

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

Кафедра магнетизма

**Магнитные свойства нанокристаллических пленок
на основе железа**

Дипломная работа

Студентки 619 группы

Титовой Александры Олеговны

Научный руководитель:

Ассистент

Семисалова Анна Сергеевна

Зав. кафедрой магнетизма:

Профессор

Перов Николай Сергеевич

Москва 2015г.

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Магнитномягкие нанокристаллические пленки и их свойства	4
1.1. Структура магнитномягких нанокристаллических пленок	4
1.2. Природа магнитномягких свойств нанокристаллических ферромагнетиков. Модель случайной магнитной анизотропии	5
1.3. Определение параметров магнитной микроструктуры методом корреляционной магнитометрии	7
1.4. Методы получения тонких пленок.....	10
Глава 2. Исследуемые образцы и их описание.....	16
2.1. Нанокристаллические пленки Fe-ZrN.....	16
2.2. Нанокристаллические пленки Fe-TiB ₂	19
2.3. Нанокристаллические пленки Fe-Zr и Fe-N	21
Глава 3. Методика исследования.....	24
3.1. Методика измерений структурных характеристик.....	24
3.2. Методика измерений магнитных характеристик.....	24
Глава 4. Описание полученных результатов и их обсуждение.....	26
4.1. Результаты исследования образцов нанокристаллических пленок Fe-ZrN	26
4.2. Результаты исследования образцов нанокристаллических пленок Fe-TiB ₂	35
4.3. Результаты исследования образцов нанокристаллических пленок Fe-Zr и Fe-N	40
4.4. Применимость модели случайной магнитной анизотропии к исследованным нанокристаллическим пленкам на основе железа.....	44
Глава 5. Основные результаты:.....	45
Заключение	47

Введение

В настоящее время уделяется большое внимание разработке новых перспективных для практических применений магнитномягких материалов. При этом из-за миниатюризации электронных магнитных устройств современной микроэлектроники наибольшее внимание уделяется тонкопленочным однослойным и многослойным материалам.

В этой связи особый интерес представляет класс нанокристаллических пленок магнитномягких сплавов, принадлежащих по химическому составу к квазибинарным системам Fe-MeX, где Me – титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал; X - углерод, азот, бор или кислород. В пленках этих сплавов, полученных с использованием планарных технологий, например, магнетронным напылением, оказалось возможным сочетание таких свойств как высокая индукция насыщения (вплоть до 1700 Гс), высокая проницаемость при высоких частотах, низкая коэрцитивная сила (< 10 Э), термическая стабильность (вплоть до 600°C), повышенная износостойкость.

Одним из самых популярных и подробно исследуемых сплавов, принадлежащих по химическому составу к квазибинарным системам, является Fe-ZrN. Пленки такого сплава обладают хорошими магнитномягкими свойствами [1],[2], которые описываются моделью случайной магнитной анизотропии, предложенной Херцером [3]. В настоящей работе подтверждается применимость данной модели к пленкам Fe-ZrN, а также впервые проверяется возможность описания магнитномягких свойств нанокристаллических пленок Fe-TiB₂ с помощью модели Херцера. Также рассматривается влияние лишь одного легирующего элемента – только циркония, либо только азота, на магнитномягкие свойства нанокристаллических пленок. С этой целью изучаются пленки Fe-Zr и Fe-N, для которых тоже проверялась возможность использования модели случайной магнитной анизотропии.

Цель текущей работы – экспериментальное исследование влияния химического и фазового состава, а также параметров структуры (размеров кристаллита, размеров стохастического домена, величины эффективной магнитной анизотропии) на магнитные свойства нанокристаллических пленок Fe-ZrN, Fe-TiB₂, Fe-Zr и Fe-N.

Глава 1. Магнитномягкие нанокристаллические пленки и их свойства

1.1. Структура магнитномягких нанокристаллических пленок

Магнитномягкие материалы широко используются в устройствах современной микроэлектроники. Основные тенденции развития таких устройств - миниатюризация, высокая чувствительность к слабым магнитным полям, быстроедействие. Это определяет основные требования к применяемым в них материалам: получение в виде пленок, характеризующихся высокой магнитной индукцией в диапазоне рабочих магнитных полей, высокой начальной магнитной проницаемостью (и обратной ей низкой коэрцитивной силой), высоким электрическим сопротивлением, термической стабильностью структуры и свойств и др. Миниатюризация устройств и связанное с этим сокращение размеров элементов, выполненных из магнитномягкого материала, приводит к уменьшению проводимого магнитного потока. В связи с этим требуется магнитномягкий материал с высокой индукцией насыщения B_s . Обеспечить высокую индукцию насыщения при работе со слабыми магнитными полями может материал с высокой начальной проницаемостью μ_0 (низкой коэрцитивной силой H_C). Высокое электрическое сопротивление способствует снижению энергетических потерь, связанных с возникновением вихревых токов при работе материала в высокочастотных полях. Термическая стабильность материала пленок необходима, чтобы сохранить требуемый уровень свойств в условиях изготовления и эксплуатации устройств микроэлектроники. Обеспечивать комплекс таких свойств могут пленки с нанокompозитной структурой, принадлежащие по химическому составу к квазибинарным химическим системам $Fe-MeX$, где $Me - Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$; $X - B, C, N, O$ [1,2].

Структура таких пленок, представленная ферромагнитной фазой на основе $\alpha-Fe$, дисперсно-упрочненной немагнитной термодинамически стабильной твердой фазой внедрения MeX (карбид, нитрид, оксид или борид), формируется, в частности, в процессе магнетронного напыления и последующего отжига (Рис 1).

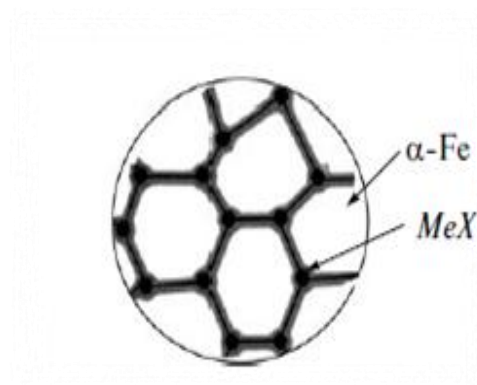


Рис. 1. Структура магнитномягкой нанокристаллической тонкой плёнки $Fe-MeX$ [4].

Выбор железа в качестве основы для изготовления пленок обусловлен тем, что среди ферромагнитных 3d-переходных металлов (Fe, Co, Ni) железо имеет максимальный магнитный момент ($2,22 \mu_B$) и максимальное значение индукции насыщения $B_s = 2,148$ Тл. Твердая фаза MeX обеспечивает высокое электрическое сопротивление и термическую стабильность материала вследствие эффекта дисперсионного упрочнения.

1.2. Природа магнитномягких свойств нанокристаллических ферромагнетиков.

Модель случайной магнитной анизотропии

В работах [5-7] экспериментально показано, что хорошие магнитномягкие свойства (высокие значения μ_0 и низкие H_C) достигаются в ферромагнетиках со смешанной (нанокристаллическая и аморфная) структурой. Для того чтобы описать физическую природу этого эффекта, рассмотрим некоторые положения теории ферромагнетизма [8,9]. Ферромагнетизм возникает в результате обменного взаимодействия, приводящего к параллельной ориентации спиновых моментов. Энергия обменного взаимодействия $A \approx 2k_B\theta_C/z$ (k_B – постоянная Больцмана; θ_C – температура Кюри; z – координационное число). В отсутствие внешнего магнитного поля и внутренних напряжений в ферромагнетике вектор намагниченности M_s направлен вдоль оси легкого намагничивания в кристалле, что соответствует минимуму энергии. При намагничивании ферромагнетика не только проявляется анизотропия вследствие наличия в кристалле осей легкого и трудного намагничивания, но и определенным образом в зависимости от кристаллографического направления меняются линейные размеры ферромагнетика (явление магнитострикции). В результате направление намагниченности, соответствующее минимальной энергии, изменяется и появляется дополнительная энергия магнитной анизотропии, так называемая *эффективная энергия магнитной анизотропии* $K_{эфф}$, складывающаяся из *энергии кристаллической анизотропии* K_1 и *наведенной магнитоупругой энергии* $\lambda_s\sigma$, где λ_s – магнитострикция насыщения; σ – внутреннее напряжение. Поскольку $K_{эфф} = \alpha K_1 + \beta \lambda_s\sigma$ (α и β – числовые коэффициенты порядка единицы), а $H_C \approx K_{эфф}/M_s$, минимальное значение H_C достигается при условии $K_{эфф} \rightarrow 0$. Оказалось, что в нанокристаллических пленках $K_{эфф}$ зависит от размера ферромагнитного зерна.

В работе [3] впервые представлена экспериментально установленная зависимость величины коэрцитивной силы H_C от размера кристаллита $2R_C$ в ферромагнетиках. Эта зависимость приведена на **Рис.2**.

Видно, что в изотропных нанокристаллических ферромагнетиках (НКФ) с размерами кристаллита $2R_C < 2R_C^*$ ($2R_C^*$ - критический размер) в области $2R_C < 100$ нм наблюдается зависимость $H_C \sim 2R_C^6$. При $2R_C > 2R_C^*$ наблюдается экспериментальные зависимости $H_C \sim 1/2R_C$.

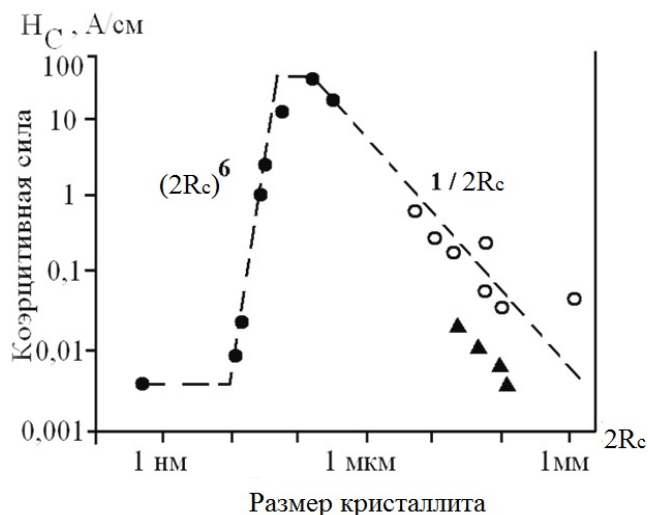


Рис.2. Зависимость величины коэрцитивной силы H_C от размера зерна $2R_C$ в ферромагнетиках [3].

● - Fe-Cu-Nb-Si-B; ○ - Fe-6,5 %Si и 50Ni-Fe; ▲ - пермаллой

Эффект резкого снижения коэрцитивной силы с уменьшением величины наноразмерного зерна ($H_C \sim (2R_C)^6$) объясняется на основе модели случайной анизотропии [3]. В модели принимается, что оси локальной анизотропии в отдельных наноразмерных кристаллитах ориентированы случайным образом, а ферромагнитное состояние материала является неустойчивым по отношению к действию возникающей сколько угодно слабой случайной анизотропии. При этом, если в обменное взаимодействие вовлечен ансамбль из N кристаллитов, то силы обменного взаимодействия, действующие на расстояниях $L_{обм}$, больше сил кристаллической анизотропии K_I , действие которых ограничено объемом кристаллита, что приводит к усреднению последней. В результате усредненная локальная анизотропия $\langle K \rangle_L$ оказывается меньше K_I и степень уменьшения тем значительнее, чем больше число кристаллитов N вовлечено в обменное взаимодействие: $\langle K \rangle_L = K_I/N^{1/2}$.

В научной литературе о магнетизме нанокристаллических ферромагнетиков области, занятые ансамблем из N кристаллитов, называют *областями магнитной ориентационной корреляции* или *стохастическими доменами* с размером $2R_L = L_{обм}$. Зерно называют *областью структурной корреляции* размером $2R_C$. Таким образом, структуру

нанокристаллических ферромагнетиков можно представить как ансамбль стохастических доменов, где $2R_L \gg 2R_C$ (Рис.3).

При этом согласно модели случайной магнитной анизотропии наилучшие магнитномягкие свойства реализуются при наибольшей величине $2R_L$ и, как следствие, наименьшей величине $\langle K \rangle_L$. Значение эффективной энергии магнитной анизотропии $\langle K \rangle_L$ пропорционально полю анизотропии в стохастическом домене $\langle H_a \rangle$, так же как и локальная энергия магнитной анизотропии K_l пропорциональна полю анизотропии в отдельном кристаллите H_a .

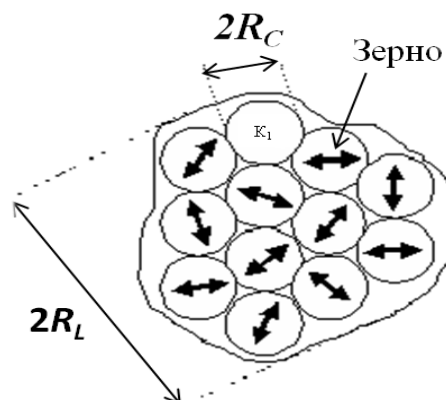


Рис.3. Модель случайной магнитной анизотропии для аморфных и нанокристаллических магнитномягких сплавов [4].

Стохастический домен, являясь элементом магнитной микроструктуры, обеспечивает связь между микроскопическими параметрами нанокристаллического ферромагнетика (энергия обменного взаимодействия A , эффективная магнитная анизотропия в стохастическом домене $\langle K \rangle_L$, размер элемента магнитной микроструктуры в объеме кристаллита $2R_C$, локальная эффективная анизотропия в зерне K , поле локальной анизотропии H_a) и его макроскопическими магнитными свойствами (намагниченность насыщения M_s , коэрцитивная сила H_C) [10].

1.3. Определение параметров магнитной микроструктуры методом корреляционной магнитометрии

Для оценивания неоднородности распределения намагниченности в наноматериалах используются микроскопические методики: лоренцева [11, 12], керровская [13] и магнитная силовая микроскопия [14, 15]. Вышеперечисленные оптические методики регистрируют магнитную структуру только на поверхности. В настоящее время для изучения неоднородной магнитной структуры и определения микроскопических магнитных параметров по всему объему образца используются два метода: малоугловое рассеяние нейтронов [16] (SANS – Small Angle Neutron Scattering) и корреляционная магнитометрия [17]. Эти методики позволяют исследовать микроструктуру и магнитные неоднородности на масштабах вплоть до сотен нанометров.

Согласно модели случайной магнитной анизотропии магнитная микроструктура определяется магнитной корреляционной функцией $K_m(\vec{r})$, которая может быть выражена через корреляционную функцию ориентации осей локальной анизотропии в каждом кристаллите $K(\vec{r})$ [18]. Обычно корреляционная функция намагниченности $K_m(\vec{r})$ является монотонно убывающей функцией и зависит от двух параметров: дисперсии намагниченности $K_m(0)$ и корреляционного радиуса намагниченности R_m . Они, в свою очередь, зависят как от размера кристаллита, так и от величины приложенного магнитного поля. Общий вид зависимостей $R_m(R_c)$ и $R_m(H)$ представлен на **рис.4**, а график функции $K_m(0) = f(R_c, H)$ изображен на **рис.5**.

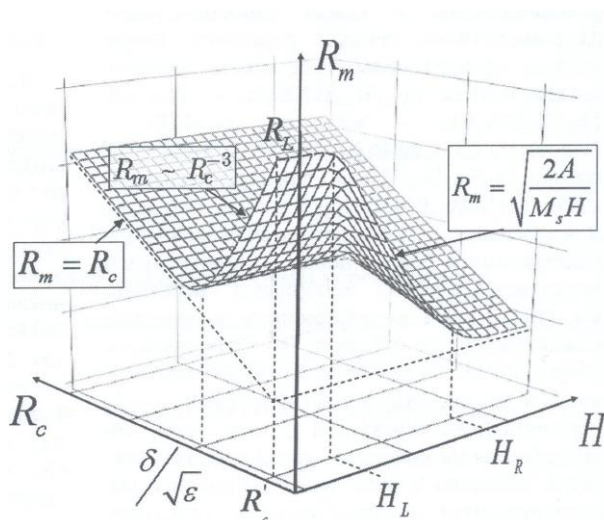


Рис.4. Зависимость корреляционного радиуса намагниченности R_m от корреляционного радиуса локальной магнитной анизотропии R_c (размера кристаллита) и внешнего магнитного поля в логарифмических осях [16].

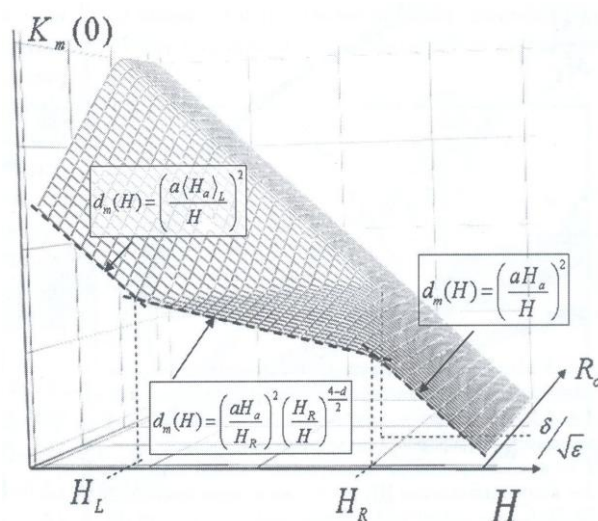


Рис.5. Зависимость дисперсии намагниченности $K_m(0) = d_m(H)$ от корреляционного радиуса локальной магнитной анизотропии R_c (размера кристаллита) и внешнего магнитного поля в логарифмических осях [18].

На **рис. 4** характерной точкой является $R_m = R_L$, где R_L – корреляционный радиус намагниченности в размагниченном состоянии. При больших размерах кристаллитов ($R_c > \delta = \sqrt{A/K}$) все корреляционные длины тождественно равны ($R_c = R_L = R_m$). При малых размерах кристаллитов: $R_L \sim \delta(\delta/R_c)^{d/(4-d)}$, где $\delta = \sqrt{A/K}$ – характерный масштаб

обменных корреляций, d – пространственная размерность упаковки зерен, A – константа обменного взаимодействия, K – константа магнитной кристаллической анизотропии. В случае трехмерной упаковки обменно-связанных зерен ($d = 3$) связь между корреляционными длинами: $R_L \sim R_C^{-3}$. Из **рис.4** видно, что с уменьшением поля R_m увеличивается. Изменение функции $R_m(H)$ сопровождается изменениями дисперсии намагниченности $K_m(0) = d_m(H)$, которые можно установить экспериментально.

