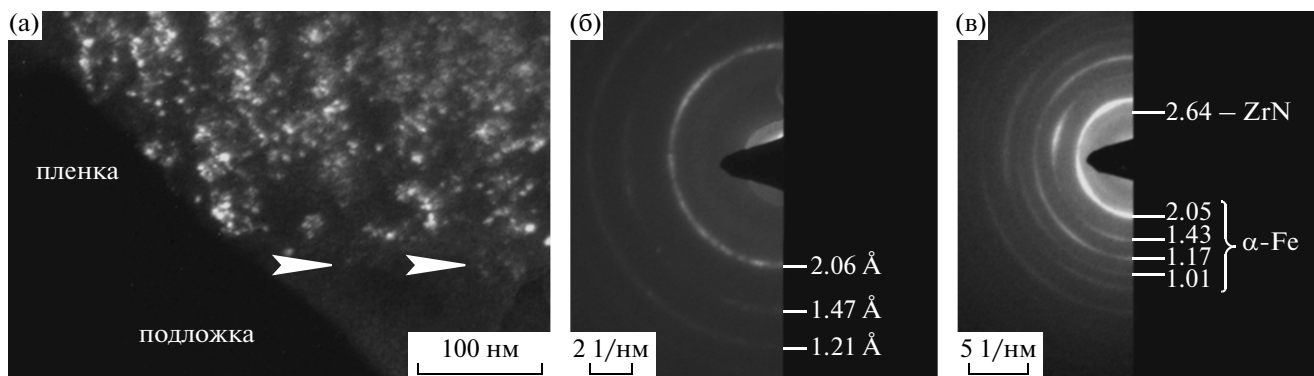
Методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения, дифракционного анализа проведено исследование влияния условий напыления (толщины пленок) на структуру магнитомягких пленок  $\text{Fe}_{80-78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{10-12}$ , полученных реактивным магнетронным напылением на подложку из жаропрочного стекла. Процессы эволюции фазово-структурного состояния пленок и приграничной области пленка–подложка при отжиге в интервале температур 200–650°C проанализированы с учетом термодинамических, кинетических, структурных факторов и особенностей нанокристаллического состояния.

DOI: 10.7868/S0023476113020306

**ВВЕДЕНИЕ**

Магнитомягкие пленки системы Fe–ZrN с нанокompозитной структурой, состоящей из наноразмерных зерен ферромагнитной фазы на основе  $\alpha$ -Fe, дисперсно упрочненной наночастицами немагнитной твердой фазы ZrN, позволяют обеспечить недостижимый на других пленочных материалах уникальный комплекс магнитных и механических свойств [1, 2], требующийся для применения пленок различной толщины в миниатюрных устройствах микроэлектроники. Структура нанокompозита формируется при отжиге пленок, полученных методом магнетронного напыления с аморфной или смешанной (аморфная + нанокристаллическая) структурой [3]. Фазово-структурное состояние пленок, полученных магнетронным напылением, зависит от условий напыления (энергетические параметры магнетрона, температура подложки, расстояние от мишени до подложки, время распыления и ряд других [4]) и влияет на структуру, формирующуюся при последующем отжиге, определяя тем самым магнитные свойства пленочного материала. В этой связи изучение влияния условий напыления на формирующуюся структуру и ее эволюцию при последующем отжиге позволяет получать данные для целенаправленного управления процессом напыления и получения пленочного материала с заданной структурой. Для пленок Cr, Cu, Ti показано, что в процессе магнетронного напыления температура поверхностного слоя значительно выше (на сотни граду-

сов Цельсия, вплоть до 300°C), чем температура подложки [5]. При этом возникает градиент температуры в поперечном сечении пленки. Поскольку градиент температуры и отток тепла меньше в более толстых пленках, то в процессе напыления высокотемпературное состояние сохраняется дольше. Это может приводить к существенным различиям в структуре пленок разной толщины и даже к формированию различных по фазовому составу слоев в пленках с малым температурным градиентом [6]. Таким образом, фазово-структурное состояние пленок после напыления с различным температурным градиентом должно различаться. Исследование влияния толщины магнитомягких пленок, полученных магнетронным напылением, на фазово-структурное состояние является важным этапом исследований таких материалов, поскольку магнитные свойства чрезвычайно чувствительны к малейшим изменениям структуры. Настоящая работа посвящена исследованию методом аналитической просвечивающей электронной микроскопии (АПЭМ) и электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) влияния толщины пленок (времени магнетронного напыления)  $\text{Fe}_{80-78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{10-12}$ , полученных на подложках из жаропрочного стекла, на фазово-структурное состояние и его изменение при последующем отжиге.



**Рис. 1.** Структура пленок Fe–ZrN в исходном состоянии: ТП-изображение пленки толщиной 1.8 мкм (а); микродифракционные картины пленок толщиной 0.7 мкм (б) и 1.8 мкм (в).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленки состава  $\text{Fe}_{80-78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{10-12}$  получены методом высокочастотного реактивного магнетронного напыления в атмосфере  $\text{Ar} + \text{N}_2$  на подложку из жаропрочного стекла толщиной  $\sim 1/5$  мм. После откачивания вакуумной системы магнетрона до  $P = 1 \times 10^{-7}$  Па система наполнялась смесью  $\text{Ar}$  и  $\text{N}_2$  до  $P(\text{Ar} + \text{N}_2) = 6.65 \times 10^{-1}$  Па, при этом парциальное давление азота составляло  $P_{\text{N}_2} = 3.3 \times 10^{-3}$  Па (0.5% от  $P(\text{Ar} + \text{N}_2)$ ). Мощность на катоде составляла 150 Вт, время напыления  $t = 100$  мин (толщина пленок 0.7 мкм) и 250 мин (толщина пленок 1.7–1.8 мкм), размер образцов  $\sim 10 \times 10$  мм. Отжиг полученных образцов проводили при температурах 200, 500 и 600°C с выдержкой 1 ч в вакууме  $1.33 \times 10^{-6}$  Па.

Структурные исследования проведены на электронных микроскопах последнего поколения, которые значительно расширили по сравнению с рентгеновскими исследованиями возможности визуализации таких сложных для исследования объектов, а также позволили провести анализ процессов, происходящих на границе пленка–подложка, протекающих при повышенных температурах отжига. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), ЭМВР, энергодисперсионный анализ (ЭДА), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), дифракционный анализ выполнены с помощью просвечивающих электронных микроскопов FEI Tecnai G<sup>2</sup>30ST при ускоряющем напряжении 300 кВ, FEI Tecnai F20 Twin с Gatan Tridium 863 GIF и HAADF-детектором при ускоряющем напряжении 200 кВ и FEI Titan 300-80 с корректором aberrаций при ускоряющем напряжении 300 кВ.

