

УДК 621.793.18:539.216.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-65-75

Исследование процессов формирования неравновесного фазово-структурного состояния в пленках FeTiB, полученных магнетронным напылением

© 2020 г. **Е.Н. Шефтель, В.А. Теджетов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Е.В. Харин, Г.Ш. Усманова, О.М. Жигалина**

Институт металлургии и материаловедения (ИМЕТ) им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, г. Москва

Московский государственный технический университет (МГТУ) им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.02.20 г., доработана 06.07.20 г., подписана в печать 10.07.20 г.

Аннотация: Основными тенденциями современной развивающейся магнитной микроэлектроники являются миниатюризация и быстроедействие при обеспечении эффективности работы в МГц- и ГГц-интервалах частот магнитных полей. Создание новых магнитных материалов, характеризующихся свойствами, обеспечивающими реализацию этих тенденций, является важнейшей фундаментальной и прикладной проблемой материаловедения. В этой связи проявляется интерес к нанокристаллическим магнитомягким сплавам систем Fe–Me–X (Me – один из переходных металлов IVb группы Периодической системы элементов, X – один из легких элементов N, C, O, B), получаемых в виде пленок. Такие пленки, характеризующиеся двухфазной структурой Fe/MeX, способны, как было показано ранее авторами настоящей статьи на пленках системы Fe–Zr–N, обеспечить сочетание высокой индукции насыщения (B_s), низкой коэрцитивной силы (H_c) и повышенных показателей твердости и термической стабильности структуры. Пленки готовили по технологии магнетронного напыления. Полученные и опубликованные ранее авторами настоящей статьи данные о пленках системы Fe–Ti–B свидетельствуют о перспективности их применения в современной микроэлектронике. Какие-либо другие опубликованные результаты исследований пленок FeTiB в контексте их применения в устройствах микроэлектроники отсутствуют. В настоящей работе продолжены начатые ранее исследования пленок FeTiB, направленные на выявление химического и фазового составов, обеспечивающих требуемый для применения в микроэлектронике уровень свойств. Методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока получены нанокристаллические пленки, содержащие Ti от 0 до 14,3 ат.% и B от 0 до 28,9 ат.%. Фазово-структурное состояние пленок исследовано методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. По фазовому составу все пленки делятся на 3 группы: однофазные (пересыщенный твердый раствор Ti в α -Fe), двухфазные (α -Fe(Ti)/ α -Ti, α -Fe(Ti)/TiB₂, α -Fe(Ti)/FeTi, α -Fe(Ti)/Fe₂B) и рентгеноаморфные. Показано, что пленки, обозначенные как рентгеноаморфные, характеризуются смешанной структурой, представленной твердым раствором α -Fe(Ti) с размером зерна в интервале от 0,7 до 2,0 нм и аморфной фазой. Сделано обоснованное предположение об обогащении аморфной фазы бором. Дана количественная оценка размера зерна фазы α -Fe(Ti) и его зависимости от химического и фазового составов пленок. Установлено, что механизмы твердорастворного и дисперсионного упрочнения определяют размер зерна этой фазы.

Ключевые слова: магнитомягкие нанокристаллические пленки FeTiB, магнетронное напыление, фазовый состав, структурные характеристики.

Шефтель Е.Н. – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотрудник лаборатории № 7 Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) (119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49).
E-mail: esheftel@imet.ac.ru.

Теджетов В.А. – мл. науч. сотрудник лаборатории № 7 ИМЕТ РАН. E-mail: vtedzhetov@imet.ac.ru.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник Научно-учебного центра СВС, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Харин Е.В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории № 7 ИМЕТ РАН. E-mail: ekharin@imet.ac.ru.

Усманова Г.Ш. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории № 7 ИМЕТ РАН. E-mail: gusmanova@imet.ac.ru.

Жигалина О.М. – докт. физ.-мат. наук, проф., вед. науч. сотрудник лаборатории электронной микроскопии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Института кристаллографии им. А.В. Шубникова (119333, г. Москва, Ленинский пр-т, 59); профессор кафедры материаловедения МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 5). E-mail: zhigal@crys.ras.ru.

Для цитирования: Шефтель Е.Н., Теджетов В.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Харин Е.В., Усманова Г.Ш., Жигалина О.М. Исследование процессов формирования неравновесного фазово-структурного состояния в пленках FeTiB, полученных магнетронным напылением. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 65–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-65-75.

Investigation of the processes of the formation of a nonequilibrium phase-structural state in FeTiB films obtained by magnetron sputtering

E.N. Sheftel, V.A. Tedzhetov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.V. Harin, G.Sh. Usmanova, O.M. Zhigalina

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMMS) of RAS, Moscow

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow

Federal Research Center Crystallography and Photonics of RAS, Moscow

Bauman Moscow State Technical University, Moscow

Received 06.02.2020, revised 06.07.2020, accepted for publication 10.07.2020

Abstract: The main trends of modern developing magnetic microelectronics are miniaturization and speed, while ensuring efficient operation in the MHz and GHz frequency ranges of magnetic fields. Developing new magnetic materials featured by properties that ensure the implementation of these trends is the key fundamental and applied problem of materials science. In this regard, Fe–Me–X nanocrystalline soft magnetic alloys (Me is one of the metals from Group IVb of the Periodic Table, X is one of the N, C, O, B light elements) obtained in the form of films are of interest. As shown earlier by the authors of this article on Fe–Zr–N films, such films featuring by the Fe/MeX two-phase structure can provide a combination of high saturation induction (B_s), low coercive force (H_c), high hardness, and thermal stability of the structure. The films were produced by magnetron sputtering. The data obtained and published by the authors on the Fe–Ti–B films earlier indicate great prospects for their application in modern microelectronics. There are no any other published results of FeTiB film studies in the context of microelectronics applications. In this paper, we continue the studies of FeTiB films started earlier to identify the chemical and phase composition providing the level of properties required for film application in microelectronics. Nanocrystalline films containing 0 to 14.3 at.% Ti and 0 to 28.9 at.% B were obtained by DC magnetron sputtering. The phase-structural state of the films was studied by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. All films are divided into 3 groups according to phase composition: single-phase (supersaturated solid solution of Ti in α -Fe), two-phase (α -Fe(Ti)/ α -Ti, α -Fe(Ti)/TiB₂, α -Fe(Ti)/FeTi, α -Fe(Ti)/Fe₂B) and XRD amorphous. It is shown that XRD amorphous films feature by a mixed structure represented by a solid solution of α -Fe(Ti) with a grain size between 0.7 and 2 nm and an amorphous phase. A reasonable assumption is made on the amorphous phase enrichment by boron. A quantitative assessment of the α -Fe(Ti) phase grain size and its dependence on the chemical and phase composition of the films is given. The mechanisms of solid solution and dispersion hardening determine the grain size of this phase.