Методика корреляционной магнитометрии состоит в тщательном измерении кривой намагничивания нанокристаллического или аморфного ферромагнетика, а именно участка кривой приближения намагниченности к насыщению. Экспериментально определив намагниченность насыщения, а затем, используя выражение $M(H) = M_S(1 - K_m(0)) = M_S(1 - d_m(H))$, можно посчитать такой параметр корреляционной функции, как дисперсия намагниченности $d_m(H) = 1 - M(H)/M_S$ [19]. Полученная зависимость $d_m(H)$ может быть описана теоретическими выражениями, полученными в рамках модели случайной магнитной анизотропии. Зная характер этой зависимости, можно определить характерные поля, связанные с полем магнитной анизотропии кристаллита H_a , полем анизотропии стохастического магнитного домена $\langle H_a \rangle$ и полем обменных корреляций H_R .

Далее рассмотрим физический смысл предлагаемых к регистрации параметров, а также способы расчета величин указанных полей. Если кристаллиты в нанокристаллическом ферромагнетике не связаны обменным взаимодействием или их средний размер больше длины обменных корреляций ($R_C \gg \delta = \sqrt{A/K}$), то, как указывалось выше, выполняется тождество $R_C = R_L = R_m$ (**рис.1**) и от величины приложенного магнитного поля зависит только дисперсия $K_m(0) = f(H)$ (**рис.2**). При малых полях указанная зависимость удовлетворяет закону Акулова: $K_m(0) \sim H^2$. Если зерна связаны обменным взаимодействием, и выполняется неравенство $R_C < \delta = \sqrt{A/K}$, то от поля зависят как дисперсия $K_m(0)$, так и магнитный корреляционный радиус $R_m(H)$. Из **рис.4** и **рис.5** видно, что возникают два характерных поля, в окрестности которых происходят изменения характера полевой зависимости $K_m(0)$ и $R_m(H)$: $H_L = 2A/MR_L^2$ и

$H_R = 2A / MR_C^2$. Изменение поведения кривых $K_m(0)$ и $R_m(H)$ связано с возникновением и распространением в спиновой системе обменно-коррелированных отклонений намагниченности (эти отклонения впервые были зарегистрированы в магнитных пленках, где они именовались, как «рябь намагниченности»). Оказалось, что в обменно-коррелированных системах со случайной анизотропией длина ряби намагниченности $R_H = (2A / MH)^{1/2}$ ограничена сверху и снизу: $R_C \leq R_H \leq R_L$ [17].

Учитывая образование стохастического домена, в работе [20] зависимость дисперсии намагниченности от поля описывается следующим образом:

$$K_m(0) = d_m(H) = \left(\frac{aH_a}{H} \right)^2 \left(\frac{H_L^{1/2} + H^{1/2}}{H_R^{1/2} + H^{1/2}} \right)^d \equiv a^2 \left(\frac{R_C}{\delta} \right) \frac{(R_H / R_C)^{4-d}}{(1 + R_C / R_H)^d} \left(1 + \frac{R_H}{R_L} \right)^d (1),$$

где d – размерность системы обменно-связанных кристаллитов, $R_H = (2A / MH)^{1/2}$ – длина ряби намагниченности.

Таким образом, изучение зависимости $K_m(0)$ от напряженности магнитного поля позволяет определить ряд характеристик микромагнитной структуры ферромагнетика, а именно относительный размер стохастического домена (ансамбля кристаллитов, связанных обменных взаимодействием), поле магнитной анизотропии отдельного кристаллита H_a и поле магнитной анизотропии всего стохастического домена $\langle H_a \rangle$.

1.4. Методы получения тонких пленок

Одной из основных тенденций в развитии устройств микроэлектроники является их миниатюризация. Поэтому важным требованием к материалам, используемых в этих устройствах, является возможность их получения в виде тонких пленок. Существует множество методов и процессов получения тонких пленок. Классифицировать наиболее часто используемые методики можно следующим образом: основанные на физических эффектах и основанные на химических эффектах. Начнем с описания некоторых химических способов получения тонкопленочных материалов.

Метод *химического осаждения из газовой фазы* основан на эпитаксиальном росте из газовой фазы вещества, полученного в результате химических реакций. Процессы осуществляются в реакторах **рис. 6**; газовая система обеспечивает подачу в реакторную

камеру газовой смеси требуемого состава. Добавляя к газовой смеси соединения легирующих элементов, выращивают различные эпитаксиальные слои. Температура процесса определяется кинетикой химической реакции и обычно находится в пределах 800 – 1300 С [21].

Особенность метода состоит в том, что в реакторе, позволяющем вырастить эпитаксиальную пленку, создается высокотемпературная зона, в которую поступает газовая смесь, содержащая разлагаемое соединение. В этой зоне протекает реакция и происходит выделение и осаждение вещества на подложке, а газообразные продукты реакции уносятся потоком газоносителя [22]. Преимуществами этого метода является возможность наносить поликристаллические слои, а также чистота полученных пленок. К недостаткам относится сложное оборудование, необходимость точного задания скорости газового потока и высокая температура подложки.

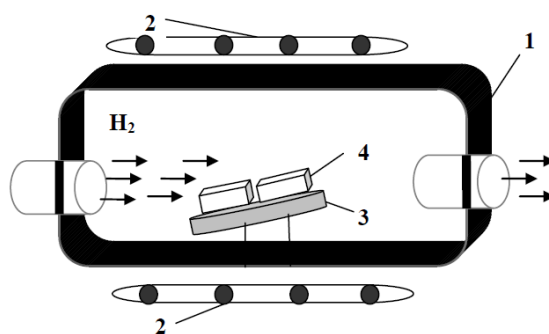


Рис.6. Газофазное осаждение пленок на подложки в потоке H_2 : 1 – горизонтальный химический реактор; 2 – нагреватель камеры; 3 – держатель подложек; 4 – подложки [21].

От описанного выше *плазмо-химическое осаждение из газовой фазы* отличается наличием высокочастотной плазмы в реакторе, которая используется для разложения реакционного газа на несколько активных радикалов. Это позволяет ускорить процесс роста покрытий, проводить осаждение как поликристаллических, так и аморфных пленок при значительно более низких температурах подложки.

Физические методы получения тонких пленок можно разделить на две группы. Первая группа методов основана на *испарении* атомов мишени и дальнейшим их оседании на подложку, а суть второй группы методов заключается в *распылении* атомов (молекул) из мишени ионами рабочего газа.

Сначала обсудим первую группу методов, связанных с испарением атомов мишени. Известным способом получения тонкопленочных материалов является метод *термического испарения в вакууме*.

При пропускании тока через контакты испаритель разогревается и передает свое тепло материалу будущей пленки, в камере создают вакуум, при этом материал будущей пленки разогревается и начинает испаряться (рис.7).

Расстояние от подложки до испарителя выбирают так, чтобы длина свободного пробега испаряемых атомов была на порядок выше, чем расстояние от подложки до испарителя.

Чтобы улучшить адгезию, подложка разогревается нагревательным элементом.

Как только рабочие параметры в камере – температура подложки, давление паров вещества и пр. стабилизируются и примут необходимые значения, заслонка убирается,

и на поверхности подложки происходит интенсивное осаждение плёнки. Главными преимуществами этого метода является его простота, доступность и высокая скорость осаждения, что обусловило его широкое использование в тонкопленочной технологии.

Однако термовакuumное испарение применяется обычно для испарения металлов, достаточно летучих при температурах до 1800 К. Кроме того, пленки, полученные термическим вакуумным напылением, имеют, как правило, неоднородный химический состав (особенно при напылении из сплавов [23]).

Нагрев материала для испарения можно осуществлять также и другими энергетическими воздействиями, например, электрическим током, ВЧ или СВЧ излучением, мощными световыми пучками, в частности, лазерными (лазерная абляция) и др. [21].

Идея метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) схожа с методом термического испарения в вакууме, но в случае МЛЭ тонкие монокристаллические слои формируются за счет реакций между несколькими молекулярными или атомными пучками и нагретой монокристаллической подложкой. Каждый нагреватель содержит тигель, который является источником одного из составных элементов пленки. Температура нагревателей подбирается так, чтобы давление паров испаряемых материалов было достаточным для формирования соответствующих молекулярных пучков. Испаряемое вещество

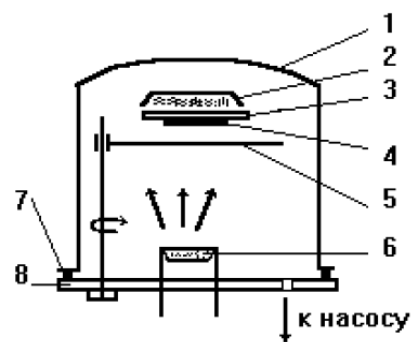


Рис.7. Схема процесса термического испарения в вакууме. 1 - стеклянный колпак; 2 - нагреватель подложки; 3 - подложкодержатель; 4 - подложка; 5 - заслонка; 6 - испаритель вещества; 7 - резиновая прокладка; 8 - опорная плита [22].

Испарение металлов, достаточно летучих при температурах до 1800 К. Кроме того, пленки, полученные термическим вакуумным напылением, имеют, как правило, неоднородный химический состав (особенно при напылении из сплавов [23]).

Нагрев материала для испарения можно осуществлять также и другими энергетическими воздействиями, например, электрическим током, ВЧ или СВЧ излучением, мощными световыми пучками, в частности, лазерными (лазерная абляция) и др. [21].

Идея метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) схожа с методом термического испарения в вакууме, но в случае МЛЭ тонкие монокристаллические слои формируются за счет реакций между несколькими молекулярными или атомными пучками и нагретой монокристаллической подложкой. Каждый нагреватель содержит тигель, который является источником одного из составных элементов пленки. Температура нагревателей подбирается так, чтобы давление паров испаряемых материалов было достаточным для формирования соответствующих молекулярных пучков. Испаряемое вещество

переносится на подложку в условиях сверхвысокого вакуума. Нагреватели располагаются таким образом, чтобы максимумы распределений интенсивности пучков пересекались на подложке. Подбирая температуру нагревателей и подложки, получают пленки со сложным химическим составом [22].

Дополнительное управление процессом наращивания осуществляется с помощью заслонок, которые расположены между нагревателем и подложкой. Использование этих заслонок позволяет резко прерывать или возобновлять попадание любого из молекулярных пучков на подложку. Метод *молекулярно-лучевой эпитаксии* характеризуется высокой точностью задания концентрации легирующих примесей и возможностью анализировать параметры слоев непосредственно в процессе выращивания. Но однозначными недостатками этого метода является низкая скорость осаждения и сложность используемого оборудования.

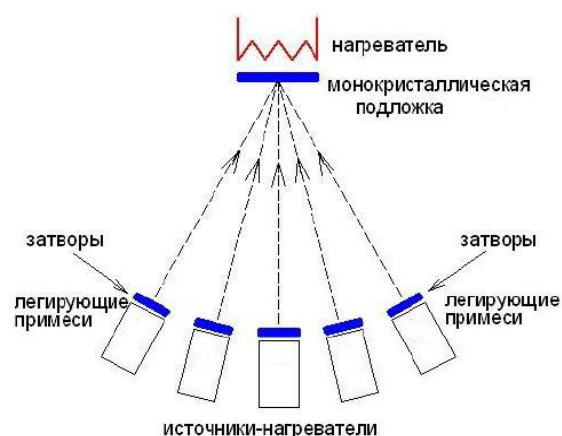


Рис.8 Схема молекулярно-лучевой эпитаксии [22].

Вторую группу физических методов создания пленок, основанных на эффекте распыления, также называют *ионно-плазменными методами получения*. Мишень в этом случае является одним из электродов в камере. Ее бомбардировка осуществляется ионами, образующимися в результате газового разряда. Для распыления мишени используются ионы инертных газов (обычно аргон высокой чистоты). Для производства тонких пленок в настоящее время применяются различные процессы напыления, которые отличаются: характером питающего напряжения (постоянное, переменное, высокочастотное); способом возбуждения и поддержания заряда (автоэлектронная эмиссия, термоэмиссия, магнитное поле, электрическое высокочастотное поле); количеством электродов в газоразрядной лампе (двухэлектродные, трехэлектродные, многоэлектродные системы).

Наиболее простой системой для реализации является установка для *катодного распыления*. Она состоит из газоразрядной камеры (в нее вводится рабочий газ), катода (выполняет функцию распыляемой мишени), анода и закрепленной на аноде подложки.

При подаче большого напряжения в межэлектродном пространстве происходит эмиссия электронов. Электрическое поле между катодом и анодом ускоряет эти электроны. Когда энергия электронов превышает энергию ионизации молекул рабочего газа, в результате столкновения электронов с молекулами газа образуется газоразрядная плазма, состоящая из электронов, ионов и нейтральных молекул рабочего газа. Ионы под действием электрического поля ускоряются и бомбардируют катод-мишень. Если энергия ионов превышает энергию связи атомов мишени, то происходит ее распыление.

Преимуществами *катодного распыления* является возможность использовать в качестве мишени тугоплавкие материалы, а также возможность напылять пленки большой площади. Однако качество получаемых пленок может быть недостаточно высоким из-за возможного смешения материала подложки и напыляемой пленки, кроме того, наличие рабочего газа может влиять на чистоту получаемых пленок.

Метод *катодного распыления* позволяет распылять мишени только из электропроводящих или полупроводниковых материалов. Если мишень выполнена из диэлектрика, то при бомбардировке положительно заряженными ионами на ней очень быстро накопится положительный заряд. Этот заряд создаст электрическое поле, которое будет тормозить бомбардирующие мишень ионы, и распыление мишени очень быстро прекратится. Для распыления диэлектрической мишени необходимо между анодом и катодом-мишенью подавать переменное напряжение частотой порядка 10 МГц. В этом случае мишень поочередно будет обрабатываться потоками электронов и положительно заряженных ионов. На этом основан метод *высокочастотного распыления*.

При *реактивном распылении* в газоразрядную камеру вместе с рабочим газом (обычно аргоном) добавляется небольшое количество реакционного активного газа (азота, кислорода, и др.), в результате этого на подложке образуется пленка из химического соединения, образованного атомами мишени и активного газа.

Стремление увеличить скорость распыления мишеней и снизить давление рабочего газа в камере привело к созданию метода *магнетронного распыления*. Схема установки для напыления пленок с помощью магнетрона на постоянном токе представлена на **рис.9**. Главной особенностью *магнетронного распыления* является наличие двух скрещенных полей (магнитного и электрического). Так же как и в случае *катодного распылителя* из мишени-катода будут испускаться электроны, под действием электрического поля они начнут движение к аноду.

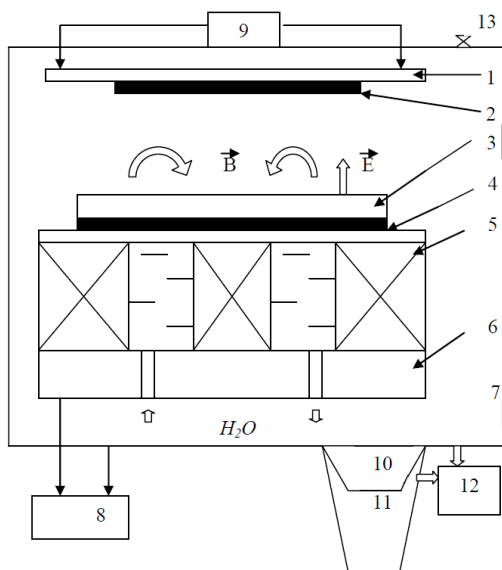


Рис.9. Схематическое изображение установки для напыления пленок с помощью магнетрона на постоянном токе.

1) нагреватель; 2) подложки; 3) мишень; 4) держатель мишени; 5) магниты; 6) магнитопровод; 7) вакуумная камера; 8) блок питания магнетрона; 9) блок питания нагревателя; 10) азотная ловушка; 11) диффузионный насос; 12) форвакуумный насос; 13) натекатель [21].

Действие магнитного поля на движущуюся заряженную частицу приведет к возникновению силы Лоренца, которая направлена перпендикулярно скорости. Воздействие этих двух сил на электроны приведет к тому, что частицы будут двигаться параллельно поверхности мишени по сложной замкнутой циклоидальной траектории. Траектория движения у электронов замкнутая, что увеличивает вероятность столкновения с атомами рабочего газа. В этом случае газоразрядная плазма будет образовываться при более низких давлениях, чем при *катодном распылении*, и это положительно скажется на чистоте пленки [23]. Еще одним важным достоинством этого метода является то, что газообразная плазма локализована вблизи поверхности мишени, а не занимает все межэлектродное пространство, как в методе *катодного распыления*. Именно этот факт дает возможность ионизировать газ близко от мишени, резко увеличить интенсивность бомбардировки мишени, тем самым увеличить скорость ее распыления и скорость роста пленки на подложке. Магнитное поле, действующее на электроны, не позволит им долететь до подложки, не столкнувшись с ионами рабочего газа. Это значит, что подложка будет меньше нагреваться, и при *магнетронном распылении* становится возможным использовать подложки из материалов с малой термостойкостью.

Рассмотрев несколько методов получения тонких пленок, можно сделать вывод, что именно *магнетронное распыление* имеет более широкие возможности применения и является наиболее оптимальным и перспективным. Именно этим методом были получены исследуемые в данной работе тонкие пленки Fe-ZrN, Fe-TiB₂, Fe-Zr и Fe-N.

Глава 2. Исследуемые образцы и их описание

2.1. Нанокристаллические пленки Fe-ZrN

Исследуемые в работе пленки сплава Fe-ZrN были приготовлены методом реактивного магнетронного распыления в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС». Для получения плёнок с различным содержанием Zr были использованы мишени FeZr_x ($X = 2,4; 5,3$ и $13,4$ масс.%), представлявшие собой Fe диск с равномерно распределенными по нему кусочкам Zr (**рис. 10**). В камере магнетрона (при давлении не выше $\sim 10^{-3}$ Па) под действием плазменного факела происходило поверхностное плавление Fe и Zr, образующих сплав в зоне эрозии. Перед каждым распылением мишень с образовавшейся Fe-Zr зоной эрозии перегревалась выше температуры Кюри, что делало возможным процесс распыления. Осаждение велось в газовой атмосфере состава Ar, Ar+5%N₂ и Ar+15%N₂ при общем давлении $p_{\text{Ar+N}_2} = 0,1 - 1$ Па. В качестве подложек использовали пластины из стекла. После напыления плёнки подвергали вакуумному и окислительному отжигу ($p \sim 10^{-4}$ Па) при температурах 300, 400, 500 и 600°C в течение 1 часа для исследования их термической стабильности.

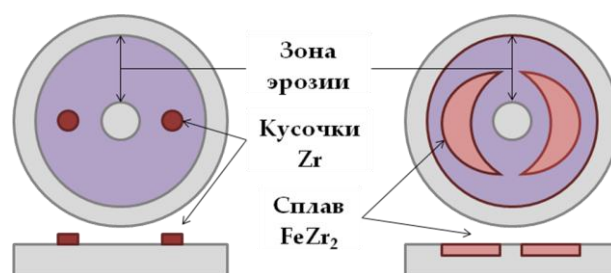


Рис.10. Схема получения мишени Fe-ZrN

Исследование структурных характеристик образцов проведено в Институте Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова РАН. В настоящей работе изучались пленки, отличающиеся, во-первых, содержанием циркония в мишени, а, во-вторых, процентным содержанием азота в атмосфере при их напылении (т.е. разным парциальным давлением азота). Данные по исследуемым пленкам приведены в **Таблице 2.1**.

