

## Фазовое состояние, структура и магнитные свойства плёнок Fe – Zr – N, полученных магнетронным распылением нагретой мишени

Е. Н. Шефтель, В. А. Теджетов, Е. В. Харин,  
Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. О. Титова

Исследованы фазово-структурное состояние и магнитные свойства (индукция насыщения  $B_s$ , и коэрцитивная сила  $H_c$ ) плёнок Fe – Zr – N широкого химического состава, полученных методом реактивного магнетронного распыления в атмосфере Ar + N<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> = 0, 5, 15 об. %) мишеней состава FeZr<sub>x</sub>, нагретых выше температуры Кюри. В плёнках формируются одно- (ОЦК твёрдый раствор α-Fe(Zr,N)), двух- (α-Fe(Zr,N) + Fe<sub>4</sub>N, α-Fe + ZrO<sub>2-x</sub>) и трехфазная (α-Fe(Zr,N) + Fe<sub>4</sub>N + Fe<sub>3</sub>N) нанокристаллическая (размер зерна от 2 до 14 нм), аморфная и смешанная (аморфно-нанокристаллическая) структуры. Плёнки с нанокристаллической структурой являются сильными ферромагнетиками с высокой намагниченностью насыщения  $B_s$  (0,5 – 2,1 Тл) и низкой коэрцитивной силой  $H_c$  (40 – 1100 А/м). Плёнки с аморфной и аморфно-нанокристаллической структурой — слабые ферромагнетики ( $B_s \sim 1 – 7$  мТл).

**Ключевые слова:** магнитномягкие пленки на основе Fe, нанокристаллический, магнетронное напыление, фазово-структурное состояние, статические магнитные свойства.

### Введение

Революционное развитие нанотехнологий, направленное на расширение спектра функциональности магнитной электроники и на создание микро- и наноразмерных устройств [1], выдвигает повышенные требования к комплексу свойств магнитномягких материалов, не достигнутые к настоящему времени. В частности, сочетание высокой индукции насыщения ( $B_s \geq 2$  Тл) и минимально возможной коэрцитивной силы ( $H_c < 1$  Э). В этой связи, значительный интерес представляет класс нанокристаллических плёнок сплавов систем Fe – M<sub>IV</sub>X [2 – 4]. В таких пленках, полученных магнетронным напылением с последующим отжигом, можно сформировать двухфазную структуру (нанокомпозит), представленную основной магнитномягкой фазой, с включениями твёрдой, термодинамически стабильной немагнитной фазы внедрения M<sub>IV</sub>X (нитриды, карбиды, бориды металлов IVA группы Периодической системы). Пленки с такой структурой способны обеспечить сочетание высокой  $B_s$  и малой  $H_c$ .

В литературе, для такого класса плёнок, практически, не представлены результаты исследований связи химического состава, условий получения и термообработки с фазово-структурным состоянием и магнитными свойствами, что является фундаментальной основой для создания магнитномягких материалов с заданными свойствами.

Цель настоящей работы — изучение связи химического состава и температуры отжига с фазово-структурным состоянием и магнитными свойствами плёнок системы Fe – Zr – N широкого спектра составов, полученных магнетронным распылением нагретой мишени.

### Материал и методика исследования

Плёнки для исследований, содержащие ~3 ат. % Zr (доэвтектический состав на равновесной диаграмме состояния Fe – Zr [5]), ~9 ат. % Zr (состав, близкий к эвтектическому), ~33 ат. % Zr (заэвтектический), с соотношением ат.% Zr/ат.% N = 0,3 – 36,5, величина которого зависит от содержания Zr,

получали, используя мишени FeZr<sub>x</sub>, представлявшие собой Fe диск с равномерно распределенными по нему кусочками Zr. В камере магнетрона под действием плазменного факела происходило поверхностное плавление Fe и Zr, образующих сплав в зоне эрозии. Перед каждым распылением мишень с образовавшейся зоной эрозии соответствующего состава перегревали выше температуры Кюри, что делало возможным процесс распыления. Осаждение проводили в газовой атмосфере состава Ar или Ar + N<sub>2</sub> (при объемной доле N<sub>2</sub> в газовой смеси 5 % и 15 %). В качестве подложек использовали пластины из стекла и Ni – Cr сплава. Полученные плёнки подвергали вакуумному отжигу ( $p \sim 10^{-4}$  Па) в течение 1 ч при температурах 300, 400, 500 и 600 °С, в интервале которых, согласно [3], можно сформировать нанокомпозитную структуру.