Keywords: FeTiB soft magnetic nanocrystalline films, magnetron sputtering, phase composition, structural characteristics.

Sheftel E.N. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Leading researcher of the Laboratory No. 7, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMMS) of RAS (119334, Russia, Moscow, Leninskii pr., 49). E-mail: esheftel@imet.ac.ru.

Tedzhetov V.A. – Junior researcher of the Laboratory No. 7, IMMS RAS. E-mail: vtedzhetov@imet.ac.ru.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Eng.), Leading research scientist of the Scientific-Educational Centre of SHS; Associate professor of the Department of powder metallurgy and functional coatings, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Harin E.V. – Cand. Sci. (Eng.), Researcher of the Laboratory No. 7, IMMS RAS. E-mail: ekharin@imet.ac.ru.

Usmanova G.Sh. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher of the Laboratory No. 7, IMMS RAS. E-mail: gusmanova@imet.ac.ru.

Zhigalina O.M. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading research scientist of the Laboratory of electron microscopy, Federal Research Center Crystallography and Photonics of RAS (119333, Russia, Moscow, Leninskii pr., 59); Professor of the Department «Material science», Bauman Moscow State Technical University (105005, Russia, Moscow, 2-nd Baumanskaya str., 5). E-mail: zhigal@crys.ras.ru.

For citation: Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Harin E.V., Usmanova G.Sh., Zhigalina O.M. Investigation of the processes of the formation of a nonequilibrium phase-structural state in FeTiB films obtained by magnetron sputtering. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 65–75 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-65-75.

Введение

Основными тенденциями современной развивающейся магнитной микроэлектроники являются миниатюризация и быстродействие при обеспечении эффективности работы в МГц- и ГГц-интервалах частот магнитных полей. В этой связи создание новых магнитных материалов, характеризующихся свойствами, обеспечивающими реализацию этих тенденций, является актуальнейшей задачей материаловедения. Революционные изменения в магнитной микроэлектронике, начавшиеся в середине 90-х годов прошлого столетия, в значительной степени были инициированы экспериментальным доказательством того, что нанокристаллические ферромагнетики обладают уникальными магнитными свойствами [1]. Это привело к созданию и применению ряда нанокристаллических сплавов на основе Fe, получаемых методом быстрой кристаллизации расплава в виде лент толщиной 10–50 мкм [2].

В то же время в научном сообществе был проявлен интерес к новому классу нанокристаллических магнитомягких сплавов систем Fe—Me—X (Me — один из переходных металлов IV группы Периодической системы элементов, X — один из легких элементов — N, C, O, B), получаемых в виде пленок [3–5]. Особый интерес к таким пленкам был проявлен в связи с перспективой их применения в миниатюрных и быстродействующих устройствах аудио- и видеотехники в качестве магнитных сердечников головок записи/воспроизведения [6]. Для нового класса пленок в работе [7] впервые для магнитных материалов был сформулирован физико-химический подход к выбору химического состава и условий формирования структуры, обеспечивающих, как было позже показано на примере пленок Fe—Zr—N [8], сочетание высокой индукции насыщения (B_s), низкой коэрцитивной силы (H_c) и высокой твердости.

Этот подход состоит в выборе в квазибинарной системе Fe—MeX сплава эвтектического состава, получении его пленок в аморфном или кластерном состоянии методом магнетронного напыления и последующем отжиге, формирующем в пленках нанокристаллическую структуру. Последняя должна быть представлена основной ферромагнитной фазой на основе Fe и упрочняющими ее дисперсными включениями неферромагнитной термодинамически стабильной и твердой фазы внедрения MeX (структура нанокомпозита Fe/MeX).

Описанный подход был применен к магнитомягким объемным сплавам на основе Fe, получаемым через отливку. В результате были разработаны сплавы, в том числе состава, мас. %: (Fe—9,5Si—5,5Al)—TiB₂, характеризующиеся комплексом магнитных (высокие значения индукции насыщения и магнитной проницаемости в интервале МГц-частот) и механических (твердость, износостойкость) свойств, не достигаемых на других объемных магнитомягких сплавах [9, 10].

В доступной литературе отсутствуют данные о пленочных сплавах на основе Fe, содержащих твердую неферромагнитную фазу TiB₂, кроме выполненной нами ранее работы [11]. В настоящей работе, посвященной изучению фазово-структурного состояния пленок сплавов системы Fe—Ti—B, значительно расширен диапазон составов по Ti и B и условий магнетронного осаждения пленок по сравнению с рассмотренными ранее в работе [11].

Материалы и методы исследований

Пленки системы Fe—Ti—B получали методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока из составных мишеней, представлявших собой Fe-диск площадью 110 см², покрытый керамическими пластинами TiB₂ или TiB, которые располагались в зоне эрозии мишени (69 см²). Пластины TiB₂ и TiB получали методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Первую серию пленок, содержащих Ti и B в атомном соотношении 1 : 2, получали из мишеней Fe + TiB₂, в которых площадь, занятая керамическим компонентом, менялась от 0 до 37 см². Учитывая, что при наличии примесного кислорода в пленках Fe—Ti—B концентрационная область составов, отвечающих условию Ti/B = 1 : 2, смещается к большим концентрациям Ti [12, 13], вторую серию пленок получали из мишеней Fe + TiB, в которых площадь керамических пластин изменялась от 15 до 34 см². В качестве подложек применяли стекло и титановый сплав ВТ1-0. Напыление проводили в атмосфере Ar при давлении 0,1–0,3 Па. Для напыления пленок применяли установку на базе откачивающей системы УВН-2М, в вакуумной камере которой расположен магнетрон марки ВИ-2. Типовая схема установки представлена в работе [14].

Структуру поперечных изломов и химический состав пленок, нанесенных на подложки из стекла, изучали с помощью сканирующей электрон-

ной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе Hitachi S-3400N, оснащенный приставкой Noran 7 Thermo Scientific. Для точного определения содержания легких элементов (В, О, N) в пленках, осажденных на подложки из Ti-сплава, использовали метод оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке Profiler-2 фирмы «Horiba Jobin Yvon». Тонкую структуру покрытий исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборах Tescan G2 30ST и FEI Osiris при ускоряющих напряжениях 300 и 200 кВ соответственно.

Анализ фазово-структурного состояния пленок осуществляли методами рентгеновской дифракции (РД) и просвечивающей электронной микроскопии. РД-исследования выполняли на дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенный графитовым монохроматором, в геометрии Брэгга–Бретано с использованием CuK_α -излучения. Для количественного фазового анализа был задействован специализированный пакет программного обеспечения [15], использующего полнопрофильный анализ по методу Ритвельда. Были определены объемные доли кристаллических фаз и средние размеры их зерен. Для корректной оценки размера

зерна физическое уширение РД-максимумов анализировали с учетом не только дисперсности, но и микродеформации частиц. Для уменьшения влияния погрешности определения межплоскостных расстояний (Δd) периоды решетки a и c рассчитывали по положению центров тяжести большеугловых линий фаз с помощью Фойгт-аппроксимации. Для оценки размера зерна (D) в рентгеноаморфных (РА) пленках использовали формулу Шеррера:

$$D = \lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1)$$

где λ — длина волны CuK_α -излучения (0,154059 нм); β и θ — интегральная ширина и центр тяжести рефлекса соответственно.