Наличие кислорода в плёнках, скорее всего, связано с недостаточно высокой степенью откачки вакуумной камеры (остаточное давление $\sim 10^{-3}$ Па), в которой получали плёнки.

Как видно из **Таблицы 2.1**, в пленках, полученных в газовой атмосфере с 5 об.% N₂: $\text{Fe}_{90,4}\text{Zr}_{2,9}\text{N}_{4,7}\text{O}_{2,0}$ (**1**) и $\text{Fe}_{75,8}\text{Zr}_{8,7}\text{N}_{6,8}\text{O}_{8,7}$ (**4**), образуется однофазная нанокристаллическая структура, представленная ферромагнитной фазой $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N})$ – твердый раствор N и Zr в $\alpha\text{-Fe}$ с ОЦК кристаллической решеткой. Об образовании твердого раствора можно судить

по увеличению параметра кристаллической решетки ОЦК фазы (от 2.884 Å до 2.918 Å в зависимости от состава пленки), относительно табличного для α -Fe (2.866 Å).

Таблица 2.1. Структурные характеристики, химический и фазовый состав нанокристаллических пленок Fe-ZrN в исходном состоянии.

Мишень	N ₂ в газовой атм. [%]	Состав пленок, ат. %	Фазовый состав, об. %	Параметр решетки α -Fe, Å	Размер зерна ОЦК- α -Fe, нм
Fe+2,4%Zr	5	Fe _{90,4} Zr _{2,9} N _{4,7} O _{2,0} (1)	α -Fe(Zr,N) - 100	2.904	13.6±0.1
	15	Fe _{86,0} Zr _{4,3} N _{6,7} O _{2,9} (2)	α -Fe(Zr,N) - 58; Fe ₄ N - 42	2.918	2.0±0.1
	15	Fe _{87,3} Zr _{2,4} N _{7,4} O _{2,9} (3)	α -Fe(Zr,N) - 31; Fe ₄ N - 64; Fe ₃ N - 5	2.886	4.5±0.1
Fe+5,3%Zr	5	Fe _{75,8} Zr _{8,7} N _{6,8} O _{8,7} (4)	α -Fe(Zr,N) - 100	2.900	3.5±0.1
	15	Fe _{82,5} Zr _{3,1} N _{6,4} O _{8,0} (5)	α -Fe(Zr,N) - 58; Fe ₄ N - 42	2.884	7.5±±0.1
Fe+13,4%Zr	0	Fe _{61,9} Zr _{32,9} N _{0,9} O _{4,3} (6)	аморфный (FeZr ₂) - 100	-	-
	0	Fe _{81,1} Zr _{3,2} N _{2,1} O _{13,6} (7)	α -Fe - 65; ZrO ₂ - 35	2.868	28.4±0.5
	15	Fe _{43,3} Zr _{34,8} N _{12,4} O _{9,5} (8)	ZrN - 100	-	-

В пленках, полученных в газовой атмосфере с 15 об.% N₂: Fe_{86,0}Zr_{4,3}N_{6,7}O_{2,9} (2), Fe_{87,3}Zr_{2,4}N_{7,4}O_{2,9} (3), Fe_{82,5}Zr_{3,1}N_{6,4}O_{8,0} (5), формируется двухфазная или трехфазная структура, представленная ОЦК фазой α -Fe и нитридами Fe₄N и Fe₃N в ГЦК и ГПУ модификации, соответственно.

Аморфная (рентгеноаморфная) и аморфно-нанокристаллическая структура, в которой, помимо аморфной, образуется нанокристаллическая фаза-нитрид ZrN в ГЦК модификации, формируется в пленках Fe_{61,9}Zr_{32,9}N_{0,9}O_{4,3} (6) и Fe_{43,3}Zr_{34,8}N_{12,4}O_{9,5} (8), соответственно. Уменьшение размера кристаллитов ОЦК фазы на основе α -Fe с увеличением содержания циркония и азота в пленке, а значит и в твердом растворе, вероятнее всего, связано с твердорастворным и дисперсным упрочнением ОЦК фазы нитридами Fe₄N и Fe₃N.

В плёнках $\text{Fe}_{81.1}\text{Zr}_{3.2}\text{N}_{2.1}\text{O}_{13.6}$ (7), полученных в газовой атмосфере Ar без N, формируется двухфазная нанокристаллическая структура - слабо легированный твердый раствор на основе $\alpha\text{-Fe}$ (величина периода ОЦК кристаллической решетки 2.868 Å) и ГЦК оксидная фаза ZrO_2 . Большой размер кристаллитов (~30 нм) ОЦК фазы в двухфазных ($\alpha\text{-Fe} + \text{ZrO}_2$) пленках свидетельствует об отсутствии в них эффекта твердорастворного и дисперсного упрочнения фазой ZrO_2 .

Полученные пленки были подвергнуты вакуумному и окислительному отжигу при различных температурах в течение часа для исследования их термической стабильности и оценки влияния отжига на свойства пленок. Выяснилось, что при отжиге нанокристаллических пленок серий (1)-(5), фазовый состав, сформировавшийся в исходном состоянии, не изменяется, но наблюдается тенденция к обеднению ОЦК твердого раствора цирконием и азотом (так как уменьшается период кристаллической решетки ОЦК фазы (рис. 11а)), а также тенденция к увеличению объемной доли фаз Fe_4N и Fe_3N с повышением температуры отжига. При этом зерно ОЦК фазы вплоть до 500°C (рис. 11б) не растет, т.е. наблюдается эффект твердорастворного и дисперсного упрочнения. Отжиг при 500°C пленок с аморфной структурой приводит к частичной нанокристаллизации аморфной фазы с образованием, в частности, в пленках $\text{Fe}_{61.9}\text{Zr}_{32.9}\text{N}_{0.9}\text{O}_{4.3}$ (6) нанокристаллической фазы ZrO_2 .

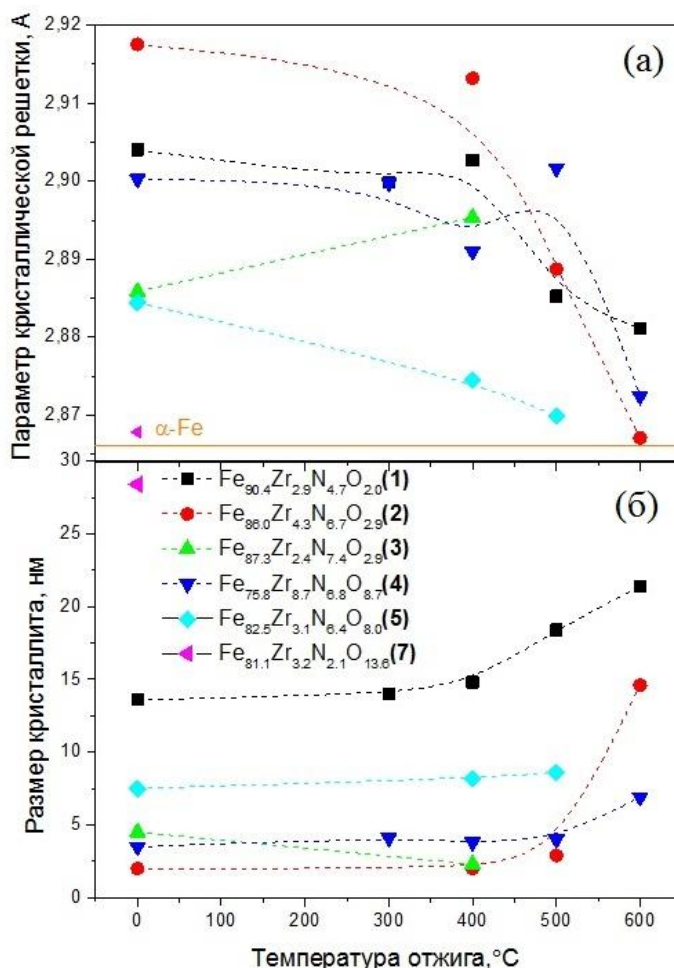


Рис.11. Период кристаллической решётки (а) и размер кристаллита (б) ОЦК фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ в зависимости от температуры отжига плёнок Fe-ZrN.

2.2. Нанокристаллические пленки Fe-TiB₂

Исследуемые пленки толщиной 0,5 – 1 мкм были получены магнетронным распылением в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС». Мишень представляла собой диск Fe, равномерно покрытый сегментами керамики TiB₂ (рис.12). Осаждение велось в атмосфере Ar при общем давлении $p_{Ar} = 0,2 - 0,3$ Па. Для получения различного химического состава площадь сегментов керамики TiB₂ составляла от 2 до 37 % площади диска Fe. Пленки напылялись на подложку из жаропрочного стекла, после чего часть из них была подвержена вакуумному отжигу в течение 1 часа при температурах 200, 300, 400, 500°C.

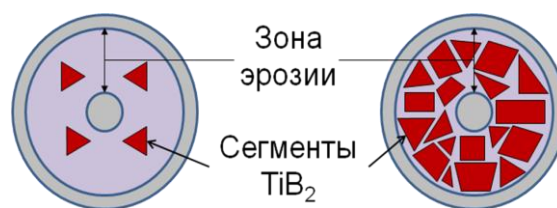


Рис.12. Схема получения мишени Fe-TiB₂

Всего исследовалось 6 различных серий пленок Fe-TiB₂, данные по этим сериям представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2. Структурные характеристики, химический и фазовый состав нанокристаллических пленок Fe-TiB₂ в исходном состоянии.

Мишень	Состав пленок ат. %	Фазовый состав, об. %	Параметр решетки α -Fe, Å	Размер зерна ОЦК- α -Fe, нм
Fe+1.9%TiB ₂	Fe _{97,5} Ti _{0,5} B _{0,5} O _{1,5} (I)	α -Fe(Ti,B) - 100	2,878	24,4±0,5
Fe+5.1%TiB ₂	Fe _{96,2} Ti _{1,0} B _{1,0} O _{1,8} (II)	α -Fe(Ti,B) - 100	2,879	35,5±1,1
Fe+8.3%TiB ₂	Fe _{94,4} Ti _{2,0} B _{1,9} O _{1,7} (III)	α -Fe(Ti,B) - 100	2,884	34,0±1,1
Fe+14%TiB ₂	Fe _{87,1} Ti _{3,7} B _{7,2} O _{2,0} (IV)	α -Fe(Ti,B) - 100	2,889	11,9±0,1
Fe+21%TiB ₂	Fe _{72,4} Ti _{5,4} B _{19,2} O _{3,0} (V)	α -Fe(Ti,B) - 100	2,869	6,5±0,6
Fe+37%TiB ₂	Fe _{54,5} Ti _{14,3} B _{28,9} O _{2,3} (VI)	Рентгеноаморфная фаза α -Fe(Ti,B) - 100	-	-

Исследование структурных свойств пленок дало следующие результаты – выяснилось, что в пленках серий Fe_{97,5}Ti_{0,5}B_{0,5}O_{1,5}(I), Fe_{96,2}Ti_{1,0}B_{1,0}O_{1,8}(II), Fe_{94,4}Ti_{2,0}B_{1,9}O_{1,7}(III),

$\text{Fe}_{87.1}\text{Ti}_{3.7}\text{B}_{7.2}\text{O}_{2.0}$ (IV), $\text{Fe}_{72.4}\text{Ti}_{5.4}\text{B}_{19.2}\text{O}_{3.0}$ (V) формируется нанокристаллическая структура ОЦК твердый раствор Ti и B в α -Fe, параметр кристаллической решетки которого растет относительно табличного для α -Fe (2.866 Å) с увеличением Ti и B в пленке (рис.13). При максимальном содержании титана и бора (в пленках серии $\text{Fe}_{54.5}\text{Ti}_{14.3}\text{B}_{28.9}\text{O}_{2.3}$ (VI)) образуется рентгеноаморфная фаза (т.е. фаза, не идентифицируемая при рентген-анализе).

На рис.14 можно увидеть, что размер зерна, равный 24-35 нм (пленки серий (I)-(III)), резко уменьшается с увеличением концентрации Ti и B до 6,5 нм (плёнки (V)), что связано с твердо-растворным упрочнением железа. Таким образом, по размеру зерна пленки делятся на крупнозернистые ((I)-(III) серии) и мелкозернистые ((IV)-(V) серии).

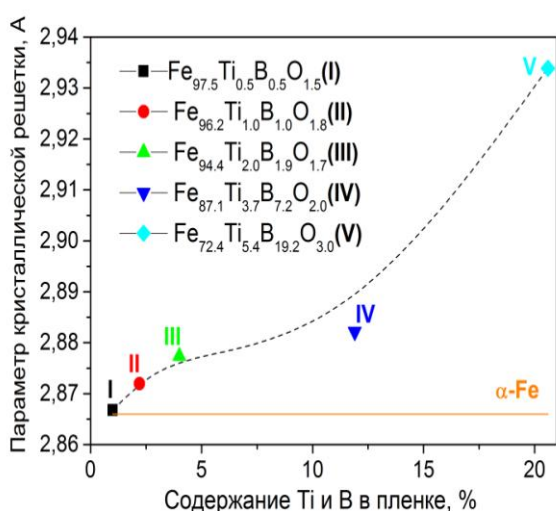


Рис.13. Зависимость параметра кристаллической решетки от содержания легирующих элементов в пленках Fe-TiB₂.

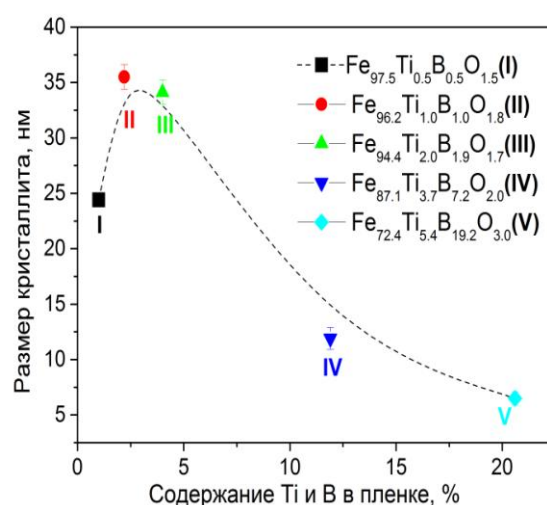


Рис.14. Зависимость размера кристаллита от содержания легирующих элементов в пленках Fe-TiB₂.

По данным изготовителей отжиг пленок приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки ОЦК фазы (т.е происходит обеднение твердого раствора титаном и бором), а также к образованию в пленках $\text{Fe}_{87.1}\text{Ti}_{3.7}\text{B}_{7.2}\text{O}_{2.0}$ (IV) и $\text{Fe}_{72.4}\text{Ti}_{5.4}\text{B}_{19.2}\text{O}_{3.0}$ (V) при 400-500°C дополнительной фазы Fe₃B. Размер зерна с повышением температуры отжига меняется слабо, что является косвенным доказательством эффекта твердо-растворного и дисперсного упрочнения. Пленки $\text{Fe}_{54.5}\text{Ti}_{14.3}\text{B}_{28.9}\text{O}_{2.3}$ (VI) остаются аморфными при всех температурах отжига.

2.3. Нанокристаллические пленки Fe-Zr и Fe-N

Для изучения влияния отдельного легирования цирконием и азотом были исследованы пленки Fe-Zr и Fe-N. Пленки этих составов были получены методом магнетронного распыления в Институте Теоретической и Прикладной Электродинамики РАН. Напыление пленок Fe-Zr проходило в течение 40 минут, осаждение велось в атмосфере Ar при давлении $p_{Ar} = 0,68$ Па. Для получения пленок различного состава были использованы мишени, представлявшие собой Fe диск с равномерно распределенными по нему кусочкам Zr. Всего было получено 5 образцов, данные по которым представлены в Таблице 2.3.1.

Таблица 2.3.1. Структурные характеристики и фазовый состав нанокристаллических пленок Fe-Zr.

Мишень, чипы Zr	Содержание Zr в пленке, ат.%	Фазовый состав, об.%	Параметр решетки α -Fe, Å	Размер зерна ОЦК- α -Fe, нм
Fe	0 (А)	α -Fe – 6, Fe ₃ O ₄ – 7, Fe ₁₀ N – 87	2,871	8,8±1,7
Fe+3Zr	0,63 (Б)	α -Fe - 91, Fe ₃ O ₄ - 9	2,906	7,5±0,3
Fe+6Zr	1,78 (В)	α -Fe – 100	2,907	3,7±0,9
Fe+9Zr	2,87 (Г)	α -Fe – 100	2,928	2,9±0,3
Fe+12Zr	4,08 (Д)	α -Fe – 100	2,924	2,0±0,2

Параметр кристаллической решетки в пленках Fe-Zr увеличивается относительно табличной величины для α -Fe (2,866Å), что говорит об образовании твердого раствора Zr в α -Fe с ОЦК кристаллической решеткой (рис. 15).

Уменьшение размера кристаллитов ОЦК фазы на основе α -Fe с увеличением содержания циркония, скорее всего, связано с твердорастворным и дисперсным упрочнением ОЦК фазы оксидами Fe₃O₄ и нитридами Fe₁₀N (рис. 16).

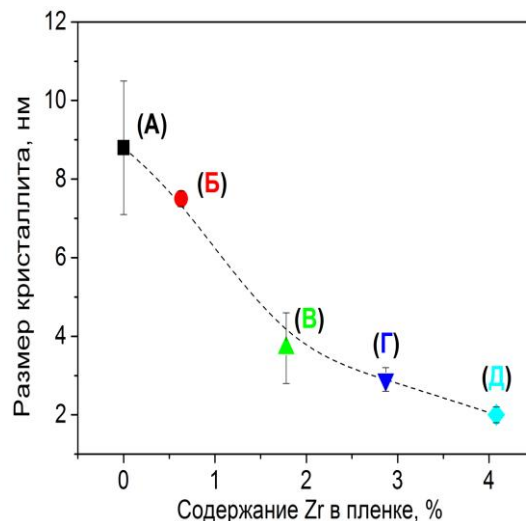
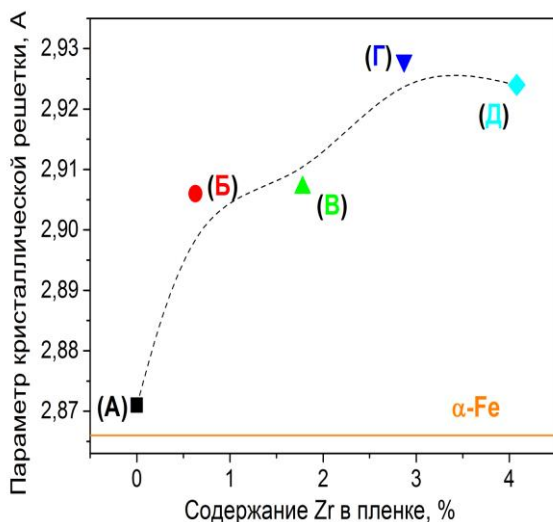


Рис.15. Зависимость параметра кристаллической решетки от содержания циркония в пленках Fe-Zr. **Рис.16.** Зависимость размера кристаллита от содержания циркония в пленках Fe-Zr.