Элементный состав плёнок, осажденных на стеклянные подложки, определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для более точного определения легких элементов (O и N) в плёнках использовали метод оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Данным методом определяли профиль распределения элементов по глубине осаждённых на модельные подложки из дисков сплава Ni – Cr, а также толщину пленок, которая составляла 1 – 1,8 мкм. Анализ фазово-структурного состояния проводили методом рентгеновской диффрактометрии (полнопрофильный метод Ритвельда). Первоначальную обработку данных, качественный и количественный фазовый анализ осуществляли с помощью пакета программ OUTSET, PHAN и PHAN% [6]. Были определены периоды решётки фаз и размер зерна (принимался равным размеру области когерентного рассеяния).

Петли магнитного гистерезиса измерены на вибрационном магнитометре LakeShore 7407 (США) (погрешность измерения индукции насыщения ~10 %). Все измерения выполнены при комнатной температуре.

### Результаты и обсуждение

Химический анализ исследованных плёнок показал, что во всех плёнках присутствуют следующие элементы: Fe, Zr, N и O (табл. 1). Наличие кислорода в плёнках может быть связано с не достаточно высокой степенью откачки вакуумной камеры (остаточное давление ~10<sup>-3</sup> Па), а также с его существованием в виде примеси в рабочей газовой атмосфере (чистота газом: Ar — 99,993 %, N — 99,999 %).

В плёнках, содержащих ~3 и ~9 ат. % Zr, полученных в газовой атмосфере с 5 об. % N<sub>2</sub> (серии II, III), образуется однофазная нанокристаллическая структура, представленная ферромагнитной фазой α-Fe(Zr,N) — твёрдый раствор N и Zr в α-Fe с ОЦК кристаллической решёткой, с размером зерна от 3,5 до 13,6 нм, в зависимости от химического состава (рис. 1, табл. 1). Об образовании твердого раствора свидетельствует величина параметра решетки ОЦК фазы, превышающая табличное значение для чистого α-Fe — 2,866 Å (табл. 1). Увеличение содержания азота в газовой смеси от 5 до 15 об. % (серии IV, V, VI) при получении этих плёнок приводит к формированию двух- или трехфазной структуры — помимо ОЦК фазы α-Fe(Zr,N) образуются нитриды Fe<sub>4</sub>N и Fe<sub>3</sub>N с ГЦК и гексагональной кристаллической решёткой, соответственно. Размер зерна ОЦК фазы уменьшается от 13,6 нм (для однофазных), до 2,0 нм (для двух- и трехфазных пленок) с увеличением суммарного

Таблица 1

Результаты химического и фазового анализа пленок в исходном состоянии

Серия пленок (*)	Химический состав, ат. %				Фазовый состав [об. % фазы]	Период решетки фазы, Å	Размер зерна, D, нм
	Fe	Zr	N	O			
I (0)	81,1	3,2	<2	13,7	ОЦК α-Fe [65] ГЦК ZrO <sub>2-x</sub> [35]	2,868 5,019	28,4 2,9
II (5)	90,4	2,9	4,7	2,0	ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,904	13,6
III (5)	75,8	8,7	6,8	8,7	ОЦК α-Fe(Zr,N) [~100]	2,900	3,5
IV (15)	82,5	3,1	6,4	8,0	ОЦК α-Fe(Zr,N) [58] Fe <sub>4</sub> N [42]	2,884 3,831	7,5 8,1
V (15)	86,0	4,3	6,7	2,9	ОЦК α-Fe(Zr,N) [58] Fe <sub>4</sub> N [42]	2,918 3,798	2,0 5,5
VI (15)	87,3	2,4	7,4	2,9	ОЦК α-Fe(Zr,N) [31] Fe <sub>4</sub> N [64] Fe <sub>3</sub> N [5]	2,886 3,831 4,686/4,301	4,5 7,6 9,1
VII (15)	43,3	34,8	12,4	9,6	рентгеноаморфная [~50] ГЦК ZrN [~50]	— 4,585	— 5,3
VIII (0)	61,9	32,9	<1	4,3	рентгеноаморфная [~100]	—	—

\* Содержание N<sub>2</sub> в газовой атмосфере, об. %

содержания Zr и N в плёнке и соответственно в твердом растворе на основе  $\alpha$ -Fe (табл. 1, рис. 2). Наблюдаемая закономерность изменения размера зерна ОЦК фазы свидетельствует о действии твёрдорастворного (Zr и N) и дисперсного ( $\text{Fe}_3\text{N}$  и  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) упрочнения ОЦК фазы, тормозящего рост зерна этой фазы в процессе формирования пленки.