Результаты и их обсуждение

Химический анализ и микроструктура пленок

Химический анализ показал, что в пленках содержание Ti и В повышается от 0 до 14,3 ат.% и от 0 до 28,9 ат.% соответственно (рис. 1) с увеличением доли TiB_2 в мишени от 0 до 37 см². Для пленок, полученных при использовании TiB-мишени, увеличение доли керамики от 15 до 34 см² приводит к росту концентраций Ti от 15,7 до 16,6 ат.% и В от

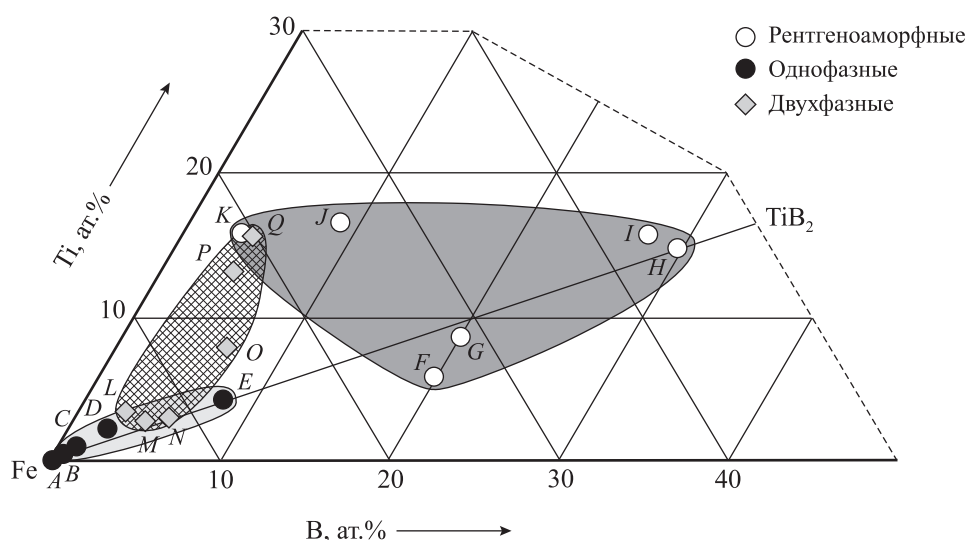


Рис. 1. Химические составы исследованных пленок на концентрационном треугольнике системы Fe–Ti–В в области расположения квазибинарного разреза Fe–TiB₂

Для удобства восприятия выделены области, соответствующие группам пленок одинакового фазового состава: светло-серая — однофазные, заштрихованная — двухфазные и темно-серая — рентгеноаморфные

Fig. 1. Chemical compositions of studied films on the Fe–Ti–B composition triangle in the Fe–TiB₂ quasi-binary section area

Areas corresponding to the groups of films with the same phase composition are highlighted for perception convenience: light grey is single-phase, dashed is two-phase and dark grey is X-ray amorphous

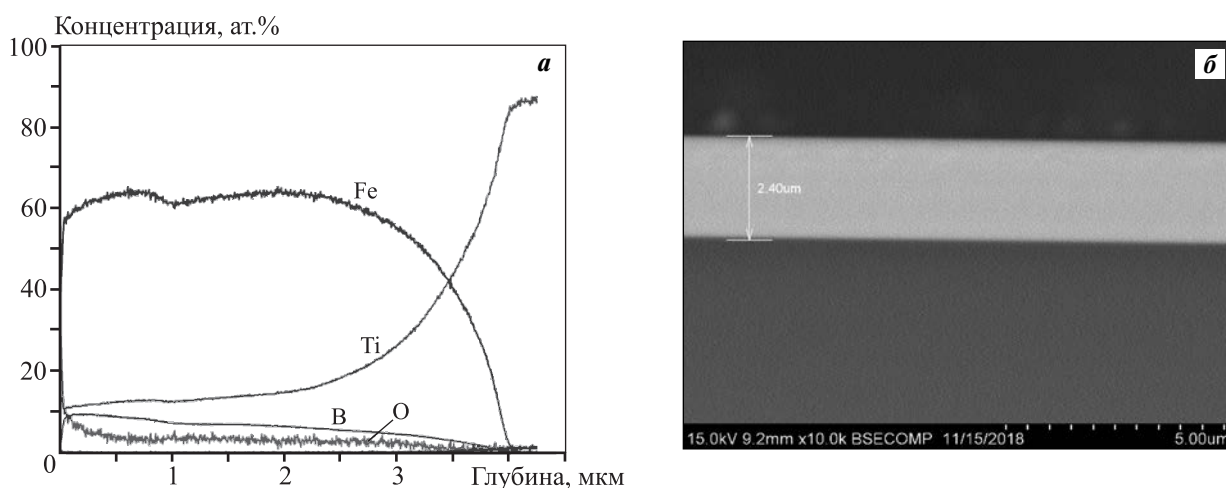


Рис. 2. Распределение элементов по толщине (а) и микрофотография поперечного сечения (б) пленки состава $\text{Fe}_{81.5}\text{Ti}_{13.1}\text{B}_{3.9}\text{O}_{1.5}$ (см. т. *P* на рис. 1)

Fig. 2. Distribution of elements by thickness (a) and cross section micrograph (b) of the $\text{Fe}_{81.5}\text{Ti}_{13.1}\text{B}_{3.9}\text{O}_{1.5}$ film (see Point *P* in Fig. 1)

3,4 до 8,9 ат.%. Почти все пленки содержат примесный кислород в количестве, не превышающем 4 ат.%, что может быть связано с его проникновением в осаждаемую пленку из остаточного газа в вакуумной камере (остаточное давление $\sim 10^{-3}$ Па), из рабочей газовой среды (Аг чистотой 99,9995 %) и материала катода (пластины СВС-керамики).

Профили распределения элементов, полученные методом ОЭСТР (рис. 2, а), свидетельствуют о равномерном их распределении по толщине пленок, которые характеризуются плотной беспористой структурой (рис. 2, б).

Фазовый состав и период решетки α -Fe

По данным РД в пленках в зависимости от химического состава (см. рис. 1) и условий осаждения формируется однофазное (пленки *A, B, C, D* и *E*), двухфазное (пленки *L, M, N, O, P* и *Q*) или рентгено-аморфное (РА) (пленки *F, G, H, I, J* и *K*) состояния (рис. 3).