Пленки химического состава Fe-N напылялись в течение 10 минут на стеклянную подложку. Осаждение велось в атмосфере аргона. Различный химический состав был получен при изменении давления аргона и азота в атмосфере (от $p_{Ar+N_2} = 0,82$ Па до $p_{Ar+N_2} = 1,195$ Па). Остальные технические параметры поддерживались постоянными при напылении всей серии образцов. Для исследования было предоставлено 5 образцов, характеристики которых приведены в **Таблице 2.3.2.**

Таблица 2.3.2. Структурные характеристики и фазовый состав нанокристаллических пленок Fe-N.

Давление Ar+N ₂ в атмосфере при напылении, Па	Содержание N в пленке, ат.%	Фазовый состав, об. %	Параметр решетки α-Fe, Å	Размер зерна ОЦК α-Fe, нм
1,20	4,05 (A)	α-Fe – 56,1, Fe ₃ O ₄ – 12,5, Fe ₁₀ N – 31,4	2,867	10,5±0,7
1,23	4,27 (B)	α-Fe – 91,9, Fe ₃ O ₄ – 8,1	2,865	11,4±0,6
1,42	4,67(C)	α-Fe – 84,6, Fe ₃ O ₄ – 15,4	2,862	11,7±1,2
1,20	5,61 (D)	α-Fe – 50,2, Fe ₃ O ₄ – 12,8, Fe ₁₀ N – 37	2,875	7,1±0,3
0,82	7,21 (E)	α-Fe – 32,9, Fe ₃ O ₄ – 15,9, Fe ₁₀ N – 51,2	2,880	6,6±0,2

Образцы серий (B) и (C) являются двухфазными. В них содержится ОЦК-фаза α -Fe и оксид Fe_3O_4 . Параметр кристаллической решетки ОЦК фазы ниже, чем у чистого α -Fe (2,866Å). Анализ фазового состава у оставшихся образцов (A), (D) и (E) показал наличие трех фаз: ОЦК-фаза α -Fe, оксид Fe_3O_4 и нитрид $Fe_{10}N$. У трехфазных образцов наблюдается рост параметра кристаллической решетки, что указывает на образование твердого раствора N в α -Fe с ОЦК кристаллической решеткой (рис.17), причем твердый раствор обогащается азотом при увеличении содержания N в пленках.

Размер кристаллита в образцах Fe-N, так же как и параметр кристаллической решетки, сильно зависит от фазового состава. В двухфазных образцах (B) и (C) наблюдается увеличение размера кристаллической решетки с ростом концентрации азота в химическом составе пленок. В то же время размер кристаллита в трехфазных образцах (A), (D) и (E) уменьшается с увеличением содержания азота в пленке. Такая тенденция, вероятно, свидетельствует о твердорастворном и дисперсном упрочнении ОЦК фазы нитридами $Fe_{10}N$ (рис. 18).

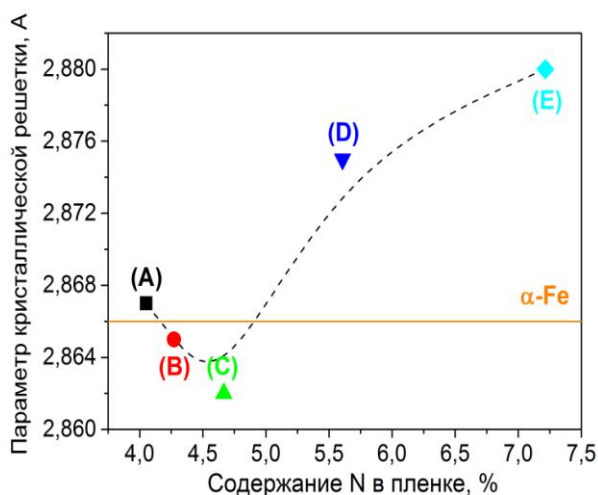


Рис.17. Зависимость параметра кристаллической решетки от содержания азота в пленках Fe-N.

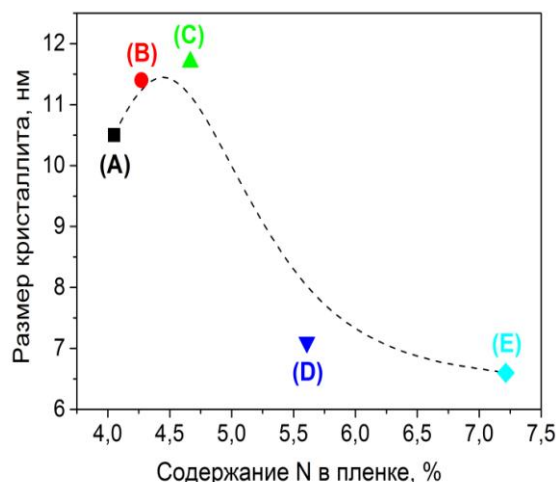


Рис.18. Зависимость размера кристаллита от содержания азота в пленках Fe-N.

Глава 3. Методика исследования

3.1. Методика измерений структурных характеристик

Исследование структурных характеристик образцов было проведено в Институте Metallургии и Материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Элементный состав полученных пленок определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой Noran 7 Thermo, с ускоряющим напряжением 10 кВ. Анализ был проведен по 3-5 точкам поперечного сечения каждой пленки. Для более точного определения легких элементов (O и N) в плёнках использовали оптический эмиссионный спектрометр тлеющего разряда (ОЭСТР) Profiler – 2 (Horiba YJ), показывающий профиль распределения элементов по глубине, с ошибкой оценки менее 1 ат.%. Толщина пленок, определявшаяся с помощью растровой электронной микроскопии, составляла 0.8-1.7 мкм.

Анализ фазово-структурного состояния проводили методом рентгеновской дифрактометрии (полнопрофильный метод Ритвельда) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением Cu K α . По полученным рентгеновским спектрам определялись параметры кристаллической решетки и размер кристаллитов.

3.2. Методика измерений магнитных характеристик

Измерения магнитных свойств проводились на вибрационном магнитометре (vibrating sample magnetometer VSM фирмы LakeShore модель 7407) в магнитном поле до 16кЭ при комнатной температуре с переменным шагом: 500 Э в больших полях для поиска намагниченности насыщения и с шагом в 1 Э в малых полях для определения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Единица измерения намагниченности магнитометра *emu*: 1 emu = 1 Гс*см³. С целью определения величины намагниченности насыщения были измерены площади поверхностей образцов по их сканированным изображениям и с учетом полученных данных о толщине пленок был рассчитан их объем.

Ранее был подробно описан метод корреляционной магнитометрии, заключающийся в анализе кривой дисперсии намагниченности $d_m = 1 - M(H) / M_s$ [18], построенной в двойном логарифмическом масштабе. Этот метод позволяет оценить микроскопические магнитные характеристики. Согласно [24] определить такие характеристики можно и

другим способом, а именно описав экспериментально полученную кривую намагничивания зависимостью:

$$M(H) = M_S \left[1 - \frac{1}{2} \frac{(D^{\frac{1}{2}} H_a)^2}{(H^2 + H^{\frac{1}{2}} H_R^{\frac{3}{2}})} \right] \quad (2),$$

где M_S - намагниченность насыщения;

H_a - поле локальной магнитной анизотропии;

H_R - обменное поле;

$D = \frac{1}{15}$ - коэффициент одноосной симметрии;

Аппроксимировав функцией (2) кривую намагничивания и узнав интересующие нас параметры в этом уравнении, можно определить поле анизотропии стохастического домена $\langle H_a \rangle$:

$$D^{\frac{1}{2}} \langle H_a \rangle = \frac{(D^{\frac{1}{2}} H_a)^4}{H_R^3} \quad (3)$$

а также относительный радиус стохастического домена $\frac{R_L}{R_C}$:

$$\frac{R_L}{R_C} = \left(\frac{H_R}{D^{\frac{1}{2}} H_a} \right)^2 \quad (4)$$

Стохастический домен является важным элементом исследования в наномангнетиках, поэтому определение вышеупомянутых параметров его структуры необходимо при исследовании магнитных свойств.

Глава 4. Описание полученных результатов и их обсуждение

4.1. Результаты исследования образцов нанокристаллических пленок Fe-ZrN

Согласно данным рентгеновской дифракции исследуемую серию образцов Fe-ZrN можно разделить на две группы. Первая из них ($\text{Fe}_{90.4}\text{Zr}_{2.9}\text{N}_{4.7}\text{O}_{2.0}$ (1), $\text{Fe}_{86.0}\text{Zr}_{4.3}\text{N}_{6.7}\text{O}_{2.9}$ (2), $\text{Fe}_{87.3}\text{Zr}_{2.4}\text{N}_{7.4}\text{O}_{2.9}$ (3), $\text{Fe}_{75.8}\text{Zr}_{8.7}\text{N}_{6.8}\text{O}_{8.7}$ (4), $\text{Fe}_{82.5}\text{Zr}_{3.1}\text{N}_{6.4}\text{O}_{8.0}$ (5), $\text{Fe}_{81.1}\text{Zr}_{3.2}\text{N}_{2.1}\text{O}_{13.6}$ (7)) состоит из пленок с нанокристаллической структурой, вторая ($\text{Fe}_{61.9}\text{Zr}_{32.9}\text{N}_{0.9}\text{O}_{4.3}$ (6), $\text{Fe}_{43.3}\text{Zr}_{34.8}\text{N}_{12.4}\text{O}_{9.5}$ (8)) - из пленок с аморфной и аморфно-нанокристаллической структурой. Причем анализ форм петель гистерезиса пленок также свидетельствует об образовании двух групп образцов, значительно различающихся по магнитным характеристикам. Пленки первой группы являются сильными ферромагнетиками с высокой намагниченностью насыщения (885-1720 Гс). Пленки второй группы являются либо слабыми ферромагнетиками ($\text{Fe}_{61.9}\text{Zr}_{32.9}\text{N}_{0.9}\text{O}_{4.3}$ (6)) с намагниченностью насыщения в единицы гаусс, либо суперпарамагнетиками ($\text{Fe}_{43.3}\text{Zr}_{34.8}\text{N}_{12.4}\text{O}_{9.5}$ (8)).

Рассмотрим подробнее пленки первой группы серий (1), (2), (3), (4), (5) и (7), характеристики которых представлены в Таблице 4.1.1. Измеренные экспериментально кривые намагничивания в высоких полях были описаны уравнением (2), благодаря которому удалось определить параметры уравнения: поле локальной магнитной анизотропии $D^{1/2}H_a$ и поле обменного взаимодействия H_R (пример обработки полученных результатов приведен на рис. 19). С использованием полученных значений этих параметров была проведена оценка величины поля анизотропии стохастического домена $D^{1/2}\langle H_a \rangle = (D^{1/2}H_a)^4/H_R^3$ и его относительный размер $R_L/R_c = (H_R/D^{1/2}H_a)^2$.

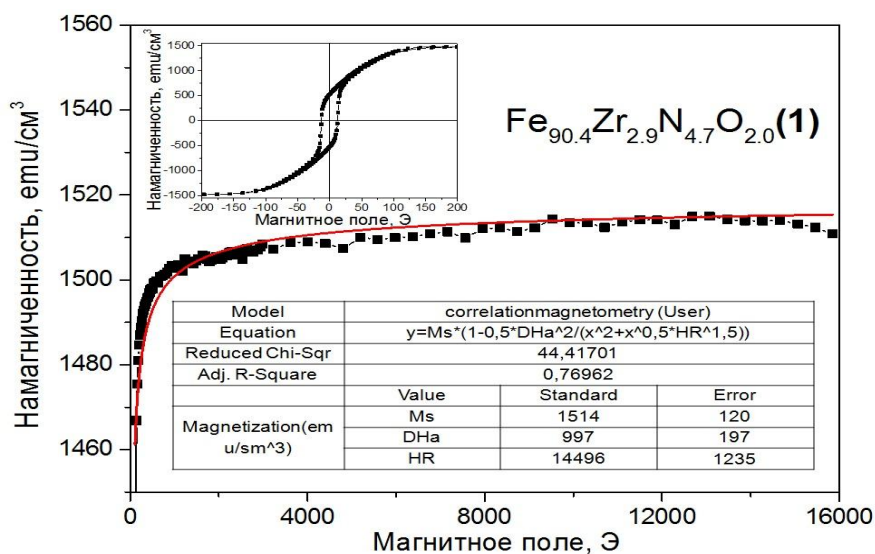


Рис. 19. Определение параметров магнитной структуры (поля локальной магнитной анизотропии $D^{1/2}H_a$, обменного поля H_R) методом корреляционной магнитометрии в нанокристаллической пленке $\text{Fe}_{90.4}\text{Zr}_{2.9}\text{N}_{4.7}\text{O}_{2.0}$ (1), отожженной при температуре 300°C .

Таблица 4.1.1. Магнитные свойства нанокристаллических тонких пленок Fe-ZrN.

Состав пленок ат. %	Намагниченность насыщения M_s , етл/см ³	Коэрцитивная сила, H_c , Э	Поле анизотропии кристаллита, $D^{1/2}Ha$, кЭ	Поле анизотропии стохастического домена, $D^{1/2}\langle Ha \rangle$, Э	Относит. радиус стохастического домена, R_L/R_C
Fe _{90.4} Zr _{2.9} N _{4.7} O _{2.0} (1)	1720±48	12,5±0,5	3,93	15	40,5
Fe _{86.0} Zr _{4.3} N _{6.7} O _{2.9} (2)	1439±31	5,5±0,2	3,87	23	30,5
Fe _{87.3} Zr _{2.4} N _{7.4} O _{2.9} (3)	1318±30	6,1±0,3	2,39	14	30,7
Fe _{75.8} Zr _{8.7} N _{6.8} O _{8.7} (4)	1371±88	2,6±0,1	2,42	8	45,1
Fe _{82.5} Zr _{3.1} N _{6.4} O _{8.0} (5)	1404±74	1,0±0,1	3,99	16	39,6
Fe _{81.1} Zr _{3.2} N _{2.1} O _{13.6} (7)	885±12	64±3	1,55	159	4,6

Проведенный анализ структурных и магнитных характеристик образцов показал, что увеличение содержания циркония, азота и кислорода приводит к уменьшению намагниченности насыщения с 1720 Гс до 6 Гс (рис. 20). Это объясняется уменьшением содержания ферромагнитного железа в исследуемых нанокристаллических пленках. Коэрцитивная сила при этом резко уменьшается с 12,5 Э до 1 Э, что связано с изменением размеров кристаллитов. Из представленной на рис. 21 зависимости сильно выпадает образец Fe_{81.1}Zr_{3.2}N_{2.1}O_{13.6} (7), его коэрцитивная сила равна 64 Э. Вероятнее всего, такая большая коэрцитивная сила объясняется наличием в пленке Fe_{81.1}Zr_{3.2}N_{2.1}O_{13.6} (7) дополнительной высококоэрцитивной фазы, не выявленной рентгеновским анализом.

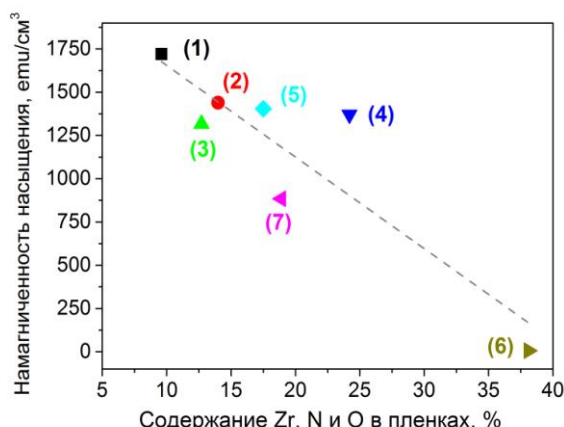


Рис.20. Зависимость намагниченности насыщения от содержания легирующих элементов в нанокристаллических пленках Fe-ZrN.

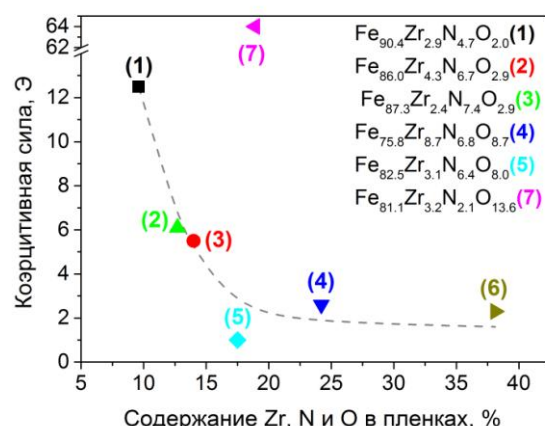


Рис.21. Зависимость коэрцитивной силы от содержания легирующих элементов в нанокристаллических пленках Fe-ZrN.

Изменение намагниченности насыщения с увеличением размера кристаллита ОЦК-фазы α -Fe представлено на **рис. 22**. Рост размера кристаллитов ферромагнитной фазы способствует увеличению магнитного момента, однако явную зависимость намагниченности насыщения от размера кристаллита определить не удалось, что связано, в первую очередь с вариацией состава нанокристаллических пленок. Снижение намагниченности насыщения в пленках $\text{Fe}_{86.0}\text{Zr}_{4.3}\text{N}_{6.7}\text{O}_{2.9}$ (2), $\text{Fe}_{87.3}\text{Zr}_{2.4}\text{N}_{7.4}\text{O}_{2.9}$ (3) и $\text{Fe}_{82.5}\text{Zr}_{3.1}\text{N}_{6.4}\text{O}_{8.0}$ (5), вероятно, связано с образованием нитридов Fe_xN , характеризующихся намагниченностью насыщения ниже, чем у α -Fe [25].

Также для пленок серий (1) - (5) и (7) наблюдается рост коэрцитивной силы при увеличении размера кристаллита (**рис. 23**). Такое поведение согласуется с моделью случайной магнитной анизотропии [3].

