

УДК 669.018.5:620.187

С. И. Рябцев, В. Ф. Башев, П. С. Гусевик, Ф. Ф. Доценко

*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара***ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА НЕРАВНОВЕСНО ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Fe–Pt**

Методами рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, магнитных измерений и построений температурных зависимостей электросопротивления исследованы условия формирования метастабильных структур и фазовые превращения после отжига в пленках Fe–Pt, полученных модернизированным методом трехэлектродного ионно-плазменного распыления. Показано, что закалка из паробразного состояния значительно изменяет фазовый состав и структуру сплавов. Фазовый состав полученных пленок характеризуется наличием аморфной фазы в пленках Fe + (11–21) % Pt присутствием двух аморфных фаз в пленках Fe – 31 % Pt или пересыщенного твердого раствора Pt в пленках Fe + (71–89) % Pt. Фазовые превращения в пленках начинаются при температуре 583–1003 К в зависимости от состава. В процессе нагрева в пленках наблюдается распад аморфной фазы и переход в кристаллическое состояние. Термический коэффициент сопротивления растет в сплаве в пределах $6,5\text{--}18,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для пленок Fe + (11–21) % Pt. Установлено, что коэрцитивная сила увеличивается после нагрева, а остаточная индукция изменяется в зависимости от состава пленок.

Ключевые слова: пленки FePt, ионно-плазменное распыление, коэрцитивная сила.

Методами рентгеноструктурного аналізу, електронної мікроскопії, магнітних вимірювань і будовання температурних залежностей електроопору досліджені умови формування метастабільних структур і фазові перетворення після відпаду в плівках Fe–Pt, отриманих модернізованим методом трьохелектродного іонно-плазмового розпилювання. Показано, що гартування з пароподібного стану значно змінює фазовий склад і структуру сплавів. Фазовий склад отриманих плівок характеризується наявністю аморфної фази в плівках Fe + (11–21) % Pt присутністю двох аморфних фаз в плівках Fe – 31 % Pt, або пересиченого твердого розчину Pt в плівках Fe+(71–89)%Pt. Фазові перетворення в плівках починаються при температурі 583–1003 К залежно від складу. У процесі нагріву в плівках спостерігається розпад аморфної фази і перехід в кристалічний стан. Термічний коефіцієнт опору збільшується в сплаві в межах $6,5\text{--}18,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для плівок Fe + (11–21) % Pt. Встановлено, що коерцитивна сила збільшується після нагріву, а залишкова індукція змінюється залежно від складу плівок.

Ключові слова: плівки FePt, іонно-плазмове розпилювання, коерцитивна сила.

The formation conditions of metastable structures and phase transformations during heat treatment of Fe-Pt films obtained by the modified method of the three-electrode ion-plasmas sputtering were researched by the X-ray analysis, TEM, the measuring of the relative electrical resistance and magnetometric measuring. It is shown that the quenching from vapour state considerably changes phase composition and structure of alloys. Phase composition of the as deposited Fe + (11–21) % Pt film is characterized the presence of amorphous phase. In Fe – 31 % Pt films we observed two amorphous phases. Films of Fe + (71–89) % Pt are characterized the presence of supersaturated solid solution of FCC Pt. Phase transformations in films begin at a temperature 583–1003 K depending on composition. After heating there is disintegration of amorphous phase and passing to the crystalline state. The thermal coefficient of resistance is increased in an alloy within the limits of $6,5\text{--}18,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ for Fe + (11–21) % Pt films. It is set that coercivity is increased after heating, and remaining induction changes depending on composition of tapes.

Key words: FePt films, ion-plasma sputtering, coercivity.

Введение

Одним из способов значительного повышения коэрцитивной силы и магнитной энергии материалов может служить измельчение доменной структуры и создание тонких диамагнитных прослоек между ферромагнитными доменами. Однако,

известны исследования [1–2], посвященные изучению влияния на магнитные свойства железа парамагнитных добавок, например Pt. Представленные результаты также посвящены изучению влияния на свойства железа парамагнитной добавки Pt при ионно-плазменном напылении.

Материалы и методика эксперимента

Модернизированным методом ионно-плазменного напыления составных мишеней [3] были получены однородные пленки системы Fe–Pt следующих составов (ат. %): $\text{Fe}_{89}\text{Pt}_{11}$; $\text{Fe}_{79}\text{Pt}_{21}$; $\text{Fe}_{69}\text{Pt}_{31}$; $\text{Fe}_{61}\text{Pt}_{39}$; $\text{Pt}_{71}\text{Fe}_{29}$; $\text{Pt}_{81}\text{Fe}_{19}$; $\text{Pt}_{89}\text{Fe}_{11}$.