Плёнки с  $\sim 3$  ат. % Zr, полученные в газовой атмосфере Ar (серии I), отличаются высокой концентрацией кислорода (13,7 ат. %, серия I) (табл. 1). Наибольшее из всех исследованных плёнок содержание O связано с тем, что их получали при наибольшем, по сравнению с остальными исследованными плёнками, давлении газовой смеси в магнетроне, при наибольшем напряжении на катоде и при наиболее высокой начальной температуре подложки (1 Па, 500 В и 160 °C, в отличие от  $\sim 0,15$  Па,  $\sim 450$  В и  $\sim 80$  °C для остальных пленок). В этих плёнках формируется двухфазная нанокристаллическая структура, представленная ОЦК фазой на основе  $\alpha$ -Fe, слабо легированная Zr и N, с размером зерна  $\sim 30$  нм и оксидной фазой в ГЦК модификации  $\text{ZrO}_{2-x}$ .

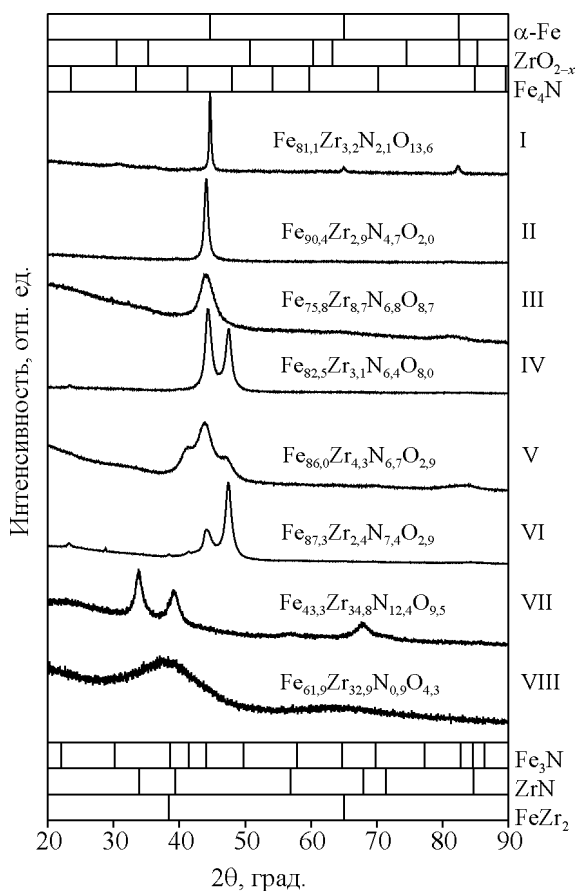


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок в исходном состоянии.

нестехиометрического состава, образующейся в количестве 35 об. % с размером зерна  $\sim 3$  нм (табл. 1). Об образовании фазы  $\alpha$ -Fe, слабо легированной Zr и N, свидетельствует близость величин периода кристаллической решётки ОЦК фазы (2,868 Å, табл. 1) и чистого  $\alpha$ -Fe. Об образовании оксидной фазы нестехиометрического состава свидетельствует значительно меньшая величина периода кристаллической решётки этой фазы (5,019 Å, табл. 1) чем период решетки фазы  $\gamma$ - $\text{ZrO}_2$  в области её гомогенности (5,09 – 5,27 Å) [5]. В процессе формирования этих плёнок кислород, при отсутствии растворимости в  $\alpha$ -Fe, с одной стороны [5], и имея самое высокое сродство к Zr (стандартная энтальпия образования  $-\Delta H_f^0 = 130$  ккал/(моль·атом)) [7] из всех фаз внедрения, образующихся в системе Fe–Zr–N–O, с другой стороны, взаимодействует с Zr, с образованием фазы  $\text{ZrO}_{2-x}$ . Большой размер зерна ферромагнитной ОЦК фазы ( $\sim 30$  нм) в этих плёнках свидетельствует об отсутствии в них эффекта твёрдорастворного и дисперсного упрочнения (фазой  $\text{ZrO}_{2-x}$ ).

В плёнках с высоким содержанием Zr (серии VII и VIII) в исходном состоянии формируется аморфная (рентгеноаморфная) фаза, что свидетельствует об аморфизирующем действии Zr (рис. 1, табл. 1). В пленках этой группы при увеличении содержания N от 0,9 до 12,4 ат. % помимо аморфной фазы образуется нитрид ZrN ГЦК модификации с размером зерна  $\sim 5$  нм (табл. 1).