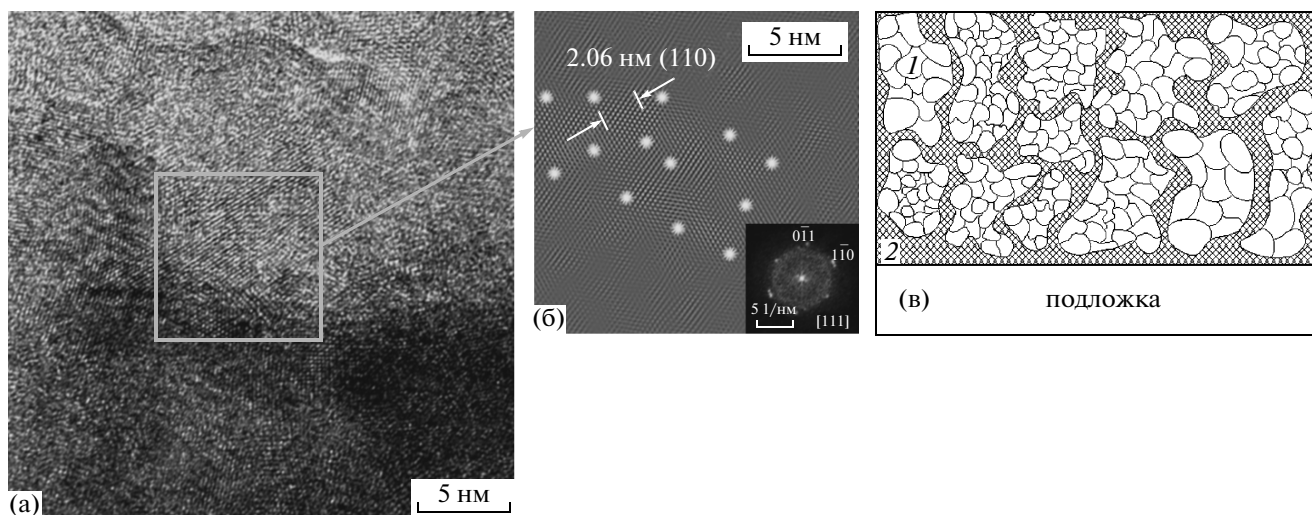
Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили в виде поперечных срезов. Утонение проводили с использованием специальных паст, спреев, а также ионами аргона с

энергией 3–5 кэВ и углом падения  $3^\circ$ – $5^\circ$  в установке Gatan PIPS 691. Обработку и анализ изображений, полученных в электронном микроскопе, проводили с использованием программ Digital Micrograph, JEMS, TIA и Image Scope.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

*Исходное состояние.* Темнопольное изображение структуры и микродифракционные картины, полученные от пленок в исходном состоянии, представлены на рис. 1. Как показали исследования и статистический анализ, в пленках толщиной 0.7 мкм присутствуют кристаллиты от 1 до 5 нм (средний размер 3.02 нм), а в пленках толщиной 1.8 мкм – от 1 до 13 нм (средним размером 4.24 нм). При этом средний размер кристаллитов в пленках толщиной 1.8 мкм увеличился почти в 1.5 раза по сравнению с тонкими пленками. При достаточно равномерном распределении основной части кристаллитов видны столбчатые скопления, обнаруживающие тенденцию к преимущественному расположению в направлении роста пленки (рис. 1а). Следует отметить, что в пленках толщиной 1.8 мкм таких скоплений значительно больше.

Электроннограммы, полученные от пленок, свидетельствуют об образовании смешанной структуры. На рис. 1б, 1в наблюдается размытое кольцо слабой интенсивности, соответствующее аморфной или, скорее всего, кластерной структуре. Дифракционные кольца соответствуют межплоскостным расстояниям, заметно превышающим ( $d_{hkl} = 2.06$ – $1.47$ – $1.21$  Å) таковые для  $\alpha$ -Fe (2.027– $1.43$ – $1.17$  Å). Как было показано в [7], идентификацию первого кольца в пленках толщиной 0.7 мкм в силу его малой интенсивности и сильной размытости провести не представлялось возможным (рис. 1в). В пленках толщиной 1.8 мкм аналогичное по расположению, но более интенсивное кольцо (рис. 1б) свидетельствует о присутствии ГЦК-фазы ZrN с межплоскостным расстоянием



**Рис. 2.** ЭМВР-изображение структуры пленки толщиной 1.8 мкм в исходном состоянии (а); изображение кристаллитов ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe после фильтрации и соответствующая фурье-дифрактограмма кристалла с осью зоны [111] (б); схема структуры пленок: 1 – скопления кристаллитов ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe, 2 – области, содержащие кластеры и кристаллиты ZrN (в).

янием  $d_{hkl} = 2.64 \text{ \AA}$ . Образование нитрида ZrN в таких пленках подтверждается результатами рентгеновских и электронно-микроскопических исследований [3, 7]. Таким образом, уже в исходном состоянии в пленках присутствуют кристаллиты и/или кластеры двух фаз: преобладающая по количеству и с большим размером зерна ОЦК-фаза на основе  $\alpha$ -Fe и ГЦК-нитрид ZrN.

Участки повышенной яркости на кольцах, соответствующих ОЦК-фазе, свидетельствуют о наличии преимущественной ориентации ее кристаллитов. Это подтверждается полученными на таких пленках рентгеновскими данными [3], свидетельствующими о наличии в пленках смешанной текстуры (110) и (200) ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe.

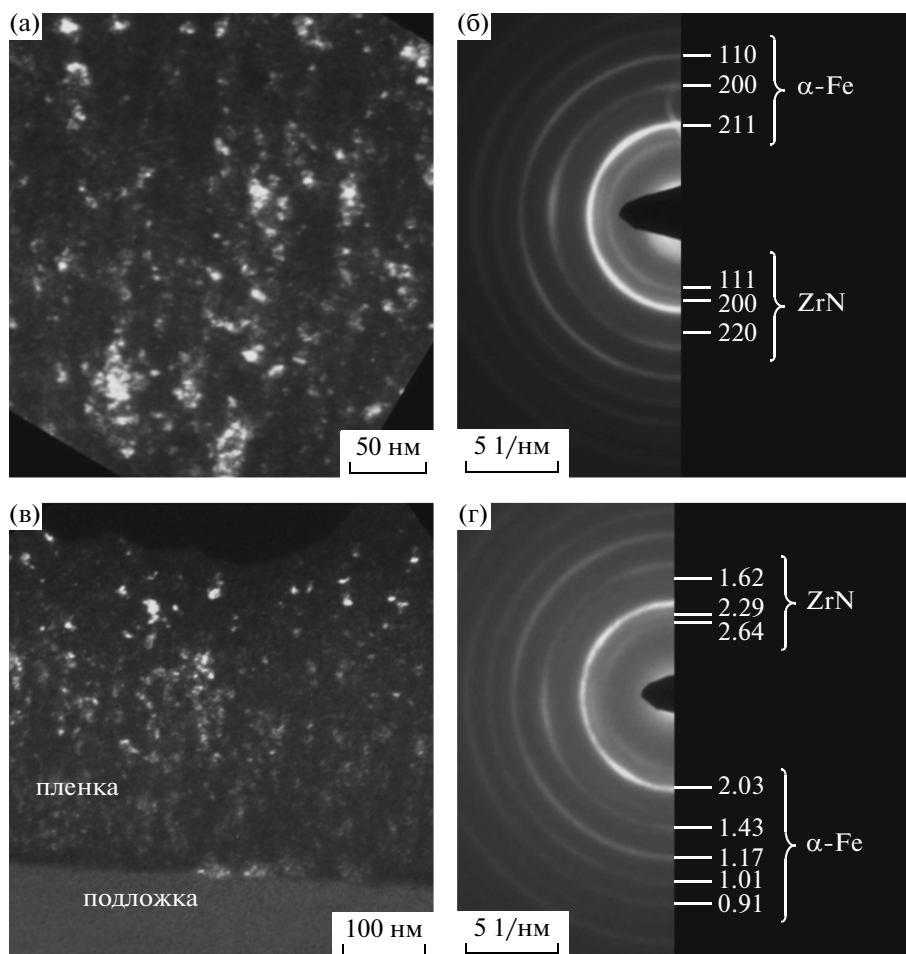
На рис. 2а представлено ЭМВР-изображение участка поперечного среза пленки толщиной 1.8 мкм. Следует отметить, что анализ ЭМВР-изображений позволяет визуализировать отдельные кристаллиты и рассчитать межплоскостные расстояния их кристаллических решеток, тогда как их присутствие из-за малого количества еще не обнаруживается на электронограммах. Фильтрация ЭМВР-изображений позволила выделить отдельные кристаллиты ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe (рис. 2б) и показала, что разноразмерностью характеризуется именно эта фаза. Также анализ ЭМВР-изображений показал, что в наблюдаемых локальных объемах пленки зерна ОЦК-фазы соприкасаются друг с другом без аморфных прослоек. Схема структуры представлена на рис. 2в.