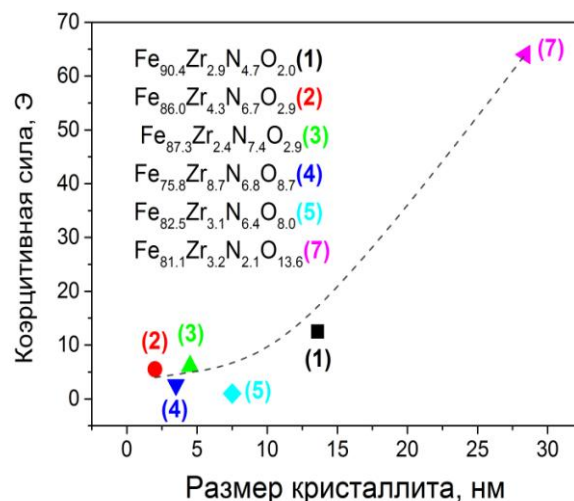
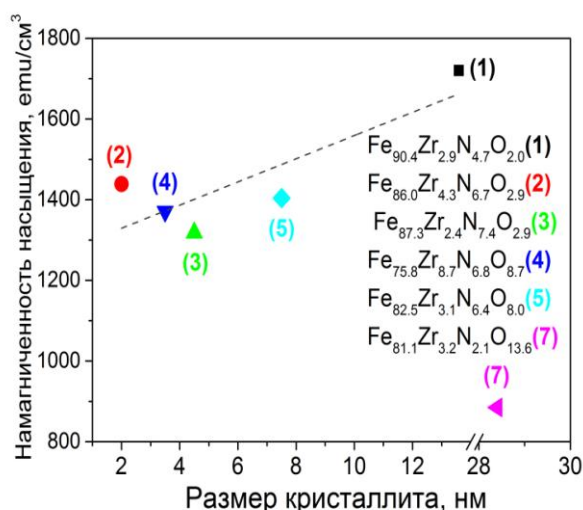


Рис.22. Зависимость намагниченности насыщения от размера кристаллитов в нанокристаллических пленках Fe-ZrN.

Рис.23. Зависимость коэрцитивной силы от размера кристаллитов в нанокристаллических пленках Fe-ZrN.

В пленках $\text{Fe}_{61.9}\text{Zr}_{32.9}\text{N}_{0.9}\text{O}_{4.3}$ (6) наблюдается уширение петли гистерезиса в полях выше коэрцитивной силы (**рис. 24**), что указывает на наличие фаз с различной магнитной анизотропией. Узкая петля гистерезиса, близкие к нулевым значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности позволяют считать $\text{Fe}_{43.3}\text{Zr}_{34.8}\text{N}_{12.4}\text{O}_{9.5}$ (8) суперпарамагнетиком [26] (**рис. 25**).

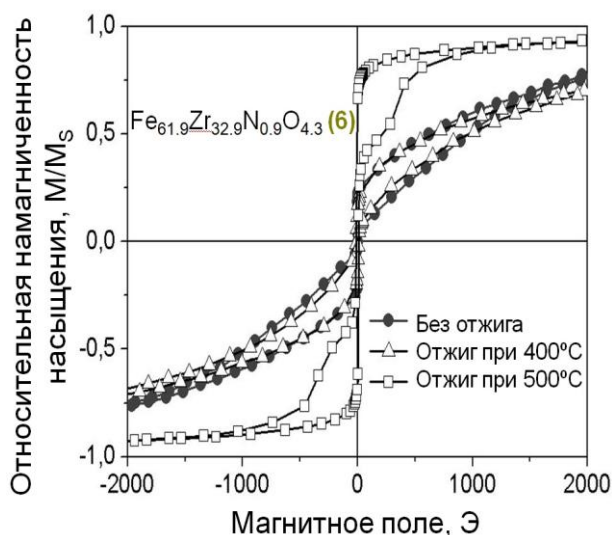


Рис.24. Изменение формы петли гистерезиса при часовом вакуумном отжиге в пленках $Fe_{61.9}Zr_{32.9}N_{0.9}O_{4.3}$ (6).

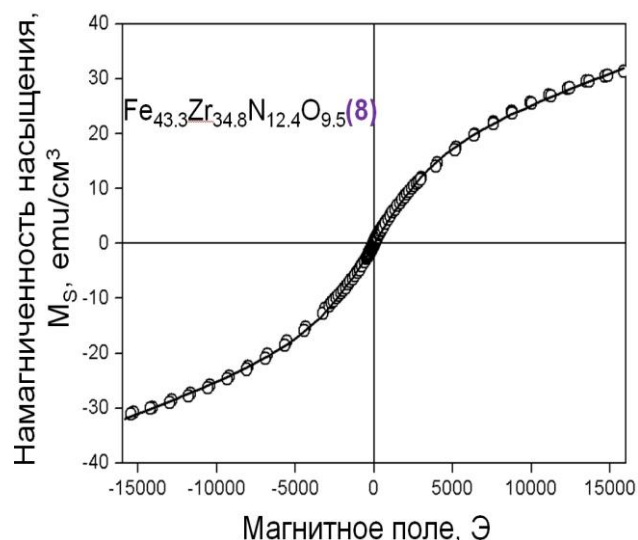


Рис.25. Петля гистерезиса для пленки $Fe_{43.3}Zr_{34.8}N_{12.4}O_{9.5}$ (8).

Свойства пленок, как структурные, так и магнитные определяются технологическими параметрами изготовления тонких пленок. Именно поэтому важно проводить анализ влияния условий напыления пленок на их магнитномягкие характеристики. Для такого анализа были выбраны 4 серии пленок: $Fe_{90.4}Zr_{2.9}N_{4.7}O_{2.0}$ (1), $Fe_{86.0}Zr_{4.3}N_{6.7}O_{2.9}$ (2), $Fe_{75.8}Zr_{8.7}N_{6.8}O_{8.7}$ (4), $Fe_{82.5}Zr_{3.1}N_{6.4}O_{8.0}$ (5). Вышеперечисленные образцы отличались объемным содержанием циркония в мишени и парциальным давлением азота в атмосфере. На **рис. 26** представлены все интересующие нас характеристики.

Как и ожидалось, структурные и магнитные свойства исследованных образцов очень чувствительны к технологическим параметрам изготовления. В частности, несмотря на увеличение содержания Zr в мишени, его содержание в конечном образце сильно зависит от давления N_2 . При 2,4% Zr в мишени увеличение давления N_2 приводит к увеличению Zr (пленки $Fe_{90.4}Zr_{2.9}N_{4.7}O_{2.0}$ (1) и $Fe_{86.0}Zr_{4.3}N_{6.7}O_{2.9}$ (2)). При 5,3% содержании Zr в мишени увеличение давления N_2 приводит к уменьшению Zr (пленки $Fe_{75.8}Zr_{8.7}N_{6.8}O_{8.7}$ (4), $Fe_{82.5}Zr_{3.1}N_{6.4}O_{8.0}$ (5)). При этом в обоих случаях с увеличением давления N_2 происходит переход от однофазной нанокристаллической структуры, представленной фазой α -Fe(Zr,N), к двухфазной структуре α -Fe(Zr,N)+Fe₄N.

Сравним между собой переход (1) – (2), т.е. переход от однофазной системы к двухфазной, при одном и том же количестве Zr 2,4% в мишени. Парциальное давление азота при этом переходе увеличивается, что приводит к уменьшению размера кристаллита с 13,6 нм до 2 нм. Согласно модели случайной магнитной анизотропии [3], коэрцитивная

сила уменьшается вместе с размером кристаллита. Именно такую ситуацию мы и наблюдаем при этом переходе (с 12,5 Э до 5,5 Э).

Теперь сравним системы с одинаковым фазовым составом при изменении концентрации Zr в мишени. При переходе (1) – (4) в однофазной системе при парциальном давлении азота $P_{N_2}=5\%$ увеличивается содержание циркония в мишени от 2,4% до 5,3%.

Увеличение концентрации Zr позволяет раздробить кристаллит (с 13,6 нм до 3,5 нм), тем самым опять удается понизить значение коэрцитивной силы с 12,5 Э до 2,6 Э.

При переходе (2) – (5) парциальное давление азота остается постоянным $P_{N_2}=15\%$, изменяется объемная концентрация циркония в мишени с 2,4% до 5,3%.

Вопреки ожиданиям, в этом случае увеличение содержания Zr в мишени не приводит к увеличению концентрации циркония в итоговом химическом составе пленки. Поэтому правильнее будет рассмотреть переход (1) – (5), т.е. переход при одновременном изменении двух технологических параметров изготовления. Размер кристаллита в этом случае уменьшается с 13,6 нм до 7,5 нм, при этом, согласно модели случайной магнитной анизотропии, коэрцитивная сила тоже падает (с 12,5 Э до 1 Э).

Помимо тщательного анализа влияния фазового состава на магнитномягкие свойства пленок Fe-ZrN, часть пленок была подвергнута вакуумному отжигу в течение часа, который показал, что как структурные характеристики, так и магнитные, зависят от температуры отжига (рис.27).

Наблюдаемое поведение намагниченности насыщения, вероятнее всего, связано с уменьшением процентного содержания ОЦК-фазы α -Fe по всему объему образца.

	N ₂ в газовой атм. 5 %	N ₂ в газовой атм. 15 %
2,4 % Zr в мишени	Fe_{90.4}Zr_{2.9}N_{4.7}O_{2.0} (1) α -Fe(Zr,N) – 100 2R _C = 13,6 нм H _C = 12,5±0,5 Э	Fe_{86.0}Zr_{4.3}N_{6.7}O_{2.9} (2) α -Fe(Zr,N) - 58; Fe ₄ N – 42 2R _C = 2 нм H _C = 5,5±0,2 Э
	Fe_{75.8}Zr_{8.7}N_{6.8}O_{8.7} (4) α -Fe(Zr,N) – 100 2R _C = 3,5 нм H _C = 2,6±0,1 Э	Fe_{82.5}Zr_{3.1}N_{6.4}O_{8.0} (5) α -Fe(Zr,N) - 58; Fe ₄ N – 42 2R _C = 7,5 нм H _C = 1,0±0,1 Э

Рис.26. Влияние условий напыления на магнитномягкие свойства нанокристаллических пленок Fe-ZrN.

Уменьшение коэрцитивной силы связано с обеднением твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N})$ цирконием и азотом при отжиге. При отжиге в интервале температур 300-500°C коэрцитивная сила H_c , величина поля локальной анизотропии отдельного кристаллита $D^{1/2}H_a$ и поле анизотропии стохастического домена $D^{1/2}\langle H_a \rangle$ уменьшаются, в то время как относительный размер стохастических доменов растет R_L/R_c . Именно отжиг при 500°C позволяет получить для образцов $\text{Fe}_{90.4}\text{Zr}_{2.9}\text{N}_{4.7}\text{O}_{2.0}$ (1), $\text{Fe}_{86.0}\text{Zr}_{4.3}\text{N}_{6.7}\text{O}_{2.9}$ (2), $\text{Fe}_{75.8}\text{Zr}_{8.7}\text{N}_{6.8}\text{O}_{8.7}$ (4) наименьшую коэрцитивную силу, наименьшую локальную анизотропию и наибольшее значение величины энергии обменного взаимодействия A (т.к. увеличивается R_L/R_c). Исследование влияния технических параметров изготовления на магнитномягкие свойства показало, что пленки $\text{Fe}_{82.5}\text{Zr}_{3.1}\text{N}_{6.4}\text{O}_{8.0}$ (5) не могут быть описаны с помощью модели случайной магнитной анизотропии. Этот же факт подтверждается анализом зависимостей H_c , $D^{1/2}H_a$ и $D^{1/2}\langle H_a \rangle$ от температуры отжига. Поведение вышеперечисленных параметров существенно отличается от тенденций, выявленных для серий (1), (2), (4). Полученные данные свидетельствуют о том, что величина коэрцитивной силы H_c нанокристаллических ферромагнитных пленок определяется не только размером зерна, но и величиной поля локальной (на масштабе зерна) магнитной анизотропии $D^{1/2}H_a$, зависящей от химического состава ферромагнитной фазы.

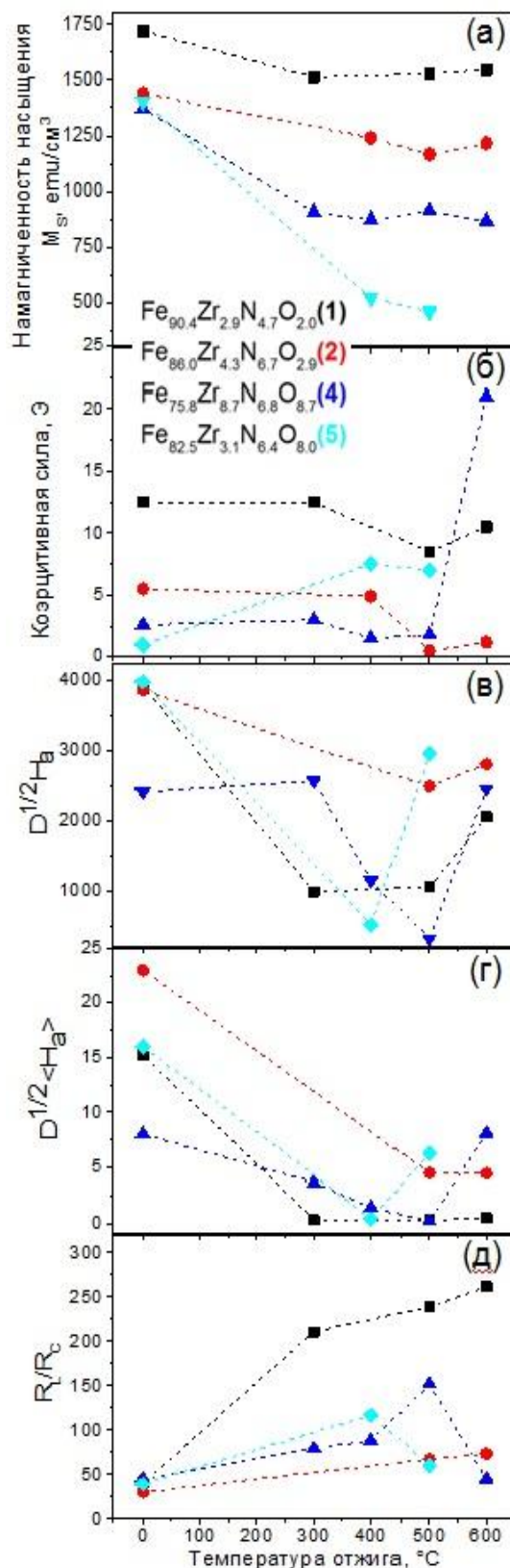


Рис.27. Зависимость намагниченности насыщения (а), коэрцитивной силы (б), поля локальной анизотропии (в), поле анизотропии стохастического домена (г), относительного радиуса стохастического домена (д), от температуры отжига в пленках Fe-ZrN.

Для пленок $\text{Fe}_{90.4}\text{Zr}_{2.9}\text{N}_{4.7}\text{O}_{2.0}$ (**1**) и $\text{Fe}_{86.0}\text{Zr}_{4.3}\text{N}_{6.7}\text{O}_{2.9}$ (**2**) были проведены исследования магнитных свойств при низких температурах. Из каждой серии было измерено по 2 образца: без отжига и подвергнутых часовому вакуумному отжигу при 500°C . Измерялись петли гистерезиса в диапазоне температур 100 – 300 К с шагом в 50 К. Формы петель представлены на **рис. 28**.

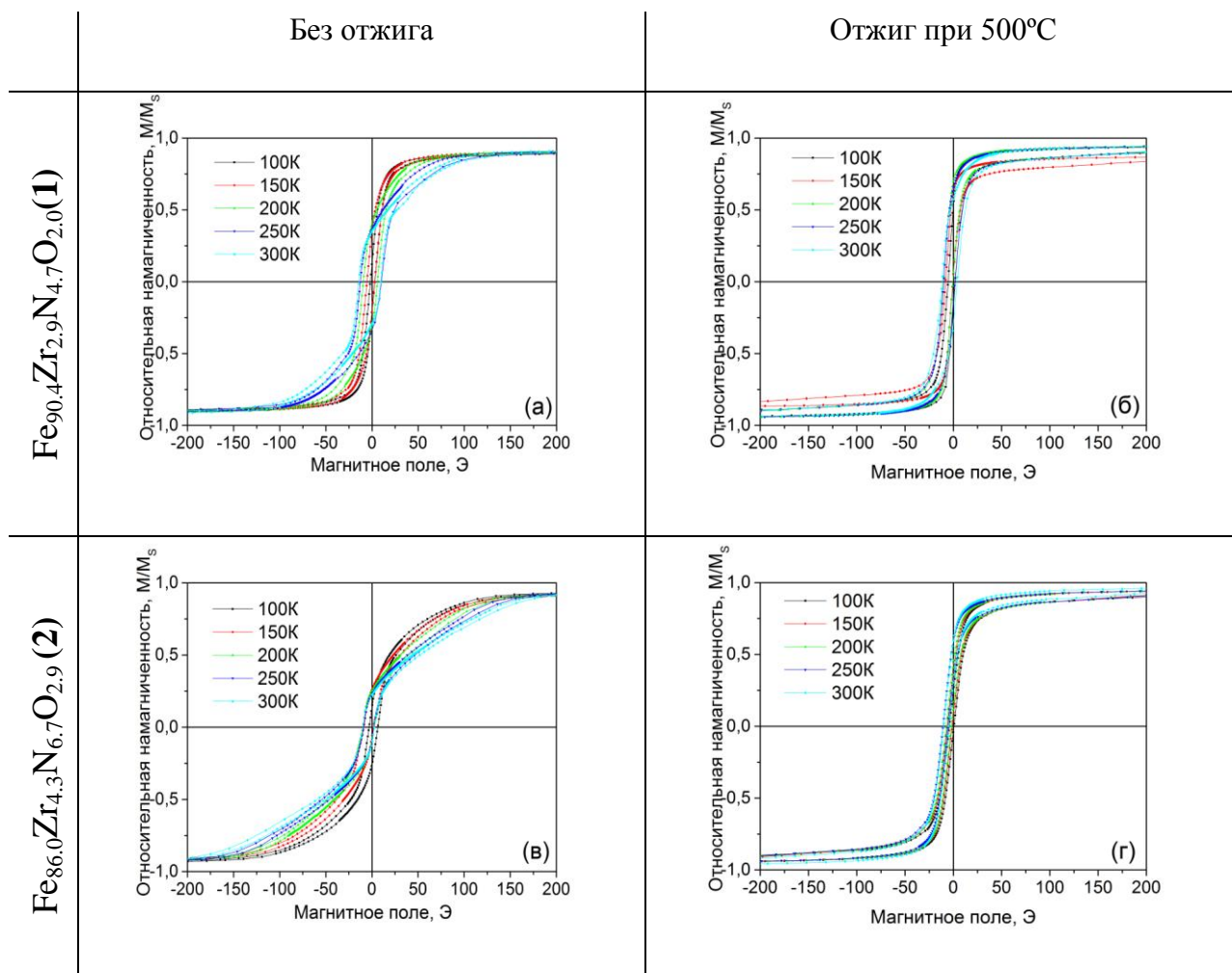


Рис. 28. Изменение формы петель гистерезиса в пленках $\text{Fe}_{90.4}\text{Zr}_{2.9}\text{N}_{4.7}\text{O}_{2.0}$ (**1**) и $\text{Fe}_{86.0}\text{Zr}_{4.3}\text{N}_{6.7}\text{O}_{2.9}$ (**2**) при увеличении температуры в криостате.