Образование фаз  $\text{Fe}_4\text{N}$  и  $\text{Fe}_3\text{N}$  в пленках серий IV, V, VI; фазы ZrN в плёнках серии VII и фазы  $\text{ZrO}_{2-x}$  в плёнках серии I свидетельствует о конкуренции термодинамических и кинетических факторов в условиях конденсации и роста плёнок разного состава. Поскольку, сродство Zr к N ( $-\Delta H_f^0 =$

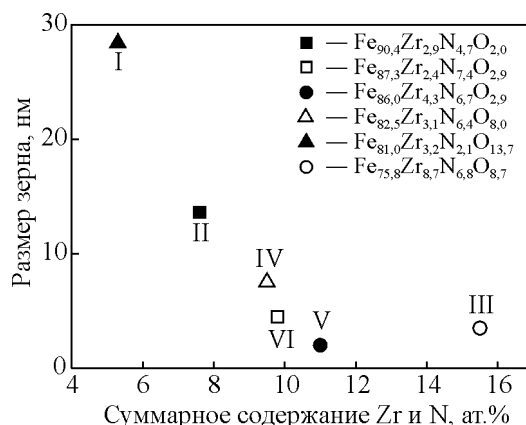


Рис. 2. Зависимость размера зерна ОЦК фазы на основе  $\alpha$ -Fe от суммарного содержания Zr и N в исходных плёнках.

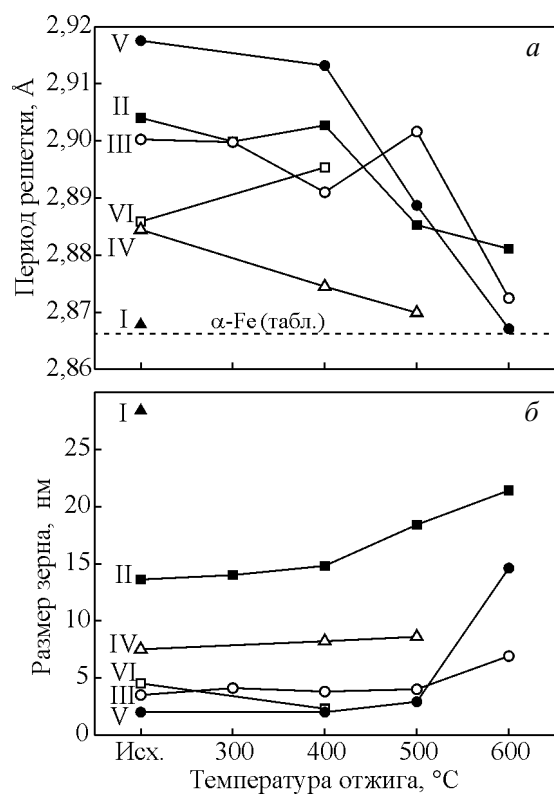


Рис. 3. Влияние температуры отжига на период кристаллической решетки (а) и размер зерна (б) ОЦК фазы на основе  $\alpha$ -Fe в исследованных пленках.

= 355 кДж/(моль·атом)), значительно больше, чем Fe к N ( $-\Delta H_f^0 = 21$  кДж/(моль·атом)) [7], во всех исследованных плёнках, кроме плёнок серии I, в

которые не вводили N, с точки зрения термодинамики, можно было ожидать образование фазы ZrN. Появление фаз  $Fe_4N$  и  $Fe_4N/Fe_3N$  в пленках серий IV, V, VI свидетельствует о превалировании кинетического фактора при формировании фазового состава этих плёнок. Это определяется значительно меньшим временем диффузии атомов N к окружающим их в большом количестве атомам Fe, чем к атомам Zr (закон действующих масс). Термодинамический же фактор определил образование фазы  $ZrO_{2-x}$  ( $-\Delta H_f^0 = 544$  кДж/(моль·атом)) [7] в пленках серии I.

Отжиг пленок, содержащих ~3 и ~9 ат.% Zr (серии II – VI) не изменяет фазовый состав, сформировавшийся в исходном состоянии, но приводит к обеднению ОЦК твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe легирующими элементами (Zr и N), тем в большей степени, чем выше температура отжига, а также способствует некоторому увеличению объёмной доли фаз  $Fe_4N$  и  $Fe_3N$ . Об обеднении твёрдого раствора легирующими элементами с повышением температуры отжига говорит уменьшение периода кристаллической решётки ОЦК фазы (рис. 3а). Отсутствие практически во всех плёнках этой группы роста зерна ОЦК фазы с повышением температуры отжига, по крайней мере, вплоть до 500 °C (рис. 3б) свидетельствует о действии эффекта твёрдорастворного и дисперсного упрочнения ОЦК фазы. При этом следует отметить, что основной вклад в термическую стабильность размера ферромагнитного зерна, то есть в упрочнение материала, вносит твёрдорастворное упрочнение. Это подтверждается фактом, что