*Отжиг при температуре 200°C.* Для пленок толщиной 0.7 мкм по темнопольным изображениям установлено, что после отжига наблюдаются

кристаллиты размером 1–8 нм (рис. 3а). Средний размер кристаллитов уменьшился по сравнению с исходным состоянием от 3.02 до 2.85 нм, что свидетельствует о появлении новых мелких образований в процессе отжига, в то время как размеры уже имевшихся увеличились незначительно. Как и в исходном состоянии, наблюдаются столбчатые скопления кристаллитов. Дифракционные картины, полученные от пленки в исходном и отожженном при 200°C состоянии, различаются. В отожженном состоянии первое кольцо, которое было размытым в исходном состоянии, четко сформировано, его интенсивность увеличилась. В интервале малых углов появилось дополнительное кольцо. Кольца, соответствующие ОЦК-фазе на основе  $\alpha$ -Fe, характеризуются неравномерной интенсивностью (рис. 3б).

Расчет дифракционной картины показал, что кольца соответствуют межплоскостным расстояниям  $d_{hkl} = 2.61; 2.28 \text{ и } 1.62 \text{ \AA}$  и принадлежат плоскостям (111), (200) и (220) ZrN (ГЦК-решетка, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). В отличие от исходного состояния кольцо (220) четко проявляется на электронограмме.

*Отжиг при температуре 500°C.* Микродифракционная картина, полученная от пленок толщиной 0.7 мкм, свидетельствует о формировании при 500°C двухфазной поликристаллической структуры: ОЦК  $\alpha$ -Fe и ГЦК ZrN. Межплоскостные расстояния ОЦК-фазы снижаются и практически соответствуют межплоскостным расстояниям объемного  $\alpha$ -Fe. Средний размер зерен, измеренный по темнопольным изображениям, составляет 2.95 нм, появились единичные кристаллиты размером до 8–9 нм. На микродифрак-

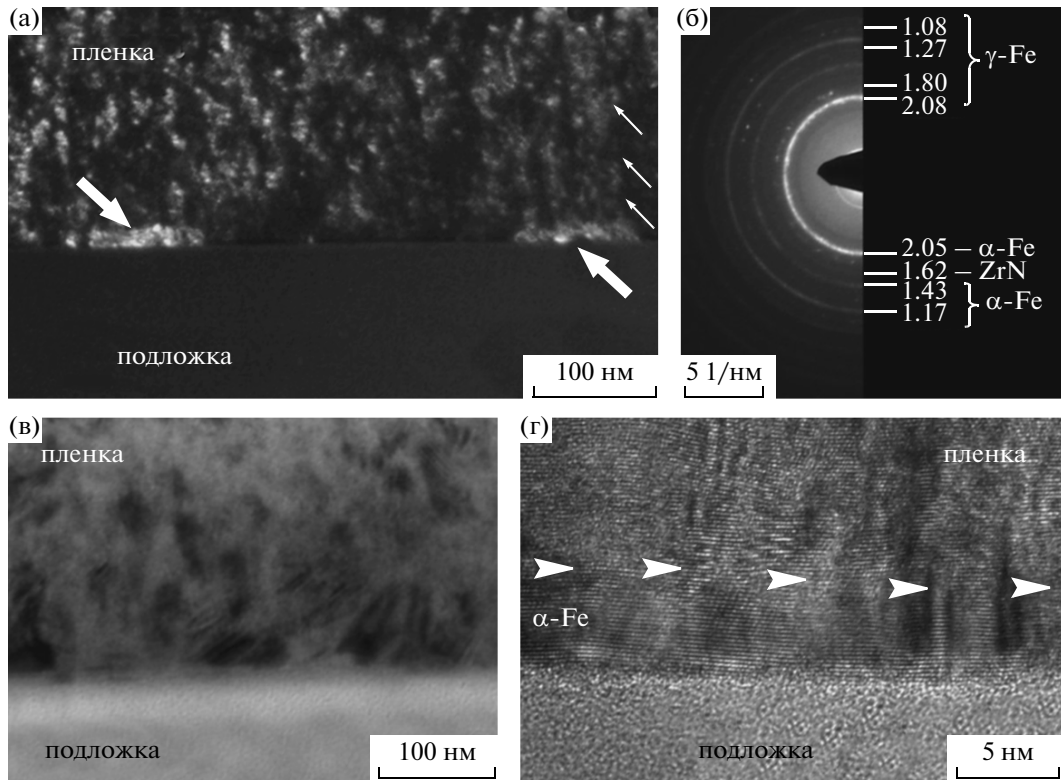


**Рис. 3.** Структура пленки Fe–ZrN: ТП-, ПЭМ-изображение пленки толщиной 0.7 мкм после отжига при  $T = 200^\circ\text{C}$  (а), микроэлектронграмма (б), ТП-изображение поперечного среза пленки толщиной 1.8 мкм после отжига при  $T = 500^\circ\text{C}$  (в), соответствующая микродифракционная картина (г).