В однофазных пленках *A, B, C, D* и *E* дифрактограммы демонстрируют 3 рефлекса при углах $2\theta \sim 44,5^\circ$, $\sim 65^\circ$ и $\sim 82^\circ$, которые соответствуют дифракционным отражениям плоскостей (110), (002) и (112) объемно-центрированной кубической (ОЦК) фазы на основе α -Fe (см. рис. 3, а). Положение всех рефлексов на этих дифрактограммах смещено в область меньших углов 2θ (относительно эталонной фазы α -Fe), при этом смещение тем больше, чем выше содержание Ti + B в пленке. Период решетки фазы на основе α -Fe в этих образцах, рас-

считанный по линии (112), увеличивается с 2,872 до 2,882 Å по мере повышения содержаний Ti от 0 до 3,7 ат.% и B от 0 до 7,2 ат.% (рис. 4). Это свидетельствует об образовании твердого раствора на основе α -Fe.

Двухфазные пленки *L, M, N, O, P* и *Q* (см. рис. 3, б) характеризуются сложной дифракционной картиной, которая является суперпозицией рефлексов от основной ОЦК-фазы и дополнительной фазы, состав которой варьируется при изменении химического состава пленки. Наиболее интенсивные линии дополнительных фаз расположены на углах $2\theta \sim 40^\circ$ (α -Ti в гексагональной плотноупакованной модификации (ГПУ) в пленках *L, M* и *N*), $\sim 44,5^\circ$ (ГПУ TiB_2 в пленках *P*), $\sim 43^\circ$ (ОЦК FeTi в пленках *O* и *Q*), $\sim 42,6^\circ$ и $\sim 45^\circ$ (Fe_2B в тетрагональной объемно-центрированной модификации (ТОЦ) в пленках *N*). Расположение рефлексов от этих фаз вблизи $2\theta \sim 45^\circ$ объясняет ярко выраженную асимметрию рефлекса от ОЦК-фазы на основе α -Fe.

Отметим, что фаза α -Fe в пленках *L* (содержащих наименьшее для данной группы количество Ti и B) имеет период решетки 2,865 Å, что меньше, чем его табличное значение для α -Fe (2,866 Å). В пленках *M, N, O* и *Q* по мере увеличения содержания Ti + B рефлексы ОЦК-фазы смещаются в область меньших углов 2θ (см. рис. 3, б), а период кристаллической решетки возрастает вплоть до 2,879 Å, что значительно превышает его величину для α -Fe (рис. 4).

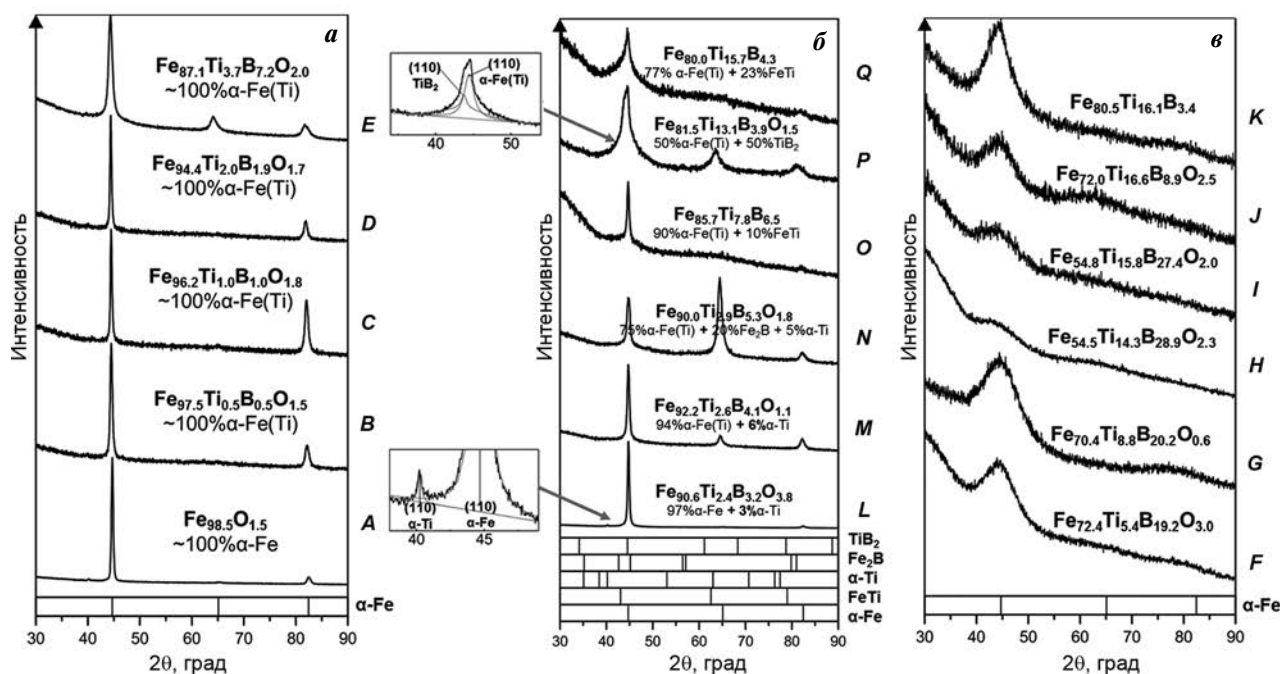


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исследованных пленок, сгруппированных по фазовому составу: однофазные (а), двухфазные (б) и рентгеноаморфные (в)

Фазовый состав указан под химическим составом каждой пленки. На вставках показано разложение двойных дифракционных пиков

Fig. 3. X-ray diffractograms of studied films grouped by phase composition: single-phase (a), two-phase (b) and X-ray amorphous (c)

Phase composition is specified under the chemical composition of each film. Inserts show decomposition of double diffraction peaks

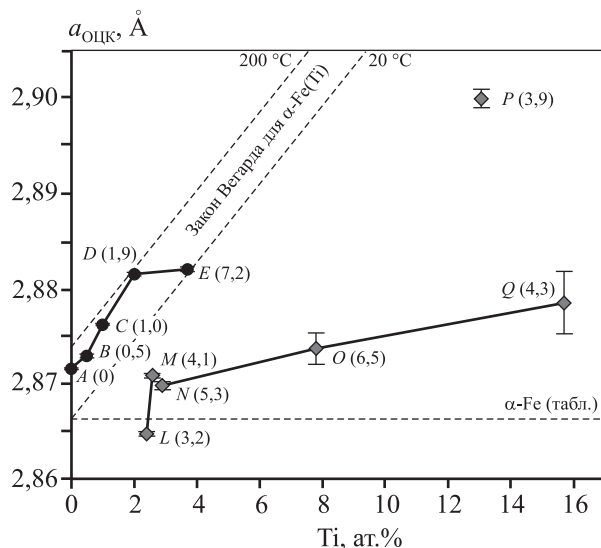


Рис. 4. Период решетки фазы α -Fe в зависимости от содержания Ti в пленках

В скобках указано содержание бора, ат. %.