Таблица 2

Влияние отжига на фазовый состав пленок

Серия пленок	Фазовый состав [об. %] (размер зерна после отжига, нм)				
	Исходный	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
II	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [~100] (13,6)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [~100] (14,0)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [~100] (14,8)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [~100] (18,4)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [~100] (21,4)
III	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [~100] (3,5)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [~100] (4,1)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [~100] (3,8)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [~100] (4,0)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [~100] (6,9)
IV	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [58] (7,5) $Fe_4N$ [42] (8,1)	*	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [53] (8,2) $Fe_4N$ [47] (8,3)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [48] (8,6) $Fe_4N$ [52] (8,5)	*
V	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [58] (2,0) $Fe_4N$ [42] (5,5)	*	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [61] (2,0) $Fe_4N$ [39] (6,7)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [51] (2,9) $Fe_4N$ [49] (6,1)	$\alpha$ -Fe [28] (14,6) $Fe_3N$ [57] (3,4) $ZrO_2$ [15] (3,7)
VI	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [31] (4,5) $Fe_4N$ [64] (7,6) $Fe_3N$ [5] (9,1)	*	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [34] (2,3) $Fe_4N$ [56] (10,2) $Fe_3N$ [10] (11,3)	*	*
VII	рентгеноаморфная [~50] ZrN [~50] (5,2)	*	рентгеноаморфная [~50] ZrN [~50] (5,3)	*	*
VIII	рентгеноаморфная [~100]	рентгеноаморфная [~100]	рентгеноаморфная [~100]	рентгеноаморфная [~50] $ZrO_2$ [~50] (16,5)	рентгеноаморфная [~50] $ZrO_2$ [~50] (22,7)

\* — Отжиг не проводили.

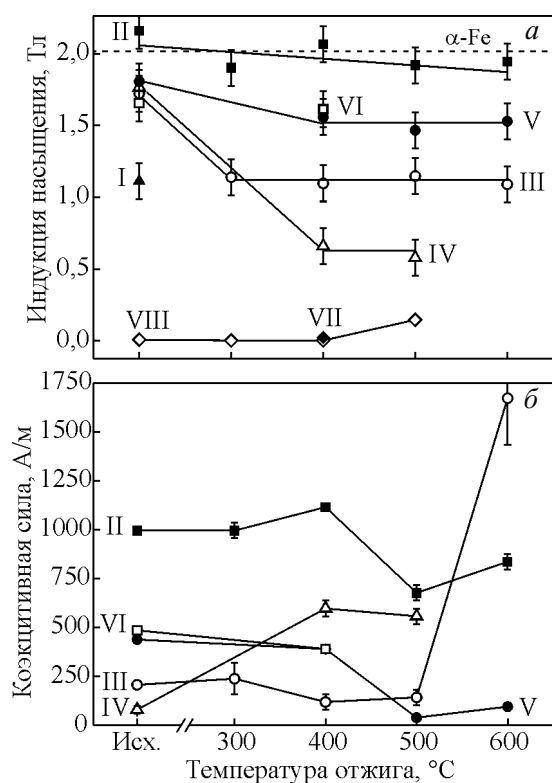


Рис. 4. Влияние температуры отжига на величины индукции насыщения (а) и коэрцитивной силы (б) в исследованных пленках.

после отжига при 600 °C период решётки ОЦК фазы уменьшается от плёнок серии II, к плёнкам серии III и затем к плёнкам серии V (рис. 3а). При этом размер зерна ОЦК фазы увеличивается, относительно не отожженных плёнок, в ~1,5, ~2 и ~7 раз, соответственно (рис. 3б, табл. 2).

Отжиг плёнок с высоким содержанием Zr (серия VIII) при 500 °C приводит к частичной кристаллизации аморфной фазы с образованием ~ 50 об. %  $ZrO_2$  с размером зерна ~ 16 нм, который увеличивается до ~23 нм после отжига при 600 °C (табл. 2). Отжиг плёнок серии VII при 400 °C не изменяет фазовое состояние, сформированное при напылении: ~ 50 об. % аморфной фазы и ~50 об. % ГЦК ZrN (табл. 2). Таким образом, при высоком содержании Zr (~33 об.%) в плёнках формируется аморфная фаза в значительной степени устойчивая вплоть до 600 °C.

По результатам измерения магнитных свойств исследованные плёнки можно разделить на две группы: сильные ферромагнетики (серии I–VI) с высокой индукцией насыщения  $B_s$  (0,5–2,1 Тл) и низкой коэрцитивной силой  $H_c$  (40–1100 А/м) (рис. 4а, 4б) и слабые ферромагнетики (серии VII и VIII),  $B_s = 1–7$  мТл и  $H_c = 16–4000$  А/м (рис. 4а).