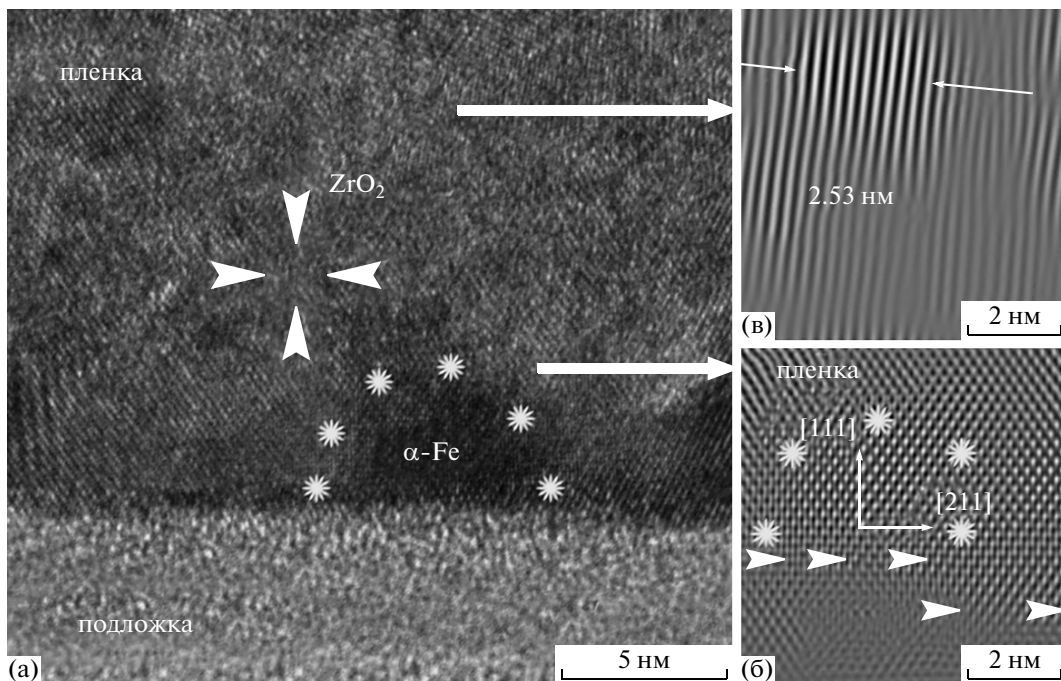
ционной картине пленок толщиной 1.8 мкм по сравнению с исходным состоянием увеличивается интенсивность колец, соответствующих нитриду циркония ZrN: 2.64 Å (111), 2.29 Å (200) и 1.62 Å (220). Структура характеризуется сильной разноразмерностью (от 1.8 до 18.5 нм), средний размер кристаллитов составляет 4.95 Å (рис. 3в, 3г). Отметим, что структура пленок толщиной 0.7 и 1.8 мкм, сформированная при  $500^\circ\text{C}$ , соответствует структуре нанокompозита, в которой среди кристаллитов ферромагнитной магнитомягкой ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe располагаются наноразмерные частицы твердой, термодинамически стабильной фазы (ZrN) [1, 2]. При этом образуются скопления кристаллитов фазы на основе  $\alpha$ -Fe близкой ориентировки, а на изображениях некоторых из них заметен полосчатый контраст.

*Отжиг при температуре  $650^\circ\text{C}$  (0.7 мкм) и  $600^\circ\text{C}$  (1.8 мкм).* В структуре пленки толщиной 0.7 мкм, отожженной при  $650^\circ\text{C}$ , произошли изменения по сравнению с исходным и отожжен-

ным при температурах 200 и  $500^\circ\text{C}$  состояниями. Статистический анализ и гистограммы распределения зерен по размерам показали, что средний размер кристаллитов увеличился до 3.36 нм, возросло количество кристаллитов размером 3–6 нм, в то время как мелкие кристаллиты размером 1–1.5 нм практически отсутствовали. Это свидетельствует о том, что процесс образования новых зерен прекратился, а происходил только их незначительный рост. В большей степени выражена неоднородность структуры, проявляющаяся в виде столбчатых скоплений кристаллитов высотой уже до 200 нм (обозначены тонкими стрелками на рис. 3а), образующихся вблизи границы с подложкой и ориентированных перпендикулярно к ней. Кроме того, вдоль границы с подложкой располагались конгломераты кристаллитов размером до 40–50 нм (обозначены толстыми стрелками на рис. 4а). Обработка ЭМВР-изображений областей пленки, расположенных вблизи межфазной границы пленка–подложка, с помощью пакета программ Digital Micrograph выявила на-



**Рис. 4.** Структура пленки после отжига при  $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ : ТП-изображение поперечного сечения пленки толщиной 0.7 мкм (а); микродифракционная картина пленки толщиной 1.8 мкм (б); СП-изображение структуры пленки толщиной 1.8 мкм вблизи межфазной границы (в); ЭМВР-изображение кристаллов Fe близкой ориентировки на границе с подложкой (г).



**Рис. 5.** Структура пленки толщиной 1.8 мкм после отжига при  $T = 600^\circ\text{C}$ : ЭМВР-изображение кристаллитов в приграничной области (а); фильтрованные изображения области с межплоскостным расстоянием 2.53 Å (б) и кристалла  $\alpha\text{-Fe}$  (в).

личие межплоскостных расстояний, которые соответствуют нескольким фазам. Наиболее часто встречались кристаллиты с  $d_{hkl} = 2.00\text{--}2.01$ ,  $d_{hkl} = 2.08\text{--}2.10$  и  $d_{hkl} = 2.62$  и  $2.29$  Å (ZrN). Межплоскостные расстояния  $d_{hkl} = 2.00\text{--}2.01$  Å несколько меньше, чем таковые для объемного и микрокристаллического  $\alpha$ -Fe ( $2.0268$  Å). Что касается  $d_{hkl} = 2.08\text{--}2.10$  и  $2.62$  Å, то, по-видимому, наличие этих межплоскостных расстояний свидетельствует об образовании нитрида железа  $\text{Fe}_2\text{N}$ , так как сильное пресыщение решетки железа азотом и цирконием после высокотемпературного отжига маловероятно. Черно-белый контраст на светлоскопических изображениях нанокристаллов этих фаз, вероятно, связан с высоким уровнем локальных внутренних напряжений.

В пленках толщиной  $1.8$  мкм отжиг при  $T = 600^\circ\text{C}$  также привел к качественному изменению фазово-структурного состояния по сравнению с исходным и отожженным при  $T = 500^\circ\text{C}$ . На микродифракционной картине, полученной от областей поперечного сечения пленки, помимо фаз  $\alpha$ -Fe и ZrN появились кольца, соответствующие  $d_{hkl} = 2.08$ ,  $1.80$ ,  $1.27$  и  $1.08$  Å, которые в точности совпадают с межплоскостными расстояниями, характеризующими фазу  $\gamma$ -Fe. Отметим, что кольца, соответствующие этой новой фазе, очень фрагментированы, что свидетельствует о более крупных размерах ее кристаллов (рис. 4б).

Средний размер кристаллитов в пленке несколько снизился и составил  $4.53$  нм, при этом усилилась разноразмерность: минимальный размер кристаллов составил  $1$  нм, а максимальный  $20$  нм. ПЭМ-изображения показали, что кристаллиты максимальных размеров, характеризующиеся полосчатой дефектной структурой, располагаются в основном у границы раздела пленка–подложка (рис. 4в). Они образуют конгломераты, расположенные вдоль границы пленка–подложка, и представляют собой кристаллы  $\alpha$ -Fe с малой разориентацией, у которых плоскости (110) параллельны поверхности подложки (рис. 4г, 5а, 5в).

Анализ ЭМВР-изображений приграничной области и их фурье-дифрактограмм выявил также наличие кристаллитов размером до  $2$  нм с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl} = 2.53$  Å. Среди всех фаз, образование которых можно предполагать в данной системе, такое межплоскостное расстояние встречается только у оксида циркония со стехиометрией  $\text{ZrO}_2$  и, следовательно, в данном случае может являться отличительным признаком этой фазы (рис. 5а, 5в). Что касается фазы нитрида Fe, то ее идентификация по электронограмме очень затруднена из-за его малого количества и совпадения сильных линий с линиями других фаз, однако вероятности ее присутствия в толстой пленке нельзя исключать.