Пунктирными линиями показаны линейные зависимости, описывающие закон Вегарда для твердого раствора α -Fe(Ti) при температурах 20 и 200 °C

Fig. 4. α -Fe lattice parameter as a function of Ti content in films

B content in at. % is provided in brackets.

Dashed lines show linear relationships describing Vegard's law for the α -Fe(Ti) solid solution at 20 and 200 °C

В РА-пленках F, G, H, I, J и K (см. рис. 3. в) дифрактограммы демонстрируют широкие диффузные максимумы вблизи угла $2\theta \sim 44,5^\circ$, что соответствует положению наиболее интенсивной линии α -Fe. Интегральная угловая ширина этих

максимумов такова, что, если все физическое уширение приписывать размеру зерна, пренебрегая их микродеформацией, то размер нанозерна в соответствии с формулой Шеррера (1) составил бы $\sim 1\div 3$ нм.

Размер зерна образующихся фаз

Известно, что присутствие широких максимумов на рентгеновских дифрактограммах не всегда свидетельствует об аморфном состоянии материала [16]. Для прецизионного исследования структуры РА-пленок *F* и *H* использовали метод ПЭМ.

Электронная дифракция (рис. 5) демонстрирует размытые дифракционные кольца, которые соответствуют межплоскостным расстояниям (110) и (112) фазы α -Fe, что согласуется с результатами РД. Отметим, что точный анализ обнаруженных дифракционных колец затруднен в силу их малой интенсивности и сильной размытости. Темнопольные изображения структуры показывают присутствие кристаллитов. Статистический анализ показал, что размер этих кристаллитов находится в интервалах 0,7–2,0 и 0,5–1,0 нм в пленках *F* и *H* соответственно. При этом средняя величина кристаллитов, рассчитанная из распределения по размерам, составила в пленках *F* порядка 1,3 нм, а в *H* (с большим содержанием Ti + B, чем в *F*) ~0,7 нм (см. рис. 5).

Средний размер зерна фазы α -Fe в первых двух группах пленок (см. рис. 3, *a* и *б*) уменьшается от 46 до 4 нм при увеличении в них содержания Ti + B

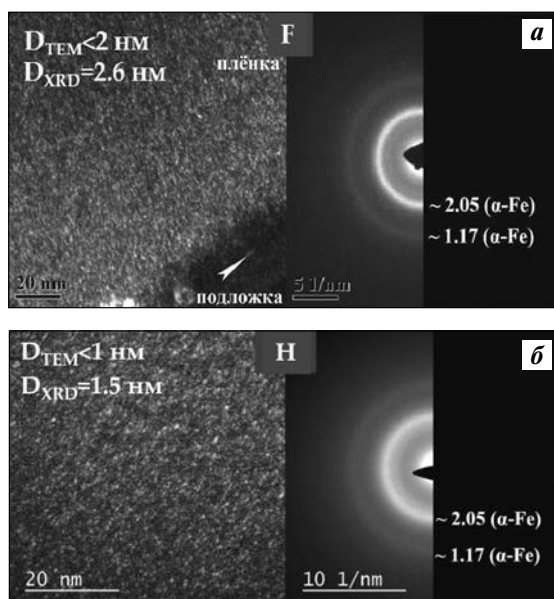


Рис. 5. Темнопольные изображения и электронная дифракция рентгеноаморфных пленок *F* (*a*) и *H* (*б*)
Стрелкой отмечена граница пленка–подложка

Fig. 5. Dark-field images and electron diffraction patterns of *F* (*a*) and *H* (*б*) X-ray amorphous films
The arrow shows the film/substrate boundary

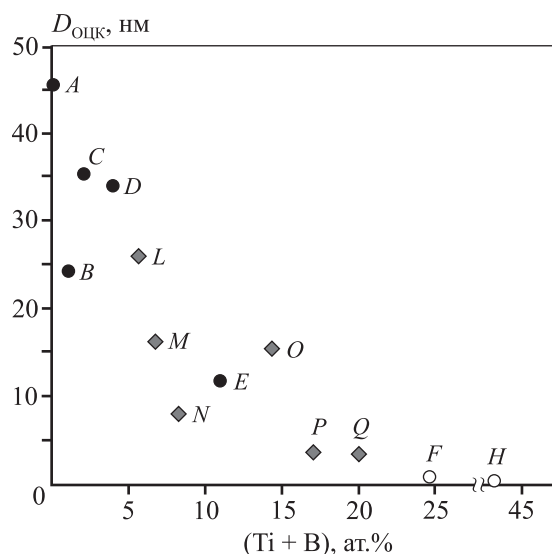


Рис. 6. Размер зерна фазы α -Fe в зависимости от суммарного содержания Ti и B

Fig. 6. α -Fe phase grain size as a function of the total Ti and B content

(рис. 6), при этом в однофазных пленках он значительно больше (от 12 до 46 нм), чем в двухфазных (от 4 до 26 нм).

Размер зерна дополнительных фаз в двухфазных пленках также уменьшается при увеличении в них суммарного содержания Ti и B. Так, в пленках *L*, *M*, *N* и *O*, содержащих Ti + B в диапазоне 5–15 ат.%, размер зерна этих фаз уменьшается от 48–49 нм (α -Ti) до 23 нм (Fe_2B) и 24 нм (FeTi). И далее в пленках *P* и *Q*, в которых Ti + B порядка 17–20 ат.%, размер зерна второй фазы составляет 2 нм (TiB_2) и 5 нм (FeTi) соответственно.

Растворимость бора в α -Fe

В равновесной системе Fe–B растворимость бора в α -Fe чрезвычайно мала и составляет 0,13 ат.% при $t = 900$ °C и 0,001 ат.% при 500 °C [17]. Согласно фундаментальным представлениям [18, 19] основными условиями для образования твердого раствора легирующего элемента, в частности в ОЦК-Fe, являются:

- способность легирующего элемента ионизироваться под воздействием потенциального поля решетки Fe;
- близость диаметров (разница не должна превышать 15 %) металлических ионов легирующего элемента и Fe (для образования твердого раствора замещения);
- изоструктурность.

В равновесной системе Fe—B, в которой *d*-переходный металл Fe существует в двух модификациях — ОЦК и ГЦК, а бор — в ромбоэдрической, не все из указанных условий реализуются:

— потенциал ионизации до состояния B^{3+} составляет $I_v = 37,92$ эВ, а потенциал, создаваемый металлической решеткой Fe^{2+} , 65—75 эВ;

— диаметр иона B^{3+} (1,78 Å) значительно меньше, чем Fe^{2+} (2,52 Å);

— сферическая электронная конфигурация иона B^{3+} имеет внешнюю $2s^2 2p^1$ -оболочку, что исключает возможность образования ОЦК твердых растворов замещения [19].