Расширения петель гистерезиса в полях выше коэрцитивной силы свидетельствует о двухфазном составе пленок $\text{Fe}_{86.0}\text{Zr}_{4.3}\text{N}_{6.7}\text{O}_{2.9}$ (**2**) (**рис. 28(в)**, **рис. 28(г)**). Форма петель гистерезиса у образцов $\text{Fe}_{86.0}\text{Zr}_{4.3}\text{N}_{6.7}\text{O}_{2.9}$ (**2**) с увеличением температуры изменяется незначительно, в отличие от пленок состава $\text{Fe}_{90.4}\text{Zr}_{2.9}\text{N}_{4.7}\text{O}_{2.0}$ (**1**). Для наглядности были построены графики зависимостей коэрцитивной силы от температуры измерений (**рис. 29**).

В пленках $\text{Fe}_{90,4}\text{Zr}_{2,9}\text{N}_{4,7}\text{O}_{2,0}$ (1) коэрцитивная сила увеличивается с 2,4 Э до 12 Э для образцов без отжига и с 2,4 Э до 6,8 Э при отжиге 500°C в процессе изменения температуры в криостате от 100 К до 300 К. Возможная причина такого кардинального изменения H_C заключается в следующем: при уменьшении температуры в криостате в образце создаются напряжения, связанные с большим различием в величинах коэффициентов температурного расширения нанокристаллической пленки и подложки, на которую эта пленка нанесена. Именно эти созданные макронапряжения могут приводить к возникновению дополнительных осей анизотропии и служить источником повышения значений коэрцитивной силы.. В пленках $\text{Fe}_{86,0}\text{Zr}_{4,3}\text{N}_{6,7}\text{O}_{2,9}$ (2) коэрцитивная сила при увеличении температуры измерений меняется не так значительно (с 4,8 Э до 6 Э для неотожженного образца, с 2,4 Э до 2,7 Э для пленки, отожженной при 500°C). Увеличение коэрцитивной в во всех четырех пленках с отжигом объясняется уменьшением значения параметра кристаллической решетки, то есть обеднением твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N})$ цирконием и азотом.

Намагниченность насыщения при увеличении температуры убывает. Для наглядности был построен график температурной зависимости отношения намагниченности насыщения к намагниченности насыщения (1) неотожженного образца при 100 К (рис. 30). Увеличение намагниченности при низких температурах связано с ослаблением температурных флуктуаций магнитных моментов.

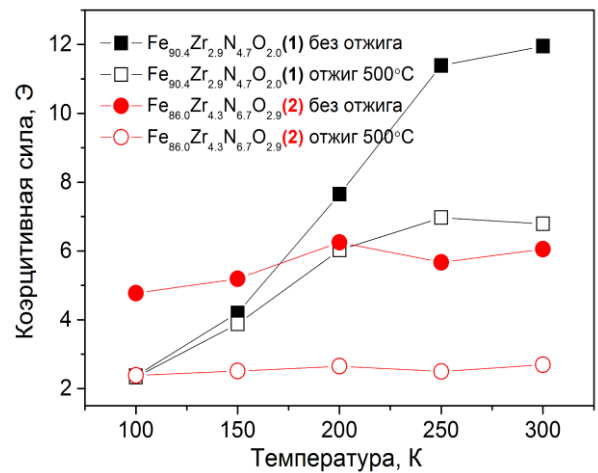


Рис.29. Зависимость коэрцитивной силы нанокристаллических пленок Fe-ZrN от температуры в криостате.

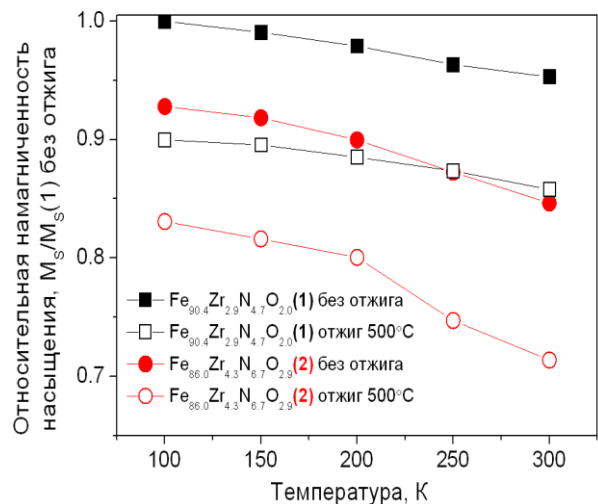


Рис.30. Зависимость относительной намагниченности насыщения $M_s/M_s(1)$ нанокристаллических пленок Fe-ZrN от температуры в криостате, где $M_s(1)$ – намагниченность насыщения образца (1) при 100 К.

Теперь рассмотрим влияние отжига на серию с высоким содержанием циркония, а именно серию $\text{Fe}_{61.9}\text{Zr}_{32.9}\text{N}_{0.9}\text{O}_{4.3}$ (6). Исходные образцы до отжига, а также отожженные при 300 и 400°C, являются слабыми ферромагнетиками. Это является косвенными доказательством наличия в аморфной матрице небольшой объемной доли мелких ферромагнитных кристаллитов, между которыми существует обменное взаимодействие, поскольку величины R_L/R_C не намного больше единицы.

Таблица 4.1.2. Магнитные свойства нанокристаллических тонких пленок $\text{Fe}_{61.9}\text{Zr}_{32.9}\text{N}_{0.9}\text{O}_{4.3}$ (6).

Температура отжига, °C	Фазовый состав	M_s , emu/cm ³	H_C , Э	$D^{1/2}Ha$, Э	$D^{1/2}\langle Ha \rangle$, Э	R_L/R_C
без отжига	аморфный (FeZr ₂)	5,6±0,1	2,3±0,2	755	2.0	1.92
300	аморфный (FeZr ₂)	1,8±0,1	1±0,1	1986	6.5	2.19
400	аморфный (FeZr ₂)	1,5±0,1	0,2	937	5.5	3.23

Пленки $\text{Fe}_{43.2}\text{Zr}_{34.8}\text{N}_{12.4}\text{O}_{9.6}$ (8) имеют форму петель гистерезиса, свойственную для суперпарамагнетиков (рис. 25). Петли были описаны уравнением Ланжевена:

$$M(H) = M_w \left[\frac{1}{\tanh\left(\frac{\pi(2R_c)^3 M_s H}{6k_B T}\right)} - \frac{6k_B T}{\pi(2R_c)^3 M_s H} \right] + \chi H \quad (5)$$

где M_w – намагниченность насыщения суперпарамагнитного кластера;

k_B – постоянная Больцмана; T – температура измерения.

При аппроксимации петель гистерезиса уравнением (5) в качестве вводных начальных параметров принято $M_s=1000$ Гс, $T = 300$ К (значение M_s предложено изготовителем). Намагниченность насыщения всей пленки в этом случае $M_w = 18,6 \pm 0,3$ Гс, а размер кристаллита $2R_c = 3.6 \pm 0.5$ нм. Объемная доля ферромагнитных кристаллитов была оценена из соотношения $M_w/M_s \approx 2\%$. Полученные данные свидетельствуют о том, что в плёнках находится небольшое количество (~2%) ферромагнитных кристаллитов ОЦК фазы на основе Fe размером ~3.6 нм изолированных друг от друга парамагнитной матрицей, состоящей из аморфной и неферромагнитной ZrN фазы.

4.2. Результаты исследования образцов нанокристаллических пленок Fe-TiB₂

Структурный анализ пленок серий Fe_{97.5}Ti_{0.5}B_{0.5}O_{1.5}(I), Fe_{96.2}Ti_{1.0}B_{1.0}O_{1.8}(II), Fe_{94.4}Ti_{2.0}B_{1.9}O_{1.7}(III), Fe_{87.1}Ti_{3.7}B_{7.2}O_{2.0}(IV), Fe_{72.4}Ti_{5.4}B_{19.2}O_{3.0}(V) показал, что в них формируется нанокристаллическая структура, ОЦК твердый раствор Ti и B в α-Fe. Все вышеперечисленные пленки являются сильными ферромагнетиками с высокой намагниченностью насыщения (758-1386 Гс). Для более точного определения магнитных характеристик были исследованы различные образцы из пленки одной серии. Подробнее магнитные свойства нанокристаллических пленок Fe-TiB₂ представлены в Таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1. Магнитные свойства нанокристаллических тонких пленок Fe-TiB₂.

Состав пленок ат. %	Намагниченность насыщения M_S , едтл/см ³	Коэрцитивная сила, H_C , Э	Поле анизотропии кристаллита, $D^{0.5}Ha$, Э	Поле анизотропии стохастического домена, $D^{0.5} \langle Ha \rangle$, Э	Относит. радиус стохастического домена, R_I/R_C
Fe _{97.5} Ti _{0.5} B _{0.5} O _{1.5} (I)	758±134	33±2	1182	0,35	227
Fe _{96.2} Ti _{1.0} B _{1.0} O _{1.8} (II)	1083±63	13±1	1173	0,22	309
Fe _{94.4} Ti _{2.0} B _{1.9} O _{1.7} (III)	860±52	5±1	587	0,04	560
Fe _{87.1} Ti _{3.7} B _{7.2} O _{2.0} (IV)	1174±85	37±2	5432	42,6	25
Fe _{72.4} Ti _{5.4} B _{19.2} O _{3.0} (V)	1386±81	25±2	2466	209	5

Сначала была исследована зависимость намагниченности исходных образцов от содержания титана, бора и кислорода в них (рис.31). Замечаем, что значения намагниченности при одинаковом химическом составе могут отличаться значительно. Но для каждой исследуемой пленки наблюдается тенденция к возрастанию намагниченности насыщения с увеличением содержания легирующих элементов в них. В пленках состава Fe_{96.2}Ti_{1.0}B_{1.0}O_{1.8}(II) и Fe_{72.4}Ti_{5.4}B_{19.2}O_{3.0}(V) величины M_S совпадают в пределах погрешностей. Однако для образцов Fe_{97.5}Ti_{0.5}B_{0.5}O_{1.5}(I), Fe_{94.4}Ti_{2.0}B_{1.9}O_{1.7}(III), Fe_{87.1}Ti_{3.7}B_{7.2}O_{2.0}(IV) различия кардинальны. Возможной причиной такой разницы в намагниченностях насыщения по величине у образцов малой и большой площади является неоднородность исследуемых пленок серий (I), (III), (IV) по толщине.

На **рис.32** представлена зависимость коэрцитивной силы исходных образцов от содержания титана, бора и кислорода в них. Из нее видно, что пленки, так же как в случае с размером зерна, делятся на две группы: серия $\text{Fe}_{97.5}\text{Ti}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ (I), $\text{Fe}_{96.2}\text{Ti}_{1.0}\text{B}_{1.0}\text{O}_{1.8}$ (II), $\text{Fe}_{94.4}\text{Ti}_{2.0}\text{B}_{1.9}\text{O}_{1.7}$ (III) и серия $\text{Fe}_{87.1}\text{Ti}_{3.7}\text{B}_{7.2}\text{O}_{2.0}$ (IV), $\text{Fe}_{72.4}\text{Ti}_{5.4}\text{B}_{19.2}\text{O}_{3.0}$ (V). Увеличение коэрцитивной силы для двух последних серий свидетельствует о появлении фазы с большой магнитной анизотропией. Этот же факт подтверждается уширением петель гистерезиса в полях, больших коэрцитивной силы, для серий $\text{Fe}_{87.1}\text{Ti}_{3.7}\text{B}_{7.2}\text{O}_{2.0}$ (IV), $\text{Fe}_{72.4}\text{Ti}_{5.4}\text{B}_{19.2}\text{O}_{3.0}$ (V).

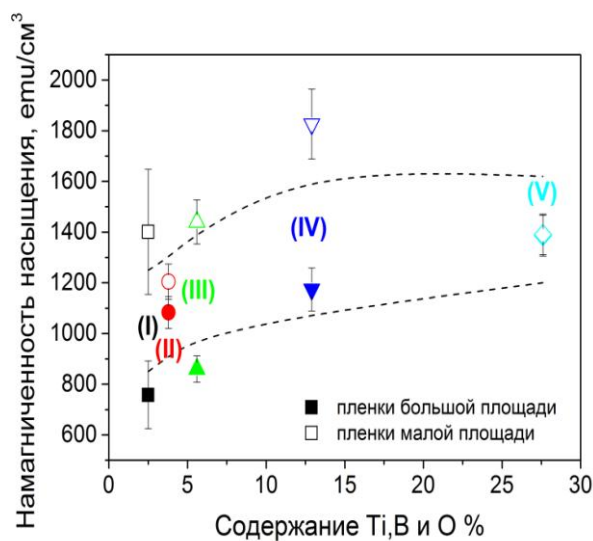


Рис.31. Зависимость намагниченности насыщения от содержания легирующих элементов в нанокристаллических пленках Fe-TiB₂

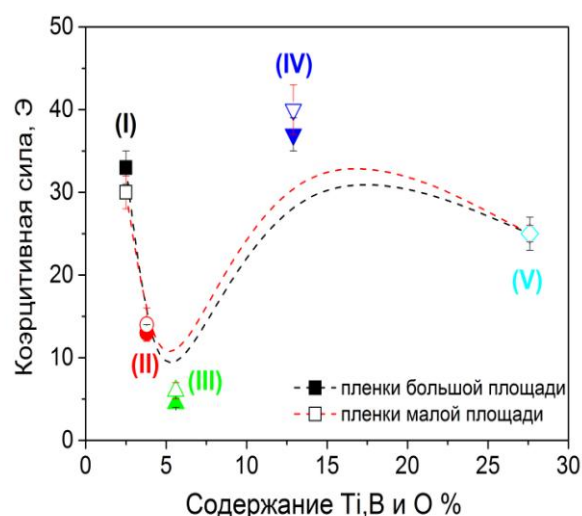


Рис.32. Зависимость коэрцитивной силы от содержания легирующих элементов в нанокристаллических пленках Fe-TiB₂

Изменение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы данных пленок с увеличением размера кристаллита ОЦК-фазы α -Fe представлено на **рис. 33** и **рис.34** соответственно. Увеличение размера кристаллита ферромагнитной фазы должно приводить к увеличению намагниченности насыщения и росту коэрцитивной силы [3]. Но полученные экспериментальные данные противоречат данному предположению. Это означает, что модель случайной магнитной анизотропии не применима к этим пленкам. Вероятно, за поведение M_S и H_C ответственно не только изменение размера кристаллита, но и формирование высококоэрцитивных магнитных фаз, возникающих в процессе легирования пленок.

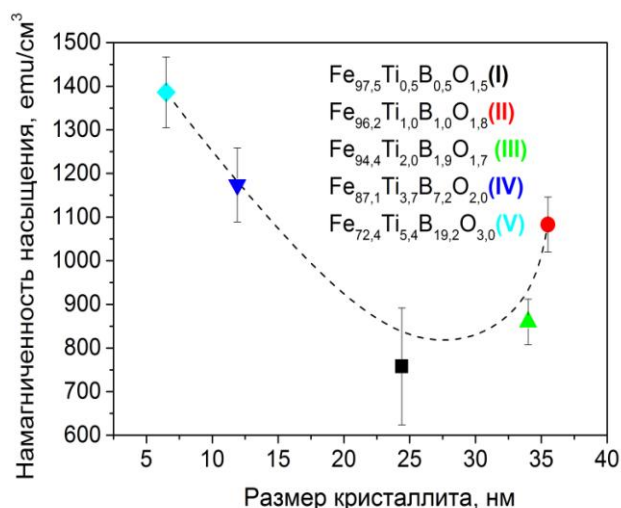


Рис.33. Зависимость намагниченности насыщения от размера кристаллита ОЦК-фазы α -Fe в нанокристаллических пленках Fe-TiB₂.

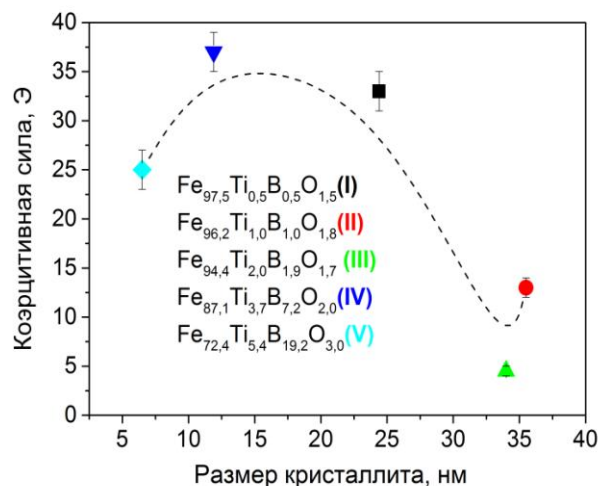


Рис.34. Зависимость коэрцитивной силы от размера кристаллита ОЦК-фазы α -Fe в нанокристаллических пленках Fe-TiB₂.

Для исследования термостабильности исследуемые образцы Fe-TiB₂ были подвергнуты вакуумному отжигу в течение часа.

Так как твердый раствор α -Fe обедняется титаном и бором при отжиге (о чем говорит уменьшение параметра кристаллической решетки), намагниченность насыщения пленок, подвергнутых отжигу, возрастает относительно значения M_s неотожженного образца уже при 200°C (рис.35(а)).

В пленках серии Fe_{87.1}Ti_{3.7}B_{7.2}O_{2.0}(IV) и Fe_{72.4}Ti_{5.4}B_{19.2}O_{3.0}(V) при температурах отжига 500°C появляется дополнительная высококоэрцитивная фаза Fe₃B, что и влияет на увеличении коэрцитивной силы для этих серий (рис.35(б)). В пленках Fe_{97.5}Ti_{0.5}B_{0.5}O_{1.5} (I), Fe_{96.2}Ti_{1.0}B_{1.0}O_{1.8} (II),

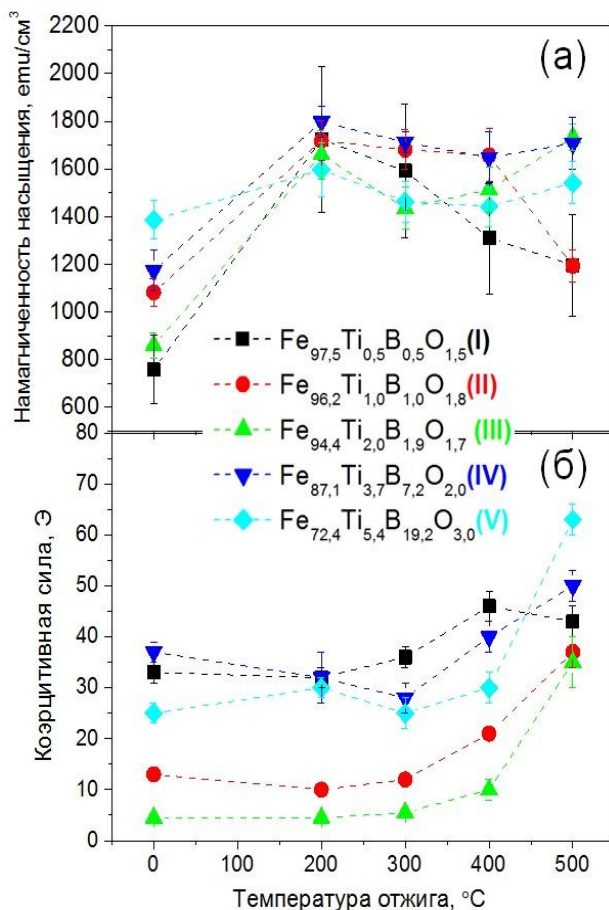


Рис.35. Зависимость намагниченности насыщения (а) и коэрцитивной силы (б) от температуры отжига в нанокристаллических пленках Fe-TiB₂.