Сплавы Fe–Pt в равновесном состоянии отвечают типу диаграмм с открытой γ -фазовой областью (рис. 1). При понижении температуры в области твердого раствора образуется три упорядоченные фазы Fe_3Pt (γ_1) при 1013 К, FePt (γ_2) при 1573 К, FePt_3 (γ_3) при 1623 К со следующими областями гомогенности: γ_1 – 19–33 ат. %Pt, γ_2 – 35–59 ат. % Pt, γ_3 – 59–83 ат. % Pt при 873 К.

Осаждение пленок проводилось одновременно на ситалловые подложки и на свежие сколы монокристаллов NaCl. Пленки, осажденные на NaCl, после отделения использовались для исследований фазового состава в исходном и термообработанном (т. о.) состояниях либо методами рентгенофазового анализа с применением камеры Дебая в фильтрованном Со-излучении, либо при снижении времени напыления и толщины – методами просвечивающей электронной микроскопии. Физические свойства и термическая устойчивость исследовались на пленках, осажденных на ситалловые подложки. Поверхностное электросопротивление пленок измерялось четырехзондовым методом при непрерывном нагреве в вакууме ~ 10 мПа с контролируемыми скоростями нагрева от 4 до 20 К/мин. Коэрцитивная сила пленок H_c исследовалась с помощью вибромагнетометра в максимальном намагничивающем поле 0.5 Тл, ориентированном параллельно и перпендикулярно поверхности пленки.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты рентгеноструктурного анализа полученных пленок в исходном и т. о. состояниях сведены в табл. 1.

Для изучения особенностей структурной релаксации пленок со временем проводили исследования: свеженапыленных пленок, пленок выдержанных при комнатной температуре в течение нескольких месяцев и до 2,5 лет, и пленок, полученных при уменьшенном давлении плазмообразующего газа (8 мПа), что повышало энергию осаждаемых атомов и снижало скорость напыления со 149 до 91 нм/с.

В пленках Fe+11 % Pt в свеженапыленном состоянии наблюдалась НКФ с размером области когерентного рассеивания (ОКР) L около 3,4 нм.

После т.о. (нагрев и охлаждение в вакууме) до температуры 903 К НКФ превращается в ГЦК твердый раствор FePt с периодом решетки, близким к равновесному значению [4] $a = 0,3724$ нм. После долговременной выдержки свеженапыленных пленок в течение 2,5 лет проводились термообработки для изучения кинетики фазового перехода. После нагрева до 813 К период решетки ГЦК-твердого раствора FePt составил $a = 0,3724$ нм и не изменялся при нагревах до 853 К, 893 К. Это связано с тем, что НКФ за два года хранения превратилась в кристаллическую стабильную фазу.

В пленке состава Fe+21 % Pt после выдержки 4 месяца наблюдали следы γ -Fe ($a = 0,3549$ нм) и НКФ с $L \sim 3,6$ нм (рис. 1). При этом, как показал спектральный анализ, состав пленок, рассчитанный по потокам, хорошо совпал с экспериментальными данными (рис. 1, б), с учетом линий спектра ситалла (материала подложки).

Фазовый состав свеженанпыленных и термообработанных пленок Fe-Pt

Состав, (ат.%)	Фазовый состав пленок		
	Время выдержки	Исходное состояние	После нагрева
Fe+11 % Pt	3 суток 2,5 года	НКФ ($L=3,4$ нм) ГЦК FePt ($a=0,3724$ нм)	813 К ГЦК FePt ($a=0,3724$ нм) 873 К ГЦК FePt ($a=0,3724$ нм) 893 К ГЦК FePt ($a=0,3724$ нм) 903 К ГЦК FePt ($a=0,3724$ нм)
Fe+21 % Pt (режим 1)	3 суток 1 месяц	АФ-1 ($L=1,2$ нм) АФ-1 ($L=2,5$ нм)+следы γ -Fe ($a=0,3549$ нм)	903 К ГЦК FePt ($a=0,3761$ нм) 903 К ГЦК FePt ($a=0,3760$ нм)
	4 месяца	НКФ-1 ($L=3,6$ нм) + следы γ -Fe ($a=0,3549$ нм)	523 К ГЦК FePt ($a=0,3807$ нм) 683 К ГЦК FePt ($a=0,3806$ нм) 753 К ГЦК FePt ($a=0,3769$ нм) 903 К ГЦК FePt ($a=0,3760$ нм)
	2,5 года	ГЦК FePt ($a=0,3789$ нм)	903 К ГЦК FePt ($a=0,3760$ нм)
Fe+21 % Pt (режим 2)	1 месяц	ГЦК FePt ($a=0,3804$ нм)	903 К ГЦК FePt ($a=0,3761$ нм)
Fe+31 % Pt	3 суток	АФ-1 ($L=1,93$ нм) + АФ-2 ($L=1,9$ нм)	903 К ГЦК FePt ($a=0,3790$ нм)
Fe+31 % Pt	2,5 года	НКФ ($L=3,97$ нм) + АФ-2 ($L=2,07$ нм)	903 К ГЦК FePt ($a=0,3790$ нм)
Fe+71 % Pt	4 месяца	ГЦК Pt ($a=0,3937$ нм)	823 К ГЦК Pt ($a=0,3873$ нм)
Fe+81 % Pt	4 месяца	ГЦК Pt ($a=0,3985$ нм)	823 К ГЦК Pt ($a=0,3906$ нм)
Fe+89 % Pt	4 месяца	ГЦК Pt ($a=0,3935$ нм)	873 К ГЦК Pt ($a=0,3915$ нм)