Кроме того, диаметр иона B^{3+} слишком велик для его внедрения в междоузлия ОЦК-решетки α -Fe с тетраэдрическим (размер поры 0,72 Å) или октаэдрическим (размер поры 0,382×1,57 Å) окружением [19]. Таким образом, образование твердого раствора внедрения B в α -Fe также исключается.

Очевидно, что условия, необходимые для формирования твердых растворов бора в α -Fe, не могут реализоваться и при получении пленок Fe—Ti—B методом магнетронного напыления.

Отсутствие растворимости бора в α -Fe при его содержании вплоть до 7,2 ат.% в однофазных и не содержащих соединений бора двухфазных исследованных пленках (см. рис. 3, *a*, *b* и рис. 4) свидетельствует о локализации B в межзеренных пространствах (на границах зерен), которые не участвуют в формировании РД-картины. Сделанное предположение хорошо согласуется с данными работ [20—27], показавших, что в закаленных из расплава ленточных сплавах Fe—Me—B (Me — Zr, Hf или Nb) с неравновесной структурой концентрация бора в зернограничной аморфной области значительно выше, чем в зерне α -Fe. Авторами [28] методом атомно-зондовой томографии показано, что в быстрозакристаллизованном из расплава ленточном сплаве $Fe_{50}Ni_{29}B_{21}$ бор локализуется на границах зерен с аморфной структурой, не участвуя в формировании РД-картины.

Растворимость титана в α -Fe

Вышеописанные результаты указывают на то, что твердый раствор в α -Fe образует титан. Как видно из рис. 4, значения периода решетки твердых растворов, формирующихся в исследованных пленках, превышают этот показатель для твердого раствора α -Fe(Ti), формирующегося в равновесной системе Fe—Ti (2,874 Å при 3 ат.% Ti) [17]. Это свидетельствует об образовании в исследованных

пленках пересыщенных твердых растворов на основе α -Fe.

В равновесной системе Fe—Ti [17] растворимость ОЦК-Ti в α -Fe при температурах выше 882 °С достаточно большая, вплоть до 13,7 ат.%. Незначительная растворимость при $t < 882$ °С (3 ат.% при 500 °С и практически отсутствие растворимости при комнатной температуре) связана с отсутствием изоструктурности α -Fe и титана, который в этих условиях имеет ГПУ-кристаллическую решетку. Вместе с тем формирование в исследованных пленках пересыщенных твердых растворов титана в α -Fe свидетельствует о том, что при конденсации на подложках элементов (ионов) из газовой фазы реализуются все три условия, необходимые для образования твердого раствора замещения:

— потенциал ионизации до состояния Ti^{4+} составляет $I_v = 43,24$ эВ, что меньше потенциала, создаваемого металлической решеткой Fe^{2+} (65—75 эВ);

— металлические диаметры Ti (2,98 Å) и Fe (2,52 Å) отличаются на ~15 %;

— оба элемента конденсируются в высокотемпературной ОЦК-модификации. При этом согласно [19] перекрывание орбиталей $3p^6$ иона Ti^{4+} и $3d^6$ растворителя Fe^{2+} приводит к образованию ОЦК-твердого раствора замещения.

Для количественного описания состава образующегося твердого раствора α -Fe(Ti) были применены правило аддитивности (закон Вегарда) в системе Fe—Ti [29] и данные о тепловом расширении кристаллических решеток α -Fe [30] и β -Ti [31]. Основываясь на результатах этих работ, период решетки при $t = 20$ °С и 200 °С соответственно равен

$$a_{\alpha\text{-Fe(Ti)}} = 2,8664 + 0,4099 c_{Ti}, \quad (2)$$

$$a_{\alpha\text{-Fe(Ti)}} = 2,8738 + 0,4096 c_{Ti}, \quad (3)$$

где c_{Ti} — атомная доля Ti в твердом растворе, а постоянные величины получены линейной экстраполяцией зависимостей периода решетки от температуры для α -Fe и β -Ti.

Зависимости $a_{\alpha\text{-Fe(Ti)}}$ от содержания Ti в однофазных пленках *A*, *B*, *C*, *D* и *E* имеют вид, подчиняющийся закону Вегарда (3) при $t = 200$ °С (верхняя штриховая линия на рис. 4). Такое поведение $a_{\alpha\text{-Fe(Ti)}}$ объясняется следующим. При магнетронном осаждении материала высокая скорость его охлаждения на подложке (10^{13} — 10^{14} К/с) предопределяет формирование неравновесного устойчивого фазово-структурного состояния.

Отметим, что в двухфазных пленках *L*, *M*, *N*, *O*, *P* и *Q* зависимость $a_{\alpha\text{-Fe(Ti)}}$ от содержания Ti имеет существенно меньшее приращение, чем прогнозируется законом Вегарда (2) и (3). Это связано с тем, что только часть Ti идет на образование твердого раствора, в то время как остальной титан участвует в образовании Ti-содержащих фаз ($\alpha\text{-Ti}$, FeTi, TiB_2), идентифицированных в этих пленках (см. рис. 3, б).

Отметим, что в пленке *L* величина периода кристаллической решетки фазы $\alpha\text{-Fe}$ меньше ее табличного значения $2,866 \text{ \AA}$ (рис. 4). О таком эффекте в нанокристаллических пленках и покрытиях различных составов сообщалось авторами [32, 33].

Одно из объяснений предложено в работе [32], посвященной нанокристаллическим покрытиям из TiN. Авторы связывают это с формированием при нанесении покрытия внутренних сжимающих напряжений, приводящих к деформации кристаллической решетки и уменьшению ее периода.

Растворимость кислорода в $\alpha\text{-Fe}$

Во всех исследованных пленках присутствует кислород в количестве от 1,5 до 4,3 ат.%. Его растворимость в $\alpha\text{-Fe}$ незначительная, не более 0,1 ат.% [17], что объясняется недостаточной ионизирующей способностью металлической решетки Fe^{2+} по отношению к O^{4+} ($I_v = 77,4 \text{ эВ}$). Учитывая высокую растворимость O в Ti (вплоть до 33 ат.% для $\alpha\text{-Ti}$) и чрезвычайно высокое сродство O к Ti ($-H_f^{298} = 543\div 3405 \text{ кДж/моль}$), нельзя исключить влияние кислорода на формирование фазового состава исследованных пленок. Об этом свидетельствует появление в пленках *L*, *M* и *N* помимо твердого раствора на основе $\alpha\text{-Fe}$ дополнительной фазы, идентифицированной как $\alpha\text{-Ti}$, а вероятнее всего, твердого раствора O в $\alpha\text{-Ti}$.