$\text{Fe}_{94.4}\text{Ti}_{2.0}\text{V}_{1.9}\text{O}_{1.7}$ (**III**) также наблюдается рост коэрцитивной силы, хотя рентген-анализ не показывает изменения фазового состава при увеличении температуры отжига. Возможно, при термической обработке для первых трех серий также появляется новая высококоэрцитивная фаза, которая не идентифицируется на рентгенограмме.

Отжиг в пленках $\text{Fe}_{97.5}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ (**I**), $\text{Fe}_{96.2}\text{Ti}_{1.0}\text{V}_{1.0}\text{O}_{1.8}$ (**II**), $\text{Fe}_{94.4}\text{Ti}_{2.0}\text{V}_{1.9}\text{O}_{1.7}$ (**III**) приводит к появлению большой анизотропии, второй магнитной фазы, а также к увеличению ее влияния на форму петель гистерезиса по мере увеличения температуры отжига (о чем свидетельствует изменение формы петли в полях, меньших поля насыщения (**рис.36**)). Пленки серий $\text{Fe}_{87.1}\text{Ti}_{3.7}\text{V}_{7.2}\text{O}_{2.0}$ (**IV**), $\text{Fe}_{72.4}\text{Ti}_{5.4}\text{V}_{19.2}\text{O}_{3.0}$ (**V**) уже в исходном состоянии после напыления характеризуются наличием высокой анизотропии (**рис.37**).

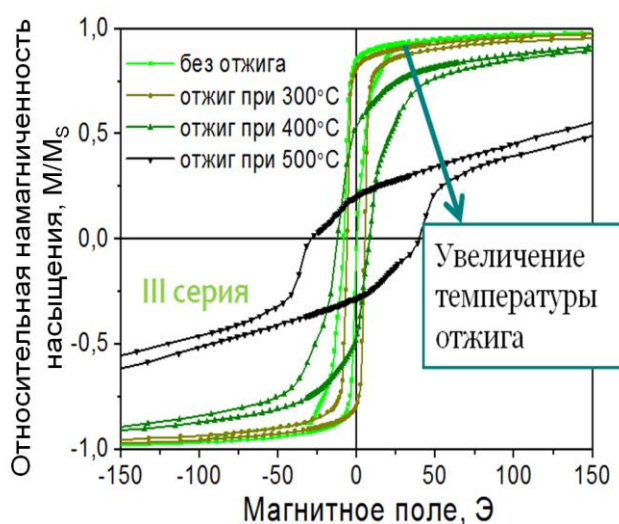


Рис.36. Изменение формы петель гистерезиса при изменении температуры отжига в серии $\text{Fe}_{94.4}\text{Ti}_{2.0}\text{V}_{1.9}\text{O}_{1.7}$ (**III**).

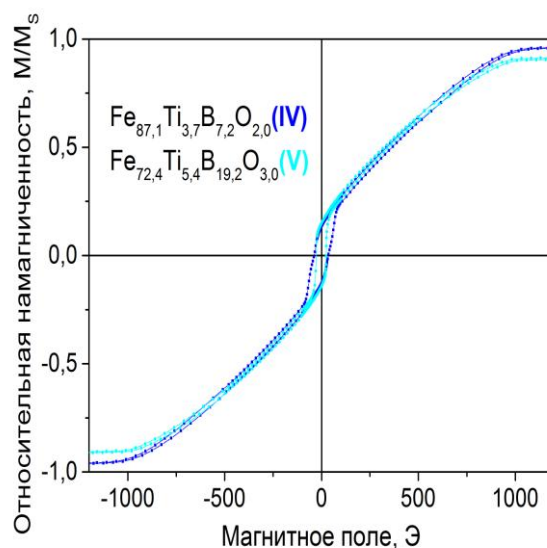


Рис.37. Петля гистерезиса для образцов $\text{Fe}_{87.1}\text{Ti}_{3.7}\text{V}_{7.2}\text{O}_{2.0}$ (**IV**) и $\text{Fe}_{72.4}\text{Ti}_{5.4}\text{V}_{19.2}\text{O}_{3.0}$ (**V**) без отжига.

При максимальном содержании Ti и V (пленки $\text{Fe}_{54.5}\text{Ti}_{14.3}\text{V}_{28.9}\text{O}_{2.3}$ (**VI**)) образуется рентгеноаморфная фаза (т.е. фаза, неидентифицируемая при рентген-анализе). Пленки данной серии имеют форму петли гистерезиса, характерную для суперпарамагнетиков (**рис.38**). Петли были описаны уравнением Ланжевена:

$$M(H) = M_w \left[\frac{1}{\tanh\left(\frac{\pi(2R_c)^3 M_s H}{6k_B T}\right)} - \frac{6k_B T}{\pi(2R_c)^3 M_s H} \right] + \chi H \quad (5)$$

Из этого уравнения были определены намагниченность насыщения M_w суперпарамагнитной фазы и размер её зерна $2R_c$. С увеличением температуры отжига M_w возрастает с 62 до 120 Гс, а размер зерна ~ 4 нм не меняется. Такое поведение намагниченности насыщения суперпарамагнетика можно объяснить следующим образом: с увеличением температуры отжига титан и бор высвобождаются из ОЦК твердого раствора фазы α -Fe или происходит кристаллизация других ферромагнитных фаз, которые не идентифицируются при рентген-анализе.

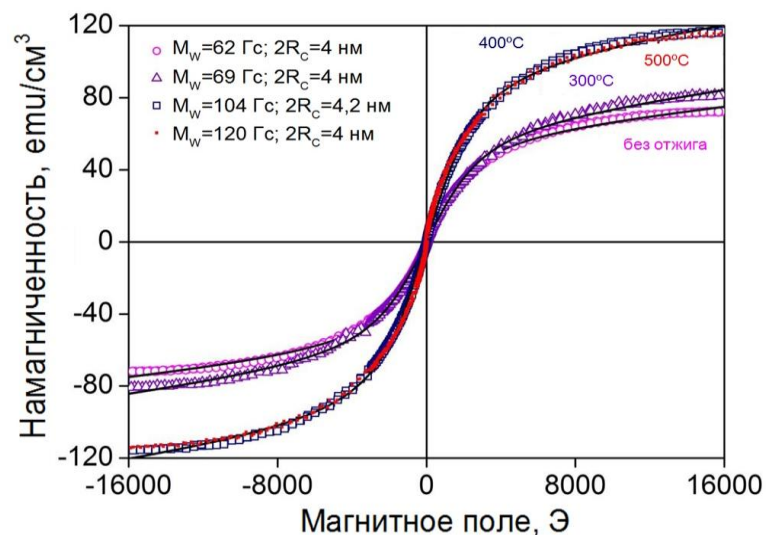


Рис.38. Петли гистерезиса пленок состава $Fe_{54.5}Ti_{14.3}B_{28.9}O_{2.3}$ (VI).

4.3. Результаты исследования образцов нанокристаллических пленок Fe-Zr и Fe-N

Исследуемые образцы пленок Fe-Zr отличались количеством кусочков Zr на железном диске-мишени в процессе магнетронного распыления образцов, а, следовательно, и концентрацией циркония в полученных пленках. Рентгеновская дифракция показала наличие ферромагнитной фазы α -Fe в каждой из исследуемых пленок, именно поэтому образцы обладают хорошими магнитными характеристиками (Таблица 4.3.1).

Таблица 4.3.1. Магнитные свойства нанокристаллических тонких пленок Fe-Zr.

Содержание Zr в пленке, ат. %	Намагниченность насыщения M_s , едм/см ³	Коэрцитивная сила, H_c , Э	Поле анизотропии кристаллита, $D^{1/2}Ha$, Э	Поле анизотропии стохастического домена, $D^{1/2}\langle Ha \rangle$, Э	Относит. радиус стохастического домена, R_L/R_C
0 (А)	1622±108	200±10	857	674	1,2
0,63 (Б)	1593±76	53±2	456	27	6,6
1,78 (В)	1505±140	14±2	231	4	15
2,87 (Г)	1413±198	16±1	136	0,02	371
4,08 (Д)	1292±59	9±1	134	0,09	133

Увеличение содержания циркония в пленке приводит к уменьшению концентрации ферромагнитного железа в химическом составе образца. Эксперимент показал линейный спад намагниченности насыщения при увеличении объемного содержания Zr в пленках (рис. 39). Коэрцитивная сила при увеличении содержания Zr в образце тоже падает, правда, эта зависимость уже нелинейная (рис. 40). Анализ фазового состава образца (А) показал наличие в нем помимо ОЦК-фазы α -Fe еще двух фаз: оксида Fe₃O₄ и нитрида Fe₁₀N. Причем процентное содержание фазы α -Fe по всему объему образца было очень малым (6%). В образце (Б) α -Fe уже стало значительно больше (91%). В оставшихся пленках (В), (Г) и (Д) фазовый анализ показал 100%-ое содержание ОЦК-фазы α -Fe по всему объему пленок (данные из Таблица 2.3.1.). Из написанного выше можно сделать следующий вывод: скорее всего, фазы нитрида и оксида являются высококоэрцитивными, именно поэтому их исчезновение при увеличении содержания циркония в пленках приводит к улучшению магнитномягких свойств.

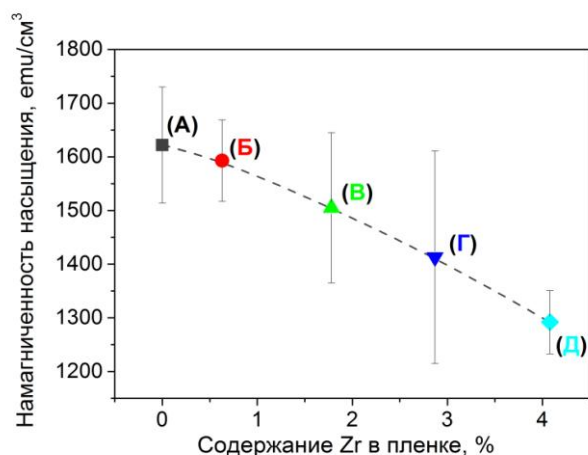


Рис.39. Зависимость намагниченности насыщения от содержания циркония в пленках Fe-Zr.

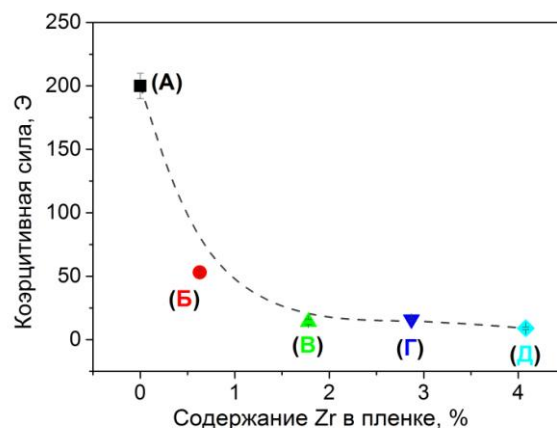


Рис.40. Зависимость коэрцитивной силы от содержания циркония в пленках Fe-Zr.

Чтобы объяснить такое поведение коэрцитивной силы, воспользуемся моделью случайной магнитной анизотропии [3]. Для этого необходимо построить зависимость макроскопических магнитных характеристик (M_S и H_C) от размера кристаллитов (рис. 41, 42). Увеличение размера кристаллита ферромагнитной фазы приводит к увеличению намагниченности насыщения с 1622 Гс до 1292 Гс. Очевидно, что для достижения хороших магнитномягких свойств необходимо «раздробить» зерно ферромагнитной фазы, то есть уменьшить размер кристаллита. Именно этого и удалось достичь в пленках Fe-Zr. Так, увеличивая содержание циркония в пленке, размер кристаллита уменьшается (с 8 нм до 2нм), в то время как коэрцитивная сила падает с 200Э до 9Э.

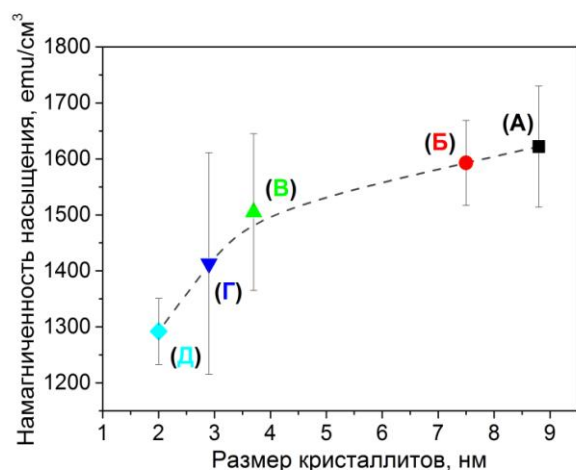


Рис.41. Зависимость намагниченности насыщения от размера кристаллитов в пленках Fe-Zr.

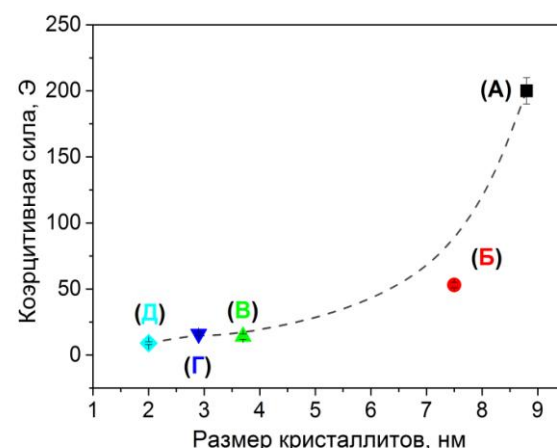


Рис.42. Зависимость коэрцитивной силы от размера кристаллитов в в пленках Fe-Zr.

Пленки Fe-N были получены при изменении давления аргона и азота в атмосфере (от $p_{Ar+N_2} = 0,82$ Па до $p_{Ar+N_2} = 1,195$ Па). Увеличение давления азота существенно повлияло на состав и, вследствие этого, на магнитные характеристики нанокристаллических образцов (Таблица 4.3.2).

Таблица 4.3.2. Магнитные свойства нанокристаллических тонких пленок Fe-N.

Содерж. N в пленке, ат. %	Намагниченность насыщения M_S , ему/см ³	Коэрцитивная сила, H_C , Э	Поле анизотропии кристаллита, $D^{1/2}H_a$, Э	Поле анизотропии стохастического домена, $D^{1/2}\langle Ha \rangle$, Э	Относит. радиус стохастич. домена, R_I/R_C
4,67 (А)	1520±93	82±3	708	42	6,6
4,27 (В)	1461±27	79±3	690	72	4,5
4,05 (С)	1499±44	68±3	714	43	6,5
5,61 (D)	1444±101	140±10	886	1279	0,8
7,21 (Е)	1381±87	225±10	1139	507	1,7

Увеличение концентрации азота в химическом составе образца приводит к уменьшению содержания железа в пленке. Это должно приводить к уменьшению намагниченности насыщения, что и представлено на рис. 43.

Анализ фазового состава пленок Fe-N (Таблица 2.3.2.) показал наличие у образцов (В) и (С) двух фаз: ОЦК-фазы α -Fe и оксида Fe_3O_4 . Ферромагнитная фаза α -Fe является низкокоэрцитивной, в то время как наличие фазы Fe_3O_4 приводит к высоким значениям H_C . Процентное содержание фазы оксида уменьшается при увеличении концентрации N в химическом составе пленки. Это и является причиной уменьшения коэрцитивной силы при переходе (В)-(С) с 79 Э до 68 Э (рис. 44).

Образцы (А), (D) и (Е) оказались трехфазными, в них появилась дополнительная фаза нитрид $Fe_{10}N$. Увеличение концентрации азота в пленке приводит к увеличению процентного содержания фазы нитрида с 31% до 51%, и коэрцитивная сила при этом растет с 82 Э до 225 Э. Это доказывает, что фаза $Fe_{10}N$ высококоэрцитивная, и увеличение ее содержания ухудшает магнитномягкие свойства пленок.

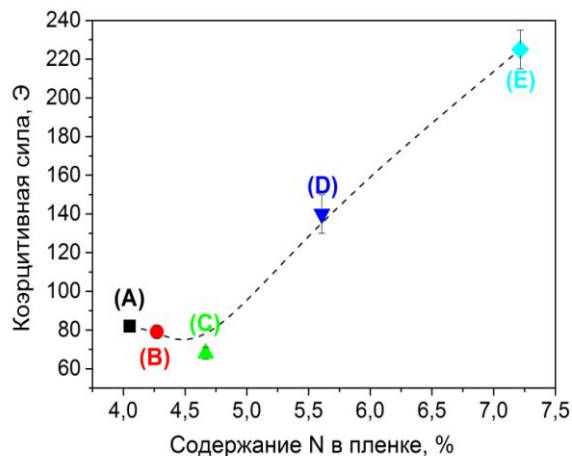
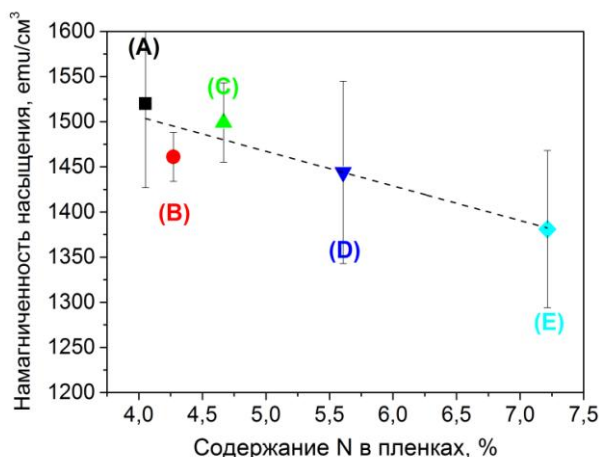


Рис.43. Зависимость намагниченности насыщения от содержания азота в пленках Fe-N.

Рис.44. Зависимость коэрцитивной силы от содержания азота в пленках Fe-N.