Примечание: НКФ – нанокристаллическая фаза FePt АФ-1 – аморфная фаза на базе FePt, АФ-2 – аморфная фаза на базе γ -Fe; L – размер ОКР

В пленке состава Fe + 21 % Pt после т.о. формировалась ГЦК фаза FePt с периодом решетки, уменьшающимся при увеличении температуры нагрева (табл. 1).

В пленке Fe + 31 % Pt в исходном состоянии наблюдали две аморфных фазы: АФ-1 с размером ОКР $L=1,93$ нм, и фазу АФ-2 с $L=1,9$ нм. Положение размытого максимума АФ-1 отвечает положению максимума ГЦК фазы FePt, а положение размытого максимума АФ-2 близко к положению максимума γ -Fe. Доля фаз в пленке данного состава составляет ~70 % АФ-1, и ~30 % АФ-2. После нагрева до 903 К появляется ГЦК фаза FePt с периодом $a=0,3790$ нм. Рентгеноструктурный анализ после 2,5 лет выдержки исходной пленки показал, что размеры ОКР фаз изменились – $L_{АФ-1}=3,97$ нм, а $L_{АФ-2}=2,07$ нм, причем также изменилась доля фаз – до 60 % АФ-1, и 40 % АФ-2. Это означает, что АФ-1 обладает пониженной температурно-временной стабильностью и кристаллизуется при длительной выдержке.

В пленках Fe – (71–89) % Pt, как показывают электронографические и рентгеновские исследования, в исходном состоянии формируется дисперсный пересыщенный твердый раствор на основе Pt, о чем свидетельствуют размытые линии на рентгенограммах. После т.о. наблюдается укрупнение структуры и изменение периода решетки до значения, соответствующего равновесному состоянию. На электроннограммах и рентгенограммах наблюдается уширение линий, что может быть связано с возникновением внутренних напряжений в процессе выделения интерметаллидов.

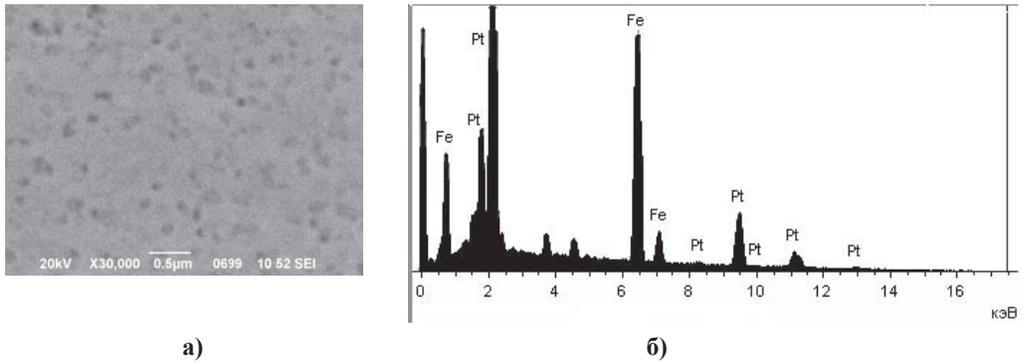


Рис. 1. Результаты структурных и спектральных исследований пленки $Fe_{79}Pt_{21}$: а) структура пленки; б) спектральный состав пленки (не обозначенные максимумы соответствуют материалу подложки)

Электрические характеристики сплавов являются наиболее структурночувствительными величинами и указывают на состояние вещества. Для всех пленок были определены температурные коэффициенты сопротивления (ТКС), значения которых лежат в интервале $(5-15) \times 10^{-4} K^{-1}$. Термическая стабильность пленок исследовалась с помощью записи температурной зависимости относительного поверхностного сопротивления в вакууме при постоянной скорости нагрева. Все температурные зависимости характеризуются тремя участками.

