

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ПЛЕНОК  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СПЛАВОВ  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$**

**В.И. Юшков, С.В. Столяр\***

*Нанокристаллические пленки  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$ ,  $0.2 < x < 0.5$  сплава толщиной  $\sim 100 \text{ \AA}$  были получены методом магнетронного напыления в атмосфере смеси газов  $\text{Ar-N}_2$ . В дальнейшем эти пленки были подвержены термическому отжигу. Сравнительные исследования намагниченности насыщения  $M_s$ , коэрцитивного поля  $H_c$  и фазового состава позволили установить последовательность структурных состояний, реализующихся в данных сплавах в процессе термической релаксации.*

Для обеспечения современных требований микроэлектроники – создания систем магнитного хранения информации – необходим поиск сред, отвечающих требованиям высокоплотной записи. В связи с этим интенсивное исследование пленок ферромагнитных сплавов системы переходной металл ПМ (Fe, Co, Ni) – М металлоид (C, N, B) актуально по следующим причинам. Во-первых, данные сплавы являются наиболее дешевым материалом, во-вторых, метастабильные фазовые диаграммы сплавов ПМ-П характеризуются как широким концентрационным интервалом существования пересыщенных твердых растворов на основе ОЦК, ГЦК, ГПУ (например в случае Fe) модификаций, так и наличием стехиометрических соединений:  $\text{PM}_4\text{M}$ ,  $\text{PM}_3\text{M}$ ,  $\text{PM}_2\text{M}$ . Основные магнитные характеристики, такие как намагниченность насыщения  $M_s$ , температура Кюри  $T_c$ , константа кристаллографической анизотропии  $K$ , константа магнитострикции  $\lambda$  этих пересыщенных твердых растворов на основе ОЦК, ГЦК, ГПУ модификаций и стехиометрических соединений существенно различаются. Поэтому целенаправленное изменение микроструктуры гетерофазных сплавов ПМ (Fe, Co, Ni) – М (C, N, B) позволяет добиваться требуемых эксплуатационных магнитных характеристик.

Данная работа посвящена исследованию магнитных свойств и фазового состава нанокристаллических пленок сплавов  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$ , полученных методом магнетронного распыления в лаборатории магнитодинамики ИФ СО РАН им. Л.В. Киренского (г. Красноярск). Цель исследования: установить корреляции между фазовым составом, особенностями микроструктуры и такой важной магнитной (эксплуатационной) характеристикой, как величина коэрцитивного поля  $H_c$ .

Прежде чем перейти к описанию экспериментального материала, полученного нами в ходе исследования пленок метастабильных сплавов  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$ ,  $0.2 < x < 0.5$ , необходимо кратко остановиться на результатах пионерских работ, выполненных Maedo [1], [2] на пленках данной системы сплавов. При этом мы преследуем следующие цели: во-первых, результаты работ Maedo, представляющие самостоятельный интерес для физического металловедения, будут необходимы в дальнейшем для объяснения экспериментальных результатов, полученных нами; во-вторых, сопоставление наших и цитируемых результатов позволит определить возможные пути улучшения эксплуатационных магнитных характеристик данной системы сплавов, как сред для магнитного хранения информации.

Для синтеза пленок Maedo использовал метод магнетронного напыления на высокочастотной установке. Распыление металлической мишени производилось в смеси рабочего газа  $\text{Ar} + \text{N}_2$ . На рис.1 приведена зависимость химического состава пленок  $(\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30})_{1-x}\text{N}_x$ ,  $0 < x < 0.2$  от объемного содержания  $\text{N}_2$  в камере напыления [1]. По оси ординат отложена концентрация азота в исходных пленках. На рис.1 видно, что приведенная экспериментальная кривая  $C_N(C_{\text{vol N}_2})$  описывается корневой зависимостью вида  $C_N = 3(C_{\text{vol N}_2})^{1/2}$ . При большем содержании азота в атмосфере рабочего газа ( $\text{Ar} + \text{N}_2$ ) связь между  $C_N$  и  $C_{\text{vol N}_2}$  линейная:  $C_N = 0.6(C_{\text{vol N}_2})$  [2]. Эти установленные эмпирические соотношения между