Связь химического и фазового составов исследованных пленок

Обобщая полученные результаты о связи фазового состояния исследованных пленок с их химическим составом, видно (см. рис. 1), что в образцах, составы которых отвечают содержанию Ti $\leq 4\div 5$ ат.% и которые располагаются в концентрационном треугольнике Fe—Ti—B на линии квазибинарного разреза Fe— TiB_2 (пленки *B*, *C*, *D*, *E*), формируется однофазная нанокристаллическая структура, представленная пересыщенным титаном твердым раствором на основе $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe(Ti)}$.

Это свидетельствует о преобладании кинетического фактора, определяющего образование устойчивого неравновесного фазового состояния данных пленок.

При дальнейшем увеличении содержания Ti в пленках до значений, превышающих 4—5 ат. %, без изменения концентрации в них бора (пленки *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*) образуются Ti- и B-содержащие фазы. Это свидетельствует о превалировании в процессе фазообразования термодинамического фактора и о формировании более равновесного, чем в однофазных пленках, фазового состояния.

Увеличение содержания бора в пленках до значений 8,3—29,0 ат.% (пленки *J*, *G*, *F*, *I*, *H*) независимо от содержания Ti (порядка 5, 16 и 16 ат.% в пленках *F*, *I* и *J* соответственно) приводит к формированию РА-фазы, обуславливающей появление на РД-картине широких дифракционных рефлексов (см. рис. 3). Полученный результат свидетельствует о том, что в изучаемых пленках элементом-аморфизатором является бор.

Электронно-микроскопические исследования (см. рис. 5) показали, что пленки с высоким содержанием бора (8,3—29 ат. %), обозначенные как рентгеноаморфные, характеризуются смешанной структурой, представленной аморфной и нанокристаллической фазой $\alpha\text{-Fe(Ti)}$ с размерами зерен, как показано на примере пленок *F* и *H*, в диапазоне от 0,7—2,0 нм. Бор, как обсуждалось выше, должен располагаться в аморфной фазе.

Размер зерна образующихся фаз

Следует отметить, что высокая скорость охлаждения пленки ($10^{13}\text{—}10^{14} \text{ К/с}$) в процессе ее роста на подложке должна приводить к формированию аморфной фазы. Однако, как показывают полученные данные, в ходе роста пленки успевает пройти частичная кристаллизация аморфной фазы с образованием и укрупнением зерен кристаллических фаз.

Зависимость размера зерна образующейся фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ от суммарного содержания Ti и B в пленке (см. рис. 6) указывает на совместное влияние этих элементов на размер зерна. Титан, участвуя в формировании твердого раствора, препятствует росту зерна по механизму твердо-растворного упрочнения, а бор, локализуясь в аморфной фазе, расположенной в области границ нанокристаллических зерен (обоснованное выше

допущение), приводит к повышению термической стабильности аморфной фазы, тормозящей рост зерна кристаллической фазы.

В пленках *P* и *Q*, содержащих большую объемную долю (50 и 23 %) высокодисперсных (2 и 5 нм) фаз TiB_2 и FeTi соответственно, рост зерна фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ должен сдерживаться еще и по механизму дисперсионного упрочнения. Это объясняет наименьший среди всех одно- и двухфазных пленок размер зерна фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ в пленках *P* и *Q* (см. рис. 3, *a* и *b*).

Следует отметить, что размеры зерна ОЦК-фазы, рассчитанные по физическому уширению рефлексов РД, находятся в хорошем согласии с величиной кристаллитов, оцененной по микрофотографиям ПЭМ.

Заключение

Методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока получены нанокристаллические пленки системы Fe-Ti-B , содержащие 0–14,3 ат.% Ti и 0–28,9 ат.% В. По фазовому составу все пленки делятся на 3 группы:

- однофазные (пересыщенный твердый раствор Ti в $\alpha\text{-Fe}$);
- двухфазные ($\alpha\text{-Fe(Ti)}/\alpha\text{-Ti}$, $\alpha\text{-Fe(Ti)}/\text{TiB}_2$, $\alpha\text{-Fe(Ti)}/\text{FeTi}$ или $\alpha\text{-Fe(Ti)}/\text{Fe}_2\text{B}$);
- рентгеноаморфные.

Показано, что РА-пленки характеризуются смешанной структурой, представленной твердым раствором $\alpha\text{-Fe(Ti)}$ с размером зерна, распределенным в интервале от 0,7 до 2,0 нм, и аморфной фазой.

Сделано обоснованное предположение об обогащении аморфной фазы бором. С увеличением суммарного содержания Ti и В в пленках размер зерна фазы $\alpha\text{-Fe(Ti)}$ уменьшается в пределах от 46 до 12 нм в однофазных и от 26 до 4 нм в двухфазных пленках. Показано, что механизмы твердорастворного и дисперсионного упрочнения определяют размер зерна фазы $\alpha\text{-Fe(Ti)}$, формирующейся при осаждении пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00502).

Электронно-микроскопические исследования были проведены с использованием оборудования ЦКП ИК РАН (проект RFMEFI62119X0035) в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 18-03-00502).

Electron microscopic studies were conducted using the equipment from the common use center of the RAS Institute of Crystallography (Project RFMEFI62119X0035) as part of the government task of the RAS Federal research and Development Center «Crystallography and Photonics» with support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Литература/References

1. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed on ultrathin grain structure. *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 64. P. 6044–6046.
2. McHenry M.E., Laughlin D.E. Nano-scale materials development for future magnetic applications. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 223–238.
3. Nago K., Sakakima H., Ihara K. Microstructures and magnetic properties of Fe-(Ta,Nb,Zr)-N alloy films. *IEEE Trans. J. Magn. Japan.* 1992. Vol. 7. No. 2. P. 119–127.
4. Chakraborty A., Mountfield K.R., Bellesis G.H., Lambeth D.N., Kryder M.H. Search for high moment soft magnetic materials: FeZrN . *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. P. 10–12.
5. Viala B., Minor M.K., Barnard J.A. Microstructure and magnetism in FeTaN films deposited in the nanocrystalline state. *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. P. 39–41.
6. Rask M.T., Longworth L.L. Tungsten and tantalum diffusion barriers for metal-in-gap magnetic heads: Pat. 5001589A (USA). 1991.
7. Банных О.А., Шефтель Е.Н., Капуткин Д.Е., Струг Р.Е., Усманова Г.Ш., Zubov B.E. Отчет по контракту ИМЕТ-Philips PLW-938018-D-WZ-86512. 1995. Bannykh O.A., Sheftel E.N., Kaputkin D.E., Strug R.E., Usmanova G.Sh., Zubov V.E. Report on the contract IMET-Philips PLW-938018-D-WZ-86512. 1995 (In Russ.).
8. Шефтель Е.Н. Магнитомягкие нанокристаллические пленки сплавов Fe — тугоплавкая фаза внедрения для применения в устройствах магнитной записи. *Материаловедение*. 2009. No. 4. С. 10–17. 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. No. 1. P. 17–24.
9. Банных О.А., Шефтель Е.Н., Григорович В.К., Струг Р.Е., Мкртумов А.С., Полохова И.Р., Евдокимов А.В. Магнитно-мягкий сплав: Пат. 4775860/02 (РФ). 1992. Bannykh O.A., Sheftel E.N., Grigorovich V.K., Strug R.E., Mkrtumov A.S., Polyukhova I.R., Evdokimov A.V. Soft magnetic alloy: Pat. 4775860/02 (RF). 1992 (In Russ.).
10. Григорович В.К., Шефтель Е.Н., Струг Р.Е., Полохова И.Р. Дисперсионное упрочнение сплава типа сендаст