Изменение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы при изменении размера кристаллита представлено на **рис. 45** и **рис.46**, соответственно. Увеличение размера кристаллитов ферромагнитной фазы α -Fe приводит к росту намагниченности насыщения с 1381 Гс до 1520 Гс. Коэрцитивная сила уменьшается с 225 Э до 68 Э при увеличении размера кристаллитов с 6,6 нм по 11,7 нм. Пленка (C) обладает наименьшей коэрцитивной силой H_C , так как ее фазовый состав наиболее близок к чистой ОЦК-фазе α -Fe. Таким образом, магнитные свойства пленок Fe-N определяются, главным образом, фазовым составом, а не размером ферромагнитных кристаллитов. Значит, модель случайной анизотропии не применима к пленкам Fe-N.

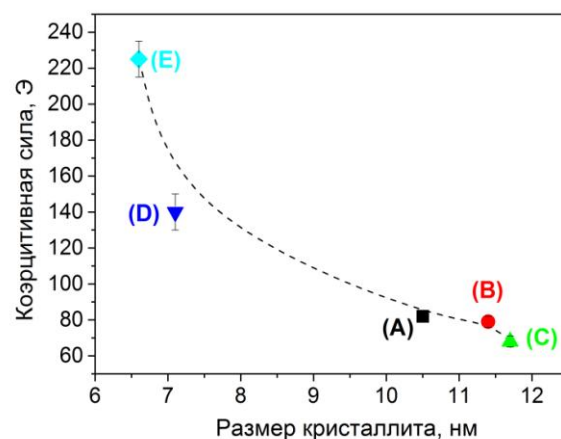
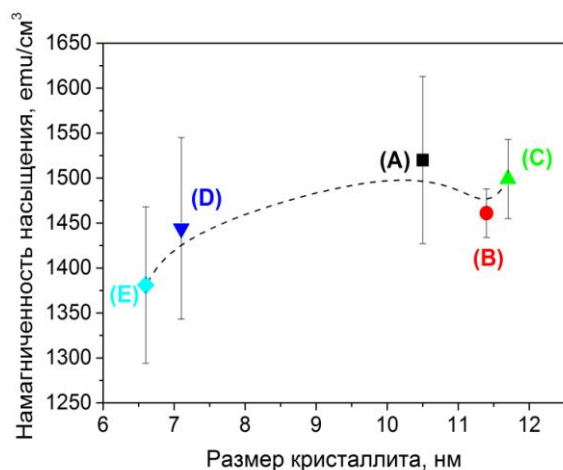


Рис.45. Зависимость намагниченности насыщения от размера кристаллитов в пленках Fe-N.

Рис.46. Зависимость коэрцитивной силы от размера кристаллитов в пленках Fe-N.

4.4. Применимость модели случайной магнитной анизотропии к исследованным нанокристаллическим пленкам на основе железа.

В настоящей работе были изучены пленки четырех химических составов: Fe-ZrN, Fe-TiB₂, Fe-Zr и Fe-N. Для каждой из них была проведена проверка применимости модели случайной магнитной анизотропии. Основным результатом этой модели является установление зависимости коэрцитивной силы от размера кристаллита: $H_C \sim (2R_C)^6$. Поэтому одним из важных результатов проделанной работы является сравнение поведения двух кривых: экспериментально полученной зависимости $H_C(2R_C)$ и теоретической зависимости $H_C \sim (2R_C)^6$ (рис.47).

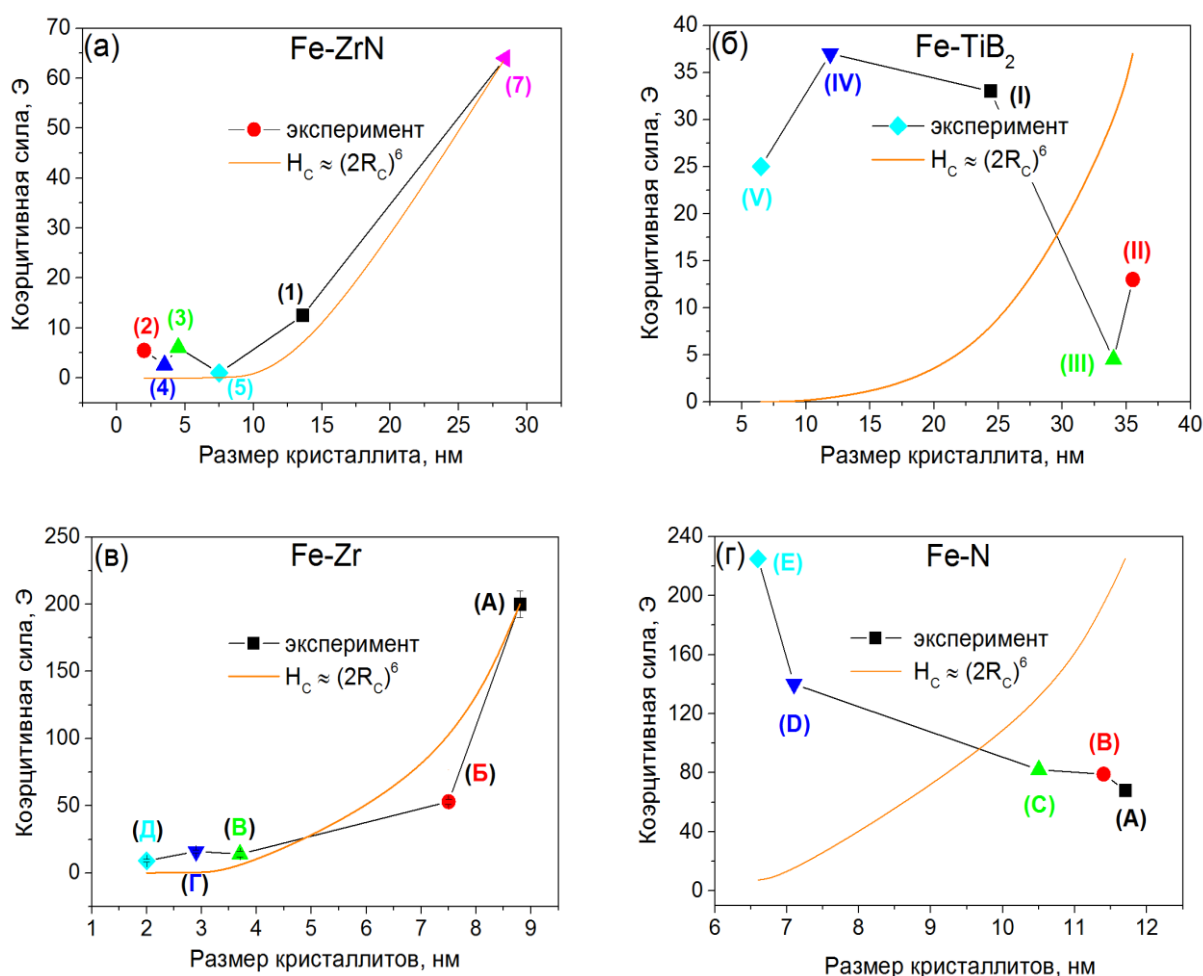


Рис.47. Применимость модели случайной анизотропии к нанокристаллическим пленкам на основе железа.

Выяснилось, что для пленок Fe-ZrN и Fe-Zr зависимости $H_C(2R_C)$ согласуются с моделью случайной магнитной анизотропии, а в пленках Fe-TiB₂ и Fe-N зависимости коэрцитивной силы от размера кристаллита не могут быть описаны в рамках этой модели, что связано с существенным влиянием фазового состава пленок на их магнитные свойства.

Глава 5. Основные результаты

Проведено исследование магнитных свойств серии магнитномягких тонких пленок **Fe-ZrN**, **Fe-TiB₂**, **Fe-Zr** и **Fe-N**, полученных магнетронным напылением, с целью проверки применимости модели случайной анизотропии и метода корреляционной магнитометрии для описания зависимости основных магнитных параметров от размеров кристаллитов.

В частности:

1. Определены основные макроскопические (коэрцитивная сила и намагниченность насыщения) и микроскопические (размер кристаллита, размер стохастического домена) параметры магнитной структуры данных пленок.
2. Для пленок **Fe-Zr** в полном соответствии с моделью случайной анизотропии и методом корреляционной магнитометрии обнаружено уменьшение коэрцитивной силы при уменьшении размеров кристаллитов.
3. Для пленок **Fe-ZrN** была обнаружена тенденция уменьшения коэрцитивной силы при уменьшении размеров кристаллитов. Полученная зависимость качественно хорошо согласуется с моделью случайной анизотропии и методом корреляционной магнитометрии.
4. Для пленок **Fe-TiB₂** и **Fe-N** обнаруженная зависимость коэрцитивной силы H_C от размера кристаллита $2R_C$ не может быть описана в рамках указанной модели, что связано со сложным фазовым составом исследованных пленок.
5. Установлена различная чувствительность магнитных и структурных свойств к температуре отжига. Показано, что для всех исследованных нанокристаллических ферромагнетиков структурные параметры слабо меняются с увеличением температуры отжига до 400°C, в то время как изменение магнитных параметров начинается уже при температурах отжига 300°C, приводя к резкому уменьшению намагниченности насыщения (в два раза), которая практически не изменяется с дальнейшим ростом температуры. Изменение коэрцитивной силы имеет неоднозначный характер с ростом температуры отжига и зависит от параметров изготовления образцов. Установлено, что часовой отжиг пленок **Fe-ZrN** при температуре 500°C существенно уменьшает

коэрцитивную силу, в то время как отжиг при 600°C ухудшает магнитномягкие свойства тонких пленок.

6. Отжиг в пленках серии **Fe-TiB₂** приводит к увеличению намагниченности насыщения относительно значений характерных для неотожженных образцов, а также к формированию высококоэрцитивной фазы при температуре отжига 400°C. Таким образом, термическая обработка при температурах выше 400°C негативно сказывается на магнитномягких свойствах нанокристаллических тонких пленок.

7. Увеличение содержания циркония в пленках **Fe-Zr** приводит к исчезновению побочных высококоэрцитивных фаз нитридов и оксидов, что приводит к уменьшению намагниченности и коэрцитивной силы.

8. При изменении концентрации азота в пленках **Fe-N** намагниченность насыщения незначительно уменьшается, в то время как коэрцитивная сила растет, что связано с формированием высококоэрцитивной фазы нитрида и оксида железа.

Заключение

Магнитные наноструктуры, изученные в данной работе, состоят из магнитных наночастиц размером $2R_C \sim 10$ нм. При условии сильного обменного взаимодействия между наночастицами связь макроскопических магнитных параметров, таких как восприимчивость, коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и т.д., с микроскопическими параметрами, такими как размер наночастицы (кристаллита) и локальная анизотропия, описывается моделью случайной магнитной анизотропии.

Случайная анизотропия приводит к разрушению ферромагнитного дальнего порядка. Но, благодаря обменному взаимодействию, на характерных длинах магнитной ориентационной когерентности $2R_L$ ферромагнитный порядок сохраняется. Следовательно, в наномагнетиках основной элемент исследования – стохастический домен, самопроизвольно образованный большим количеством частиц. Макроскопические магнитные характеристики обусловлены размером и анизотропией этих доменов. Именно поэтому при экспериментальном изучении магнитных наноструктур необходимо проводить исследования микроскопических и макроскопических магнитных величин в совокупности.

Как уже утверждалось, магнитномягкие пленки для современных приложений характеризуются низкой коэрцитивной силой, высокой намагниченностью насыщения и при этом отличаются небольшой толщиной. Исследуемые в этой работе пленки **Fe-ZrN**, **Fe-TiB₂**, **Fe-Zr** и **Fe-N** обладают всеми вышеперечисленными свойствами, что позволяет использовать их в устройствах микроэлектроники. Для улучшения магнитномягких свойств нанокристаллических пленок необходимо «раздробить» зерно. В данной работе было показано, что это можно сделать несколькими способами: увеличить концентрацию легирующих элементов в мишени, либо изменить условия приготовления образцов при напылении. Также можно добиться уменьшения коэрцитивной силы, подвергнув пленки термической обработке, что тоже было экспериментально продемонстрировано в данной работе.

Благодарности

Я хочу поблагодарить коллег из ИМЕТ РАН им. Байкова Харина Евгения Васильевича, Теджетова Валентина Алексеевича и Елену Наумовну Шефтель за предоставленные для исследования образцы, их подробный структурный анализ, а также помощь при освоении методик, используемых в настоящей работе.

Так же мне бы хотелось выразить огромную благодарность моему научному руководителю Семисаловой Анне Сергеевне за ее бесценную помощь в выполнении и написании дипломной работы.

Хочу сказать спасибо всем сотрудникам и преподавателям кафедры магнетизма Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за их неоценимый вклад в приобретение знаний в различных областях физики и накоплении опыта научной работы. Особенно хотелось бы поблагодарить заведующего кафедрой магнетизма Перова Николая Сергеевича за его советы, наставления и поддержку, которую он оказывал мне при выполнении дипломной работы. Еще хочу выразить огромную благодарность доценту кафедры магнетизма Радковской Анне Александровне за доброжелательное отношение и замечания, которые были очень полезны и учтены при написании данной работы.

Список литературы

- [1] Шефтель Е.Н., Банных О. А., «Нанокристаллические пленки магнитномягких сплавов на основе Fe». Металлы, т. 5, стр. 33 – 39, 2006.
- [2] Шефтель Е.Н., «Магнитномягкие нанокристаллические плёнки сплавов Fe – тугоплавкая фаза внедрения для применения в устройствах магнитной записи». Материаловедение, т. 4, стр. 10 – 17, 2009.
- [3] Herzer G., «Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets». IEEE Transactions On Magnetics, Vol. 26 (5), pp.1397 – 1402,1990.
- [4] Sheftel E. N., «Soft Magnetic Nanocrystalline Films of Alloys of Fe—Refractory Interstitial Phase for Application in Devices for Magnetic Recording». Inorganic Materials Applied Research, Vol.1 (1), pp. 17 – 24, 2010.
- [5] Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K., «New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure». Journal of Applied Physics, Vol. 64 (6044), pp. 6044 – 6046, 1988.
- [6] Sakai T., Tsukahara N., Tanimoto H., Ota K., Vurakami H., Kita E., «Magnetic anisotropy of Ni nano-crystals prepared with gas-deposition method». Scripta materialia, Vol. 44 (8), pp. 1359 – 1363, 2001.
- [7] Kita E., Tsukuraha N., Sato H., Ota K., Yangaihara H., Tanimoto H., Ikeda N., «Structure and random anisotropy in singlephase Ni nanocrystals». Applied Physics Letter, Vol. 88 (15), pp. 2501 – 2503, 2006.
- [8] Акулов Н.С., «Ферромагнетизм». Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1939.
- [9] Лифшиц Б. Г., «Физические свойства металлов и сплавов». МАШГИЗ, 1959.
- [10] Шефтель Е.Н., Шалыгина Е.Е., Усманова Г.Ш., Утицких С.И., Мукашева М.А., Inoue M., Fujikawa R., «Влияние отжига на магнитные свойства и микроструктуру нанокompозитных Fe-ZrN плёнок». Письма в Журнал технической физики, т. 33 (2), стр. 64 – 72, 2007.
- [11] Echigoya J., Yue R., «Grain-size dependence of coercive force in sputtered and annealed iron films». Journal of Material Science, Vol.40, pp.3209 – 3212, 2005.
- [12] Gao Y., Shindo D., Bitoh T., Makino A., «Mediated exchange interaction in Fe-Nb-B nanocrystalline soft magnetic materials». Physics Review, V. 40 (17), pp. 2409 - 2412, 2003.
- [13] Flohrer S., Schafer R., Polak C., Herzer G.et al.,«Interplay of uniform and random anisotropy in nanocrystalline soft magnetic alloys». Acta Materialia, pp.2937–2942, 2005.
- [14] McFadyen I. R., Beardsley I. A., «Micromagnetics of Co-based media: Experiment and model (invited)». Journal of Applied Physics, Vol. 67 (9), pp. 5540 – 5543, 1990 .

- [15] Komogortsev S., Iskhakov R., Sheftel E., Harin E., Krikunov A., Eremin E., «Magnetization correlations and random magnetic anisotropy in nanocrystalline films Fe₇₈Zr₁₀N₁₂». Solid State Phenomena, Vol. 190, p. 486-489, 2012.
- [16] Michels A., Weissmuller J., «Magnetic-field-dependent small-angle neutron scattering on random anisotropy ferromagnets». Rep. Prog. Phys., Vol.71, 066501 (37pp) , 2008.
- [17] Iskhakov R., Komogortsev S., «Magnetic Microstructure of Amorphous, Nanocrystalline, and Nanophase Ferromagnets». The Physics of Metals and Metallography, Vol. 112 (7) , 2011
- [18] Комогорцев С., Шефтель Е., «Экспериментальные методы изучения микромагнитной структуры нанокристаллических ферромагнетиков: метод корреляционной магнитометрии». Материаловедение, т. 10, стр. 3 – 9, 2013.
- [19] Ignatchenko V., Iskhakov R., Popov G. «Law of approach of the magnetization to saturation in amorphous ferromagnets». Soviet Physics JETP, Vol. 55 (5), pp. 878 – 886, 1982.
- [20] Исхаков Р., Игнатченко В., Комогорцев С., Балаев А., «Изучение магнитных корреляций в нанокструктурных ферромагнетиках методом корреляционной магнитометрии». Письма в Журнал Технической Физики, т. 78 (10), стр. 1142 – 1146, 2003.
- [21] Антоненко С.В., «Технология тонких пленок». Учебное пособие М.: МИФИ, стр. 104, 2008.
- [22] Григорьянц А.Г., Мисюров А.И., Макаров В.В., «Методы формирования наноразмерных тонких пленок в вакууме». Статья Московского Центра Лазерных Технологий, взята с сайта: <http://mcltpro.ru/assets/files/articles/makarov.pdf>
- [23] Петухов В.Ю., Гумаров Г.Г., «Ионно-лучевые методы получения тонких пленок». Учебное пособие для студентов физического факультета, стр. 87, 2010.
- [24] Komogortsev S.V., Denisova E.A., Iskhakov R.S., Balaev A.D., Chekanova L.A., Kalinin Yu.E. and Sitnikov A.V., «Multilayer nanogranular films (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₅₀(SiO₂)₅₀/α-Si:H and (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₅₀(SiO₂)₅₀/SiO₂: Magnetic properties». Journal of Applied Physics, Vol. 113(17), pp. 105 – 108, 2013.
- [25] Hari Babu V., Rajeswari J., Venkatesh S., Markandeyulu G. «Effect of thickness on structural and magnetic properties in nanocrystalline Fe–N thin films». Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 339, pp. 1 – 5, 2013.
- [26] Sun M., Zhu A., Zhang Q., Liu Q., «A facile strategy to synthesize monodisperse superparamagnetic OA-modified Fe₃O₄ nanoparticles with PEG assistant». Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 369, pp. 49-54, 2014.