*Фазово-структурное состояние межфазной границы пленка–подложка после отжига при  $600^\circ\text{C}$  в пленке толщиной  $1.8$  мкм.* Данные о состоянии межфазной границы пленка–подложка ( $\text{SiO}_2$ ), полученные методом ЭДА и СХПЭЭ, свидетельствуют о неоднородном распределении железа, циркония, азота, кислорода и протекании при отжиге на межфазной границе диффузионных процессов в многокомпонентной системе Fe–Zr–N–O–Si, приводящих к образованию сложного многослойного диффузионного слоя. При сравнении и наложении карт распределения химических элементов наблюдается следующая картина (рис. 6а, 6б). Азот из пленки уходит в подложку, образуя у самой границы диффузионный слой с повышенным содержанием его атомов толщиной  $20\text{--}25$  нм (рис. 6а). Уход азота из пленки согласуется с полученными ранее данными о снижении содержания N в таких пленках после отжига при  $T = 400\text{--}500^\circ\text{C}$  [3]. Концентрация N в подложке уменьшается от максимальной в слое толщиной  $10$  нм (рис. 6б), прилегающем к границе, до нулевой за пределами диффузионного слоя.

Азот, остающийся в пленке в значительно меньшем количестве, чем в подложке, выявляется, как видно на рис. 6б, в виде областей размером  $\sim 3 \times 10$  нм. Сопоставление этих данных с ПЭМ-изображениями пленок показывает, что эти области расположены между столбчатыми скоплениями кристаллитов, ориентированных в направлении роста пленки.

Цирконий из прилегающего к границе слоя пленки толщиной около  $1$  нм также практически весь диффундирует в подложку, образуя в ней непосредственно у границы Zr-содержащий слой приблизительно такой же толщины, в котором кроме Zr присутствует кислород (рис. 6а). После ухода Zr из тонкого слоя пленки в ней остается слой, обогащенный железом. Таким образом, избыток атомов железа и азота располагается на “дне” пленки. При этом область избыточной концентрации железа, как и азота, составляет около  $10$  нм (рис. 6б).

В нижней части пленки над слоем с повышенным содержанием железа и азота области, обогащенные цирконием и кислородом, совпадают по расположению (рис. 6а), т.е. в пленке в местах, обогащенных цирконием, присутствует избыток атомов кислорода. Сопоставление этих данных с темнопольными ПЭМ (HAADF STEM)-изображениями пленки показывает, что области с цирконием и кислородом, как области с цирконием и азотом, могут иметь вытянутую форму и располагаться между столбчатыми скоплениями кристаллитов, что свидетельствует о замене атомов азота атомами кислорода в соединении с цирконием. Ниже, в подложке, располагаются слои, обогащенные азотом, концентрация которого убывает по мере продвижения в глубь подложки. Схема,

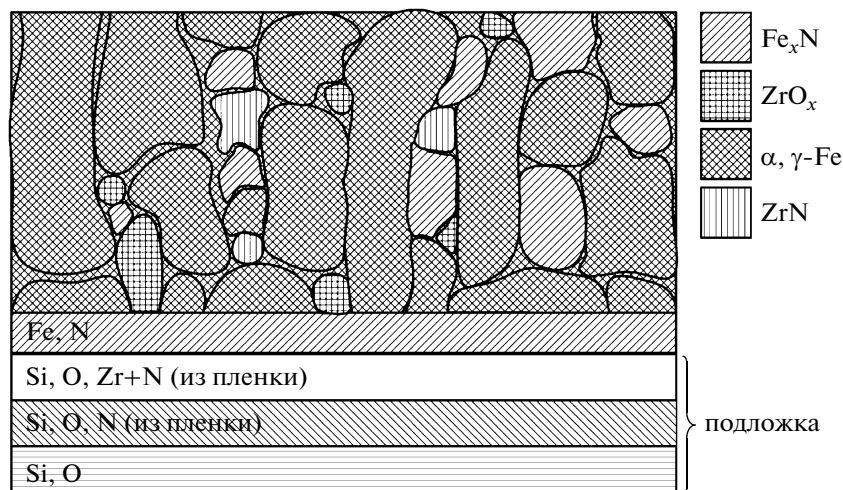


Рис. 7. Схема структуры пленки в приграничной области пленка–подложка.

иллюстрирующая распределение химических элементов, направление их диффузии и расположение фаз в приграничной области по обе стороны от границы пленка–подложка, представлена на рис. 7.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав полученных магнетронным напылением пленок представлен двумя фазами. Одна из них кристаллическая ОЦК-фаза на основе  $\alpha$ -Fe с параметром кристаллической решетки, значительно превышающим параметр решетки объемного  $\alpha$ -Fe; вторая – кластерная, обогащенная Zr и N (в пленке толщиной 0.7 мкм), или кристаллическая нитридная фаза ZrN с ГЦК-решеткой (в пленке толщиной 1.8 мкм). Известно, что равновесная растворимость Zr и N в объемном микрокристаллическом Fe чрезвычайно мала (N – 0.4 ат. % при  $T = 590^\circ\text{C}$ ; Zr – 0.1 ат. % при  $T = 925^\circ\text{C}$ ) [9]. Полученные в настоящей работе значения  $d_{110} = 2.06$  и  $d_{110} = 2.05$  Å в пленках толщиной 0.7 и 1.8 мкм соответственно свидетельствуют об образовании пересыщенного твердого раствора Zr и N в  $\alpha$ -Fe. Образование пересыщенного твердого раствора Zr в  $\alpha$ -Fe наблюдали при электронномикроскопических исследованиях быстрозакаленных из расплава лент  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  [10], а пересыщенного твердого раствора N – при рентгеновском и электронномикроскопическом исследованиях пленок Fe–Zr–N [3, 7, 11]. Сопоставляя значения  $d_{110} = 2.06$  и  $d_{110} = 2.05$  Å для ОЦК-фазы в пленках толщиной 0.7 и 1.8 мкм соответственно, можно полагать, что в более тонких пленках растворимость Zr и N в  $\alpha$ -Fe выше. Этот факт, а также образование кластерной фазы в пленках 0.7 мкм и кристаллической ZrN в пленках 1.8 мкм свидетельствуют о том, что при напылении в процессе роста пленок толщиной 1.8 мкм

сохранялось более высокотемпературное состояние, обеспечивающее условия для более полного протекания диффузионных процессов, чем в пленках толщиной 0.7 мкм.

Согласно модели роста пленки [5], в процессе магнетронного напыления температура ее поверхности значительно (в несколько раз) выше температуры подложки. Таким образом, в поперечном сечении формирующейся пленки устанавливается градиент температуры, что может привести к формированию слоев, различающихся по структуре и фазовому составу. В исследованных пленках толщиной 0.7 и 1.8 мкм, которые напыляли 100 и 250 мин, структура формируется в различных условиях: в пленках толщиной 0.7 мкм градиент температуры был значительно больше, т.е. скорость охлаждения материала в процессе роста была выше, чем в пленках толщиной 1.8 мкм.