В первой группе плёнок величину  $B_s$  определяют четыре фактора: 1) объемная доля ферромагнитной фазы на основе  $\alpha$ -Fe, 2) степень её легированности N и Zr (оценивается по величине периода кристаллической решетки ОЦК фазы), 3) объемная доля ферромагнитных нитридных фаз ( $Fe_4N$  и  $Fe_3N$ ) или неферромагнитной оксидной фазы ( $ZrO_{2-x}$ ), 4) содержание Fe в плёнке. Так, величина  $B_s$  однофазных плёнок (серии II, III) уменьшается от ~1,1–2,1 Тл до ~0,6–1,6 Тл в плёнках, содержащих нитридные фазы (серии IV, V, VI, рис. 4а). При этом, уменьшение содержания Fe в однофазных плёнках от 90,4 ат. % (серия II) до 75,8 ат. % (серия III) приводит к снижению  $B_s$  от ~2,1 до ~1,1 Тл, соответственно. В гетерофазных плёнках с нитридами сокращение содержания Fe от 86,0–87,3 (серии V, VI) до 82,5 ат. % (серия IV) — к ослаблению  $B_s$  от ~1,6 до ~0,6 Тл, соответственно (рис. 4а). Как видно из табл. 1 и рис. 4а для всех исследованных плёнок имеет место общая тенденция к уменьшению  $B_s$  при понижении содержания Fe в плёнках. Отжиг при температурах 300, 400 °C плёнок серий III, IV, V приводит к снижению величины  $B_s$ , что может быть связано с уменьшением энергии обменного взаимодействия, обусловленным изменением величины остаточных макронапряжений, как было показано на подобных пленках [8], и, практически, не влияет на  $B_s$  остальных исследованных плёнок (рис. 4а).

В плёнках первой группы, сильных ферромагнетиках (серии I–VI), коэрцитивная сила плёнок в исходном состоянии уменьшается при сокращении размера зерна ОЦК фазы (рис. 2, 4б), что согласуется с моделью случайной магнитной анизотропии [9]. При отжиге во всех исследованных пленках происходят немонотонные изменения  $H_c$  с повышением температуры. Следует отметить, что в пленках, характеризующихся наибольшей величиной  $B_s$  (серий II, III, V), коэрцитивная сила  $H_c$  после отжига при 500 °C имеет наименьшее значение (рис. 4б). Это явление, с учетом неизменного размера зерна ОЦК фазы при повышении температуры отжига до 500 °C (рис. 3б) и уменьшения периода кристаллической решётки (рис. 3а), связано, как показано в [10] на плёнках близких составов, с изменениями параметров магнитной структуры, в частности, с уменьшением энергии эффективной локальной магнитной анизотропии, увеличением эффективной обменной энергии, а также со снижением до минимальных значений остаточных макронапряжений в плёнках [8]. Увеличение коэрцитивной силы после отжига при 600 °C (рис. 4б) может быть связано, в том числе, с ростом зерна ОЦК фазы (рис. 3б).

В плёнках второй группы, слабых ферромагнетиках (серии VII, VIII), отжиг вплоть до 400 °C не

приводит к изменению фазово-структурного состояния и значений магнитных свойств, например, индукция насыщения  $B_s$  и коэрцитивная сила  $H_c$  у плёнок серии VII сохраняют значения 63 мТл и 4000 А/м, соответственно.

Плёнки серии VIII, которые в исходном состоянии слабые ферромагнетики ( $B_s = 7$  мТл), после отжига при 600 °С становятся сильными ферромагнетиками ( $B_s = 138$  мТл). По-видимому, это может быть связано с происходящими в аморфной фазе при отжиге на 600 °С фазово-структурными изменениями (помимо образования фазы  $ZrO_2$  (табл. 2)) и изменением химического состава формирующихся при этом фаз.

## Выводы

1. Методом реактивного магнетронного распыления в атмосфере Ar + N<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> = 0, 5, или 15 об. %) мишеней состава FeZr<sub>x</sub>, нагретых выше температуры Кюри, получены плёнки на стеклянных подложках, содержащие от 3 до 35 ат. % Zr при ат. % Zr/ат. % N от 0,3 до 36,5.

2. В зависимости от химического состава в плёнках формируются одно- (ОЦК твёрдый раствор  $\alpha$ -(FeN<sub>2</sub>Zr)), двух- ( $\alpha$ -(FeN<sub>2</sub>Zr) + Fe<sub>4</sub>N,  $\alpha$ -Fe + ZrO<sub>2-x</sub>) и трехфазная ( $\alpha$ -(FeN<sub>2</sub>Zr) + Fe<sub>4</sub>N + Fe<sub>3</sub>N) нанокристаллическая (размер зерна от 2 до 14 нм), аморфная и аморфно-нанокристаллическая структуры.