- добавками борида. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1993. No. 6. С. 173—177.
- Grigorovich V.K., Sheftel' E.N., Strug R.E., Polyukhova I.R. Precipitation hardening of a sendust-type alloy by means of boride additives. *Izvestia Akademii nauk SSSR. Metall.* 1993. No. 6. P. 173—177 (In Russ.).
11. Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Harin E.V., Usmanova G.S., Kiryukhantsev-Korneev F.V. High-induction nanocrystalline soft magnetic $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{B}_z$ films prepared by magnetron sputtering. *Physica Status Solidi C*. 2016. Vol. 13. No. 10-12. P. 965—971.
 12. Tanaka K., Saito T. Phase equilibria in TiB_2 -reinforced high modulus steel. *J. Phase Equilibria*. 1999. Vol. 20. No. 3. P. 207—214.
 13. Raghavan V. B—Fe—Ti (boron-iron-titanium). *J. Phase Equilibria*. 2003. Vol. 24. No. 5. P. 455—456.
 14. Levashov E.A., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhik M.I., Tyurina M. Ya., Sheveyko A.N. Multifunctional nanostructured coatings: formation, structure, and the uniformity of measuring their mechanical and tribological properties. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2010. Vol. 10. P. 917—935.
 15. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. *МИТОМ*. 2000. No. 8. С. 16—20.
Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metal Sci. Heat Treatment*. 2000. Vol. 42. No. 7-8. P. 309—313.
 16. Кутаigorodский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: Гостехиздат, 1952.
Kitaigorodsky A.I. X-ray structural analysis of fine-crystalline and amorphous solids. Moscow-Leningrad: Gos-tekhnizdat, 1952 (In Russ.).
 17. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997.
Lyakishev N.P. (Ed.). Phase diagrams of binary metallic systems. Moscow: Mashinostroenie, 1997 (in Russ.).
 18. Юм-Розери В., Рейнор Г.В. Структура металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1959.
Hume-Rothery W., Raynor G.V. The structure of metals and alloys. London. The Inst. of metals, 1956.
 19. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970.
Grigorovich V.K. Electronic structure and thermodynamics of iron alloys. Moscow: Nauka, 1970 (In Russ.).
 20. Makino A., Yamamoto Y., Hirotsu Y., Inoue A., Masumoto T. Microstructure of nanocrystalline b.c.c. FeMB(MNb,Hf) soft magnetic alloys. *Mater. Sci. Eng.* 1994. Vol. A179-180. P. 495—500.
 21. Makino A., Suzuki K., Inoue A., Hirotsu Y., Masumoto T. Magnetic properties and microstructure of nanocrystalline bcc Fe—M—B (M = Zr, Hf, Nb) alloys. *J. Magnetism Magnetic Mater.* 1994. Vol. 133. P. 329—333.
 22. Makino A., Yoshida S., Masumoto T. Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe—Nb—B soft magnetic alloys. *IEEE Trans. Magn.* 1994. Vol. 30. No. 6. P. 4848—4850.
 23. Makino A., Inoue A., Masumoto T. Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe—M—B (M = Zr, Hf, Nb) alloys with high magnetization. *Nanostr. Mater.* 1995. Vol. 6. P. 985—988.
 24. Makino A., Inoue A., Masumoto T. Nanocrystalline soft-magnetic Fe—M—B (M = Zr, Hf, Nb) alloys produced by crystallization of amorphous phase. *Mater. Trans. JIM*. 1995. Vol. 36. No. 7. P. 924—938.
 25. Makino A., Hatanai T., Inoue A., Masumoto T. Nanocrystalline soft magnetic Fe—M—B (M = Zr, Hf, Nb) alloys and their applications. *Mater. Sci. Eng.* 1997. Vol. A226-228. P. 594—602.
 26. Makino A., Bitoh T., Kojima A., Inoue A., Masumoto T. Magnetic properties of zero-magnetostrictive nanocrystalline Fe—Zr—Nb—B soft magnetic alloys with high magnetic induction. *J. Magnetism Magnetic Mater.* 2000. Vol. 215-216. P. 288—292.
 27. Makino A., Bitoh T., Kojima A., Inoue A., Masumoto T. Compositional dependence of the soft magnetic properties of the nanocrystalline Fe—Zr—Nb—B alloys with high magnetic flux density. *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87. No. 9. P. 7100—7102.
 28. Горшенков М.В., Глезер А.М., Корчуганова О.А., Алеев А.А., Шурыгина Н.А. Эффект стабилизации размера кристаллов γ -(Fe,Ni) в Fe—Ni—B аморфной ленте. *ФММ*. 2017. Т. 118. No. 2. С. 186—192.
Gorshenkov M.V., Glezer A.M., Korchuganova O.A., Aleev A.A., Shurygina N.A. Effect of γ -(Fe,Ni) crystal-size stabilization in Fe—Ni—B amorphous ribbon. *Phys. Metals Metallogr.* 2017. Vol. 118. No. 2. P. 176—182.
 29. Rickerby D.S. Lattice parameters of iron-titanium solid solutions. *Metal Sci.* 1982. Vol. 16. No. 10. P. 495—496.
 30. Hwang J.W. Thermal expansion of nickel and iron, and the influence of nitrogen on the lattice parameter of iron at the Curie temperature: Masters Thesis. 1972. P. 49—50.
 31. Senkov O.N., Chakoumakos B.C., Jonas J.J., Froes F.H. Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of beta titanium. *Mater. Res. Bull.* 2001. Vol. 36. P. 1431—1440.
 32. Rickerby D.S., Jones A.M., Bellamy B.A. X-ray diffraction studies of physically vapour-deposited coatings. *Surf. Coat. Technol.* 1989. Vol. 37. No. 1. P. 111—137.
 33. Vaz F., Rebouta L., Goudeau Ph., Girardeau T., Pacaud J., Rivière J.P., Traverse A. Structural transitions in hard Si-based TiN coatings: The effect of bias voltage and temperature. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 146-147. P. 274—279.