Разница фазового состояния пленок, вызванная разными температурными условиями формирования при напылении, сохраняется и после отжига при  $T = 200^\circ\text{C}$ : в пленках 0.7 мкм образуется нестехиометрический нитрид  $\text{Zr}_x\text{N}_{1-x}$  с межплоскостным расстоянием  $d_{111} = 2.61$  Å, тогда как в пленках 1.8 мкм уже в процессе напыления образуется стехиометрический нитрид ZrN с  $d_{111} = 2.64$  Å. Повышение температуры отжига до  $T = 500^\circ\text{C}$  приводит к формированию в обеих пленках двухфазной поликристаллической структуры (ОЦК  $\alpha$ -Fe и ГЦК ZrN), а также к снижению концентрации N и Zr в ОЦК-твердом растворе, о чем свидетельствует уменьшение периода решетки этой фазы ( $d_{110} = 2.027$  Å) по сравнению с исходным и отожженным при  $T = 200^\circ\text{C}$  состояниями. В этом состоянии пленки обнаруживают наилучшие магнитно-мягкие свойства [1].

Отжиг при  $T = 600$ – $650^\circ\text{C}$  по данным ПЭМ приводит к формированию помимо  $\alpha$ -Fe и ZrN

нитридной фазы со стехиометрией  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Согласно рентгеновским данным [3], в пленках, отожженных при  $T = 600^\circ\text{C}$ , образуется фаза  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Таким образом, в пленке в непосредственной близости к межфазной границе существуют фазы  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\gamma\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_x\text{N}$ .

Формирование диффузионных слоев на межфазной границе пленка–подложка, как и остальные процессы фазообразования в исследованных пленках, определяется несколькими факторами: термодинамическими, кинетическими и структурными. При этом необходимо учитывать, что пленки, полученные методом высокоэнергетического синтеза, находятся в метастабильном состоянии, имеют нанокристаллическую структуру с очень большой площадью границ раздела и дефектов кристаллического строения. Надо отметить и взаимодействие с подложкой, которая, как известно [12], играет очень большую роль при формировании структуры любых пленок. В таких условиях диффузионные процессы протекают значительно быстрее.

Большие значения энергий образования оксида циркония и нитрида кремния ( $\text{ZrO}_2 = 1100 \text{ кДж/моль}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4 = 750 \text{ кДж/моль}$ ) [13] определяют тот факт, что при  $T = 600^\circ\text{C}$  идет активная диффузия N из пленки в подложку, содержащую Si, и встречная диффузия O из подложки в пленку, содержащую Zr. Отметим, что именно диффузионные процессы между пленкой и подложкой приводят к образованию фазы  $\text{ZrO}_2$  в области пленки, прилегающей к границе пленка–подложка. Учитывая диффузионные перемещения атомов в приграничной области, можно рассматривать фазообразование в приграничном слое с избыточной концентрацией железа и азота в соответствии с диаграммой состояния Fe–N, хотя нельзя исключать тот факт, что в неравновесном состоянии все превращения могут проходить в несколько иных температурных и концентрационных интервалах. Согласно стабильной диаграмме состояния Fe–N, нитрид железа  $\text{Fe}_4\text{N}$  появляется при содержании азота менее 0.05 ат. % при  $T < 200^\circ\text{C}$ , а  $\gamma\text{-Fe}$  – выше температуры эвтектичного превращения  $T = 590^\circ\text{C}$  [9]. Температура отжига  $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$  и содержание азота (до 12 ат. %) позволяют заключить, что образование нитридов  $\text{Fe}_x\text{N}$  и  $\gamma\text{-Fe}$  в исследованных пленках возможно.

В соответствии с диаграммой состояния Zr–N в широкой области температур и концентраций образуется единственная фаза  $\text{ZrN}$  ( $Fm\bar{3}m$ ). Растворимость азота в цирконии значительно снижается при увеличении температуры (ретроградная растворимость), т.е. при увеличении температуры отжига азот высвобождается, уходя из решетки  $\text{ZrN}$ , а стехиометрическое соединение превращается, по-видимому, в нестехиометриче-

ский нитрид  $\text{Zr}_x\text{N}$  с уменьшенным содержанием азота в кристаллической решетке, который в приграничной области замещается атомами кислорода.

По результатам выполненных структурных исследований можно сделать заключение, что перераспределение и снижение концентрации азота в пленках  $\text{FeZrN}$  проходило в три этапа. На первом этапе (до  $T = 200^\circ\text{C}$ ) в основном происходило выделение азота из решетки  $\alpha\text{-Fe}$ , как было показано в [1], и образование нитрида  $\text{ZrN}$ . При этом почти весь азот оставался в пленке. На втором этапе (до  $T = 500^\circ\text{C}$ ) снижение концентрации азота связано с его выходом из пленки в процессе отжига. На третьем этапе ( $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ ) часть азота диффундирует в подложку и начинается стадия активного взаимодействия с подложкой, что косвенно подтверждается очень хорошей адгезией пленки, возникающей после высокотемпературного отжига. В исходном состоянии и после термообработки при низких температурах пленки легко отслаивались и отделялись от подложки в процессе приготовления образцов.

Образованию фазы  $\gamma\text{-Fe}$  с параметром решетки ГЦК-фазы ( $a = 3.645 \text{ \AA}$ ), намного превышающим параметр ОЦК-фазы ( $a = 2.866 \text{ \AA}$ ), очевидно способствует фактор соответствия межплоскостных расстояний в кристаллических решетках  $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Fe}$ . Нельзя также не принять во внимание тот факт, что процессы образования  $\gamma\text{-Fe}$  могут стимулировать растягивающие напряжения, достигающие значения 1500 МПа, возникающие в пленке после отжига при  $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$  из-за разницы коэффициентов температурного расширения пленки и подложки. В [1] показано, что в исходном состоянии в пленке присутствуют значительные сжимающие макронапряжения, которые меняют свой знак на противоположный при  $T = 475^\circ\text{C}$ . Причем в более тонкой пленке эти напряжения достигают максимальных значений при меньшей температуре отжига. Следовательно, присутствие относительно больших кристаллитов фазы  $\gamma\text{-Fe}$  с большим параметром решетки в приграничной области, обнаруженных методом электронной микроскопии, вполне оправдано. Таким образом, область, сформировавшаяся около межфазной границы пленка–подложка, представлена следующими слоями. Со стороны пленки – слой с фазовым составом  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\gamma\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_x\text{N}$ , затем слой, где преобладают наноразмерные зерна  $\gamma\text{-Fe}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_x\text{N}$ , непосредственно примыкающий к существовавшей до отжига межфазной границе. Со стороны подложки – слой толщиной  $\sim 1 \text{ нм}$ , примыкающий к межфазной границе, состоящий, по-видимому, из кластерных фаз, образующихся в системе  $\text{Zr}\text{--}\text{N}\text{--}\text{O}$  [14], а также слой толщиной около



20 нм, содержащий Si, N, O и не имеющий явно выраженной кристаллической структуры.

Структура исследованных пленок представлена наноразмерными зернами образующихся кристаллических фаз, имеющих тенденцию к расположению в направлении роста пленки. С увеличением толщины пленки и повышением температуры отжига количество столбчатых скоплений кристаллитов и их протяженность увеличиваются. Средний размер зерен в пленках очень мал и меняется в пределах 3–5 нм (рис. 8), при этом в температурном интервале  $T = 200\text{--}650^\circ\text{C}$  размер зерна изменяется незначительно.