Так для пленок Fe–11 % Pt первый участок характеризуется обратимым изменением сопротивления. Это свидетельствует о том, что в интервале температур от 293 К до 893 К никаких фазовых изменений не происходит и структура образца остается стабильной.

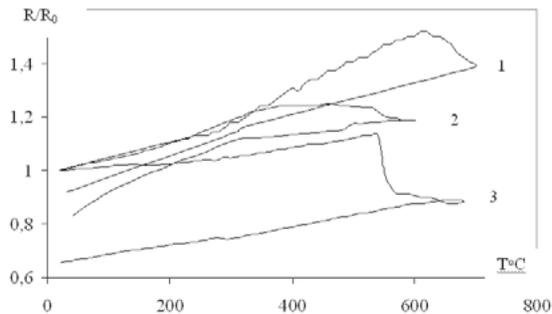


Рис. 2. Типичные температурные зависимости относительного электросопротивления пленок: 1) Fe – 11 %Pt; 2) Fe – 34 %Pt; 3) Fe – 89 %Pt

Второй участок характеризуется необратимым уменьшением поверхностного сопротивления в интервале температур от 893 К до 973 К, что свидетельствует о фазовых превращениях и об изменении структуры пленки. Третий участок характеризуется обратимым уменьшением сопротивления при охлаждении от 973 К до 293 К. Наиболее характерные температурные зависимости относительного поверхностного сопротивления приведены на рис. 2.

Пленки Fe-Pt характеризуются анизотропией магнитных свойств. Результаты исследований свеженанпыленных (исх.) и т.о. пленок при направлении внешнего магнитного поля параллельно плоскости пленки приведены в табл. 2. При перпендикулярной ориентации магнитного поля пленки проявляют слабые гистерезисные свойства.

Результаты анализа кривых размагничивания пленок

Внешнее поле параллельно пленке					
Состав	Состояние	Hс, кА/м	Br, (усл.ед.)	Bs, (усл.ед.)	d, нм
Fe+11% Pt	исх.	5	0,52	1,39	453
	т.о.	14	0,28	0,54	
Fe+21% Pt	исх.	6	0,39	1,17	425,4
	т.о.	20	1,32	1,48	
Fe+31% Pt	исх.	0,8	2,54	3,52	321,8
	т.о.	1,8	1,22	1,48	
Fe	т.о.	1,0	4,1	5,85	80

Как видно, термообработка пленок приводит к росту коэрцитивной силы и остаточной индукции, приведенной в условных единицах с учетом размеров образца.

Заключение

В итоге можно сказать, что закалка из парообразного состояния значительно изменяет фазовый состав и структуру сплавов. Фазовый состав свеженапыленных пленок характеризуется наличием аморфной или нанокристаллической фазы в пленках Fe + (11–21) % Pt, присутствием двух аморфных фаз в пленках Fe – 31% Pt, или формированием пересыщенного твердого раствора Pt в пленках Fe + (71–89) % Pt. Наибольшей температурной устойчивостью характеризуются свеженапыленные пленки с малым содержанием легирующего компонента (11 %Pt либо 11 %Fe). Пленки с исходной аморфной структурой характеризуются наименьшей температурной устойчивостью. Термический коэффициент сопротивления увеличивается с содержанием Pt в сплаве в пределах $6,5\text{--}18,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для пленок Fe – (11–21)% Pt. Установлено, что коэрцитивная сила увеличивается до 20 кА/м после нагрева, и остаточная индукция изменяется в зависимости от состава пленок.

Библиографические ссылки

1. **Zhen C.** Effects of C layer on the microstructure and magnetic properties of FePt recording media films / X. Zhai, L. Ma, X. Li, Xiangfu Nie // Materials Science and Engineering B –129. –2006. – P. 261–264.
2. **Bian B.** Ordering of island-like FePt crystallites with orientations / K. Sato, Y. Hirotsu // Applied Physics Letters. – V. 75, № 23. – 1999. – P. 3686–3688.
3. **Bashev V. F.** Structure and Electrical Properties of Ag–W Films in Metastable States. / F. F. Dotshenko, I. S. Miroshnichenko, V. H. Pasalsky// The Physics of Metals and Metallography. – 1992. – V. 73, № 2. – P. 152–156.
4. **Pearson W.** A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys London: Pergamon Press. –1958. – 1039 p.

Надійшла до редколегії 11.07.12.