3. Отжиг пленок при повышении температуры от 300 до 600 °С приводит к обеднению ОЦК твердого раствора цирконием и азотом в отсутствие роста зерна этой фазы, к незначительному увеличению объёмной доли фаз Fe<sub>4</sub>N и Fe<sub>3</sub>N, к частичной нанокристаллизации аморфной фазы.

4. Нанокристаллические плёнки являются сильными ферромагнетиками с высокой с индукцией насыщения  $B_s$  (0,5 – 2,1 Тл) и низкой коэрцитивной силой  $H_c$  (40 – 1100 А/м). При отжиге с повышением температуры величины  $B_s$  и  $H_c$  уменьшаются, причем  $H_c$  достигает минимального значения при 500 °С.

5. Показано, что индукцию насыщения нанокристаллических плёнок определяют объёмная доля ферромагнитной фазы, её химический состав, объёмная доля нитридной (Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>3</sub>N) или оксидной (ZrO<sub>2-x</sub>) фазы, содержание Fe в плёнке.

6. Плёнки с аморфной или аморфно-нанокристаллической структурой являются слабыми ферромагнетиками с низкой индукцией насыщения (1 – 7 мТл).

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (15-08-02831а) и Научной школы РФ (НШ-6207.2014.3).*

## Литература

1. Akyildiz I.F., Jornet J.M. Electromagnetic wireless nanosensor networks, Nano Communication Networks, 2010, v. 1, iss. 1, p. 3 – 19.
2. Nago K., Sakakima H., Ihara K. Microstructures and magnetic properties of Fe-(Ta, Nb, Zr)-N Alloy Films, IEEE Trans. J. on Magn. in Japan, 1992, v. 7, no. 2, p. 119 – 127.
3. Yamauchi K., Yoshizawa Y. Recent development of nanocrystalline soft magnetic alloys, Nanostructured Mater., 1995, v. 6, p. 247 – 254.
4. Шефтель Е. Н., Магнитомягкие нанокристаллические пленки сплавов Fe-тугоплавкая фаза внедрения для применения в устройствах магнитной записи. Материаловедение, 2009, № 4, с. 10 – 17.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем, Под. Ред. Лякишева Н.П., Москва, Машиностроение, 1997, т. 2, с. 1024; 2001, т. 3., к. 1, с. 872.
6. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А., Программы для рентгеновского анализа поликристаллов, МИТОМ, 2000, № 8, с. 16 – 20.
7. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: МИР, 1974, 294 с.
8. Шефтель Е.Н., Иванов А.Н., Усманова Г.Ш. Рентгеновские исследования эволюции фазово-структурного состояния и макронапряжений при отжиге магнитомягких пленок Fe<sub>95-x</sub>Zr<sub>5</sub>N<sub>x</sub>, полученных методом ионно-плазменного напыления. Кристаллография, 2014, т. 59, № 2, с. 306 – 315.
9. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials, Acta Materialia, 2013, v. 61, p. 718 – 734.
10. Шефтель Е.Н., Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Сидоренко П.К., Чеканова Л.А., Перов Н.С., Иванов А.Н. Исследование магнитных свойств и параметров магнитной структуры нанокристаллических пленок Fe<sub>79</sub>Zr<sub>10</sub>N<sub>11</sub>. Известия РАН: Серия физическая, 2010, т. 74, № 10, с. 1510 – 1512.

## References

1. Akyildiz I.F., Jornet J.M., Electromagnetic wireless nanosensor networks, Nano Communication Networks, 2010, vol. 1, iss. 1, pp. 3 – 19.
2. Nago K., Sakakima H., Ihara K., Microstructures and magnetic properties of Fe-(Ta, Nb, Zr)-N alloy films, IEEE Trans. J. on Magn. in Japan, 1992, vol. 7, no. 2, pp. 119 – 127.
3. Yamauchi K., Yoshizawa Y., Recent development of nanocrystalline soft magnetic alloys, Nanostructured Mater., 1995, vol. 6, pp. 247 – 254.
4. Sheftel E.N., Soft magnetic nanocrystalline films of alloys of Fe-refractory interstitial phase for application in devices for magnetic recording. Inorg. Mater.: Appl. Res., 2010, vol. 1, pp. 17 – 24.
5. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskikh sistem [Phase diagrams of binary metallic

- systems], Moscow, Mashinostroenie Publ., 1997, vol. 2, pp.1024; 2001, vol. 3, book. 1, pp. 872.
6. Shelekhov E.V., Sviridova T.A., Programs for X-ray analysis of polycrystals, Metal Science and Heat Treatment, 2000, vol. 42, pp. 309 – 313.
  7. Tot L. *Karbidy i nitridy perekhodnykh metallov* [Carbides and nitrides of transition metals], Moscow, MIR Publ., 1974, 294 p.
  8. Sheftel E.N., Ivanov, A.N., Usmanova G.Sh., X-Ray diffraction study of the evolution of phase and structural state and macroscopic stress during annealing of soft magnetic  $Fe_{95-x}Zr_5N_{(x)}$  films prepared by ion-plasma deposition, Crystallography reports, 2014, vol.59, iss. 2, pp. 266 – 275.
  9. Herzer G., Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials, Acta Materialia, 2013, vol. 61, pp. 718 – 734.
  10. Sheftel E.N., Sidorenko P.K., Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Chekanova L.A., Perov N.S., Ivanov A.N., Investigation of the magnetic properties and magnetic structure parameters of nanocrystalline  $Fe_{79}Zr_{10}N_{11}$  films. Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics, 2010, vol. 74, no. 10, pp. 1449 – 1451.

*Статья поступила в редакцию 15.07.2015 г.*

**Шефтель Елена Наумовна** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва, 119991, Ленинский проспект, 49), доктор технических наук, профессор, специалист в области магнитомягких материалов, нанокристаллических и аморфных материалов, способов упрочнения металлов и сплавов. E-mail: sheftel@imet.ac.ru.

**Теджетов Валентин Алексеевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва, 119991, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист по кристаллографии и фазово-структурным исследованиям. E-mail: velmurad@yandex.ru.

**Харин Евгений Васильевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва, 119991, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист в области исследования магнитных свойств наноматериалов. E-mail: harin-eugene@yandex.ru.

**Кирюханцев-Корнеев Филипп Владимирович** — Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС” (Москва, 119991, Ленинский проспект, 4), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области ионного и плазменного напыления нанокompозитных покрытий. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**Титова Александра Олеговна** — Московский государственный университет им. Ломоносова (Москва, 119991, Ленинские горы, 1), студент, специалист по исследованиям магнитной структуры материалов. E-mail: alextitova93@gmail.com.

## **Phase composition, structural state and magnetic properties of Fe – Zr – N films produced by magnetron sputtering of heated target**

**E. N. Sheftel, V. A. Tedzhetov, E. V. Harin,  
F. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. O. Titova**

The results of studies of the phase-structural state and magnetic properties (saturation induction  $B_s$  and coercive force  $H_c$ ) of Fe – Zr – N films characterized by wide chemical composition interval are presented. The films were obtained by reactive magnetron sputtering in an atmosphere of Ar + N<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> = 0,5, 15 vol.%) using FeZr<sub>x</sub> target heated above the Curie temperature. A single-phase (bcc solid solution of  $\alpha$ -Fe(Zr,N)), two- ( $\alpha$ -Fe(Zr,N) + Fe<sub>4</sub>N,  $\alpha$ -Fe + ZrO<sub>2-x</sub>) and three-phase ( $\alpha$ -Fe(Zr,N) + Fe<sub>4</sub>N + Fe<sub>3</sub>N) nanocrystalline (grain size — 2 – 14 nm), amorphous and mixed (amorphous+nanocrystalline) structure are formed in the films. The nanocrystalline films are strong ferromagnetics, which exhibit a high saturation induction  $B_s$  (0.5 – 2.1 T) and a low coercive force  $H_c$  (40 – 1100 A/m). The films with amorphous and mixed (amorphous+nanocrystalline) structure are weak ferromagnetics ( $B_s \sim 1 – 7$  mT).

**Key words:** Fe-based soft magnetic films, nanocrystalline, magnetron sputtering, phase-structural state, static magnetic properties.

---

**Sheftel Elena** — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, (Moscow, 119991, Leninsky prospect, 49), DrSci (Eng), Professor, expert in the field of soft magnetic materials, nanocrystalline and amorphous materials as well of methods of strengthening of metals and alloys. E-mail: sheftel@imet.ac.ru.

**Tedzhetov Valentin** — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, (Moscow, 119991, Leninsky prospect, 49), junior research fellow, expert in the field of crystallography and phase-structural studies. E-mail: velmurad@yandex.ru.

**Harin Eugeni** — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, (Moscow, 119991, Leninsky prospect, 49), junior research fellow, specialist in the study of the magnetic properties of nanomaterials, e-mail: harin-eugene@yandex.ru.

**Kiryukhantsev-Korneev Philipp** — The National University of Science and Technology MISiS, (119991, Leninsky Prospekt, 4), senior researcher, expert in the field of ion and plasma sputtering of nanocomposite films, e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**Titova Alexandra** — Lomonosov Moscow State University, (119991, Leninskiye Gory, 1), undergraduate, specialist in the study of magnetic structure of materials, e-mail: alexitova93@gmail.com.