Наблюдаются различия в динамике роста кристаллитов в пленках различной толщины. Снижение среднего размера зерна при увеличении температуры отжига в пленке толщиной 0.7 мкм (рис. 8) происходит из-за зарождения новых кристаллитов, в том числе кристаллитов фазы ZrN. В пленке толщиной 1.8 мкм уже в исходном состоянии сформировалась практически полностью двухфазная кристаллическая структура (ОЦК твердый раствор  $\alpha\text{-(Fe-ZrN)}$  и ГЦК ZrN). С повышением температуры отжига происходит незначительный рост зерна наряду с изменением химического состава фаз. При этом для всех состояний (исходное, отожженное при разных температурах) размер кристаллитов в пленках толщиной 1.8 мкм в 1.5 раза больше, чем в пленках толщиной 0.7 мкм (рис. 8а). Формирующаяся нанокристаллическая структура характеризуется разноразмерностью, которая с повышением температуры отжига усиливается и проявляется в большей степени в пленках толщиной 1.8 мкм (рис. 8б). Разноразмерность структуры пленок и преимущественная ориентация столбчатых скоплений кристаллов вдоль направления роста пленки, по-видимому, вызвана, с одной стороны, наличием градиента температуры при напылении, с другой стороны, обусловлено начальными условиями формирования пленки на подложке [6, 15].

Наблюдаемые в исследованных пленках эффекты значительного увеличения растворимости Zr и N в  $\alpha\text{-Fe}$ , уменьшения величины параметра кристаллической ОЦК-решетки  $\alpha\text{-Fe}$  связаны с нанокристаллическим состоянием материала, в котором основную роль в формировании свойств и структуры играют зернограничные области. В [15, 16] описывается физическая природа эффекта образования твердых растворов в нанокристаллических сплавах, компоненты которых в случае микрокристаллической структуры имеют очень незначительную взаимную растворимость или она вообще отсутствует. Это явление объясняется образованием на границах зерен, различающихся по химическому составу электростатически заряженных областей. Поскольку электронное строение этих областей отличается от электронного строения электрически нейтрального металла, в

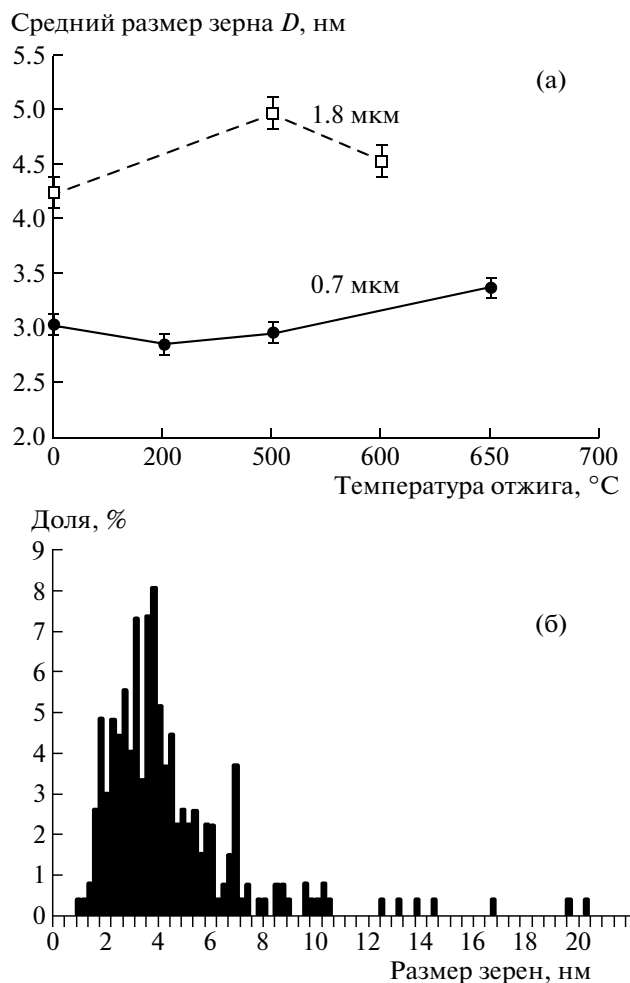


Рис. 8. Зависимость среднего размера зерна  $D$  от температуры отжига  $T$  для пленок разной толщины (а); гистограмма распределения зерен по размерам для пленки толщиной 1.8 мкм после отжига при  $T = 600^\circ\text{C}$  (б).

этих областях может реализоваться взаимная растворимость элементов сплава. При условии, когда размер зерна составляет несколько нанометров, эти зернограничные области могут составлять 50% и более от общего объема материала, а их свойства будут определять свойства всего материала. Эффект уменьшения по сравнению с микрокристаллическим состоянием параметра кристаллической решетки металлов с нанокристаллической структурой в [16] объясняется на основе тех же физических представлений. Вместе с тем для исследованных в настоящей работе нанокристаллических пленок Fe–ZrN, полученных магнетронным напылением, можно полагать, что меньшая, чем в микрокристаллическом состоянии, величина параметра кристаллической решетки  $\alpha\text{-Fe}$  может быть объяснена также следующим. При конденсации пленки на подложке возможна ионизация атомов Fe до состояния  $\text{Fe}^{+3}$  вместо состояния  $\text{Fe}^{+2}$ , характерного для объем-

ного микрокристаллического Fe. Кроме того, как было показано рентгеновскими исследованиями этих пленок, при напылении в пленках формируются большие сжимающие макронапряжения (1500 МПа) и возникают большие микродеформации кристаллической решетки (вплоть до 2.5%) [1]. Эти факторы также могут приводить к уменьшению параметра решетки.

Образование немагнитных фаз ( $ZrO_2$ ,  $Fe_xN$ ,  $ZrN$ ,  $\gamma$ -Fe) в процессе термообработки, с одной стороны, приводит к снижению магнитомягких свойств пленок, с другой стороны, указанные наночастицы (оксиды и нитриды) улучшают механические характеристики пленки, приводя к повышению ее прочности и износостойкости, что очень важно при использовании этих пленок, например, для головок магнитной записи.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен электронно-микроскопический анализ структурообразования пленок  $Fe_{80-78}Zr_{10}N_{10-12}$  толщиной 0.7 и 1.8 мкм, полученных реактивным магнетронным напылением, и его эволюции после отжига при  $T = 200, 500, 600$  и  $650^\circ C$  с выдержкой 1 ч. Фазовый состав пленок после напыления представлен пересыщенным твердым раствором Zr и N в  $\alpha$ -Fe с ОЦК-решеткой и в пленках толщиной 1.8 мкм, нитридом ZrN с ГЦК-решеткой, а в пленках толщиной 0.7 мкм – кластерная фаза состава ZrN. При этом в пленке толщиной 0.7 мкм концентрация Zr и N в твердом растворе выше.

Установлено, что при отжиге с повышением температуры уменьшается степень пересыщения твердого раствора, при этом цирконий образует соединение ZrN ( $200, 500^\circ C$ ), а азот –  $Fe_xN$  ( $600, 650^\circ C$ ) и диффундирует в подложку. Таким образом, снижение концентрации азота в пленке при высоких температурах связано с взаимодействием с подложкой и образованием при этом диффузионного слоя с повышенной концентрацией этого элемента.

Выявлено, что в пленках, отожженных при  $600^\circ C$ , вследствие встречной диффузии азота из пленки в подложку и кислорода из подложки в пленку на границе пленка–подложка образуется область, состоящая из нескольких диффузионных слоев различного фазового состава, формирование которых возможно в системе Fe–Zr–N–Si–O. В приграничной области пленки толщиной 1.8 мкм обнаружены фазы  $\alpha$ -Fe, ZrN,  $ZrO_2$ ,  $\gamma$ -Fe и  $Fe_xN$ .

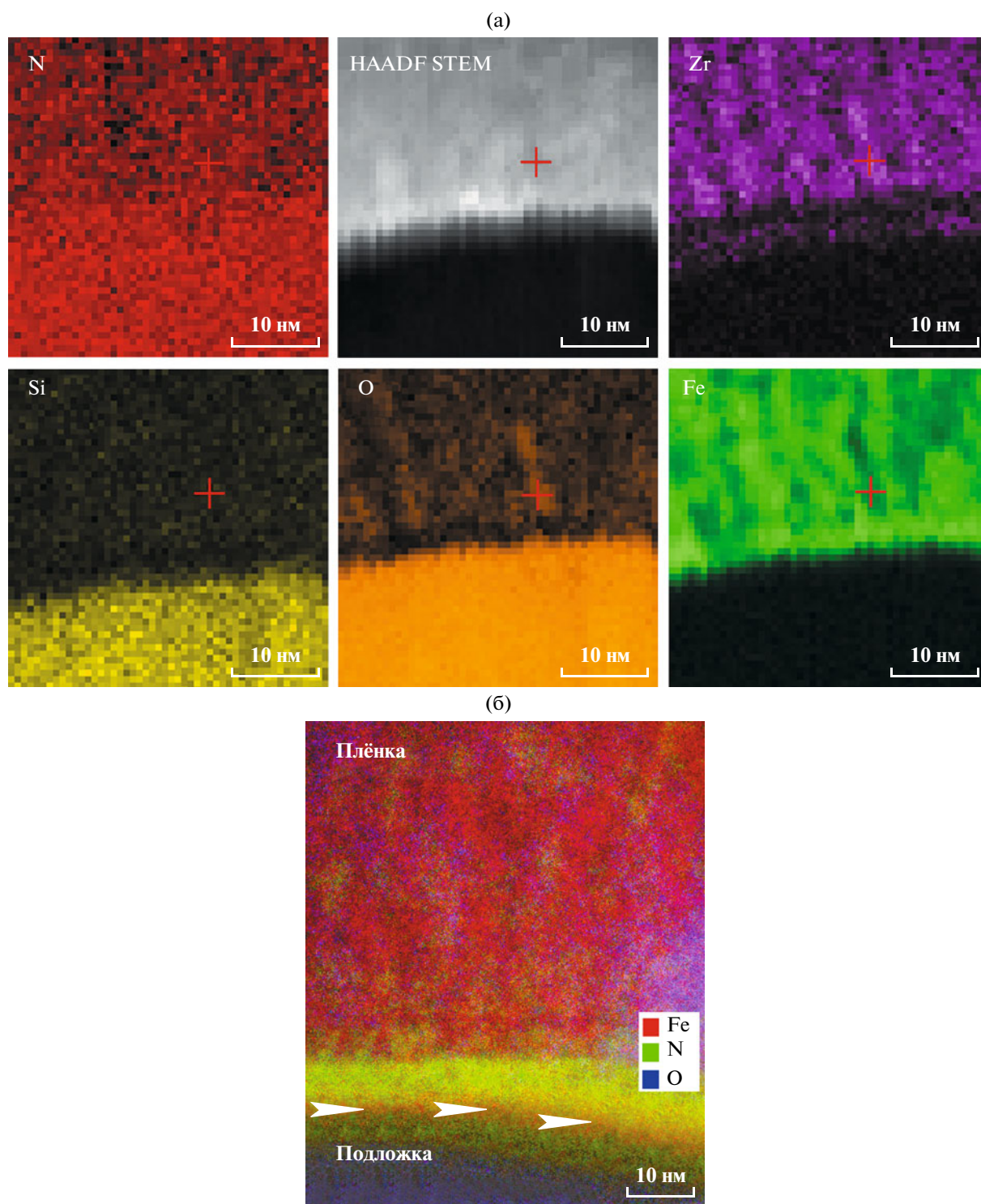
Показано, что структура исследованных пленок представлена наноразмерными зернами со средним размером 3–5 нм, часть которых образует столбчатые скопления, формирующиеся в направлении роста пленки, и характеризуется разноразмерностью. Средний размер зерна, степень разноразмерности и количество столбчатых скоплений больше в пленках толщиной 1.8 мкм. Полу-

ченные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемые различия структуры и фазового состава пленок 0.7 и 1.8 мкм в исходном состоянии и после отжига в основном обусловлены существованием и разницей температурного градиента, возникающего в процессе напыления и обеспечивающего условия для более полного протекания диффузионных процессов в более толстых пленках.

Работа частично выполнена на оборудовании ЦКП “Структурная диагностика материалов” ИК РАН в рамках ФКП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шефтель Е.Н., Банных О.А. // Сб. тр. конф. “Неделя металлов в Москве”. М., 2010. С. 129.
2. Шефтель Е.Н., Шалыгина Е.Е., Усманова Г.Ш. и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 20. С. 64.
3. Шефтель Е.Н., Утицких С.И., Иванов А.Н. и др. // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 5. С. 1.
4. Musil J. // Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering. Nanostructured coatings / Eds. Covaleiro A., De Hosson J.Th.M. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2006. P. 407.
5. Shaginyan L.R., Kim Youn J., Han Jeon G. et al. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 202. P. 486.
6. Li J.J., Hu L.F., Li F.Z. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010 V. 204. P. 3838.
7. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Шефтель Е.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2010. № 9. С. 29.
8. Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Sheftel E.N. et al. // Abstracts of Microscopy Conference, Austria, Graz, 30Aug. 2009. V. 3. P. 457.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. С. 513, 589; 1999. Т. 3. С. 483.
10. Абросимова Г.Е., Арошин А.С. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 10. С. 1769.
11. Шефтель Е.Н., Блинова Е.Н., Усманова Г.Ш. и др. // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 91. № 5. С. 482.
12. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. // Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. М.: Энергоатомиздат, 2011. С. 174.
13. Григорович В.К., Шефтель Е.Н. // Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. М.: Наука, 1980. С. 303.
14. Phase Equilibria Diagrams, National Institute of Standards and Technology (NIST), American Ceramic Society (ACerS).
15. Leite D.M.G., Li T., Devillers T. et al. // J. Cryst. Growth. 2011 V. 327. P. 209.
16. Gleiter H. // Scr. Mater. 2001. V. 44. P. 1161.
17. Gleiter H., Fichtner M. // Scr. Mater. 2002. V. 46. P. 497.



**Рис. 6.** Распределение химических элементов в приграничной области пленка–подложка: ЭДА-карты и ПРЭМ (HAADF STEM)-изображение (а) и СХПЭЭ-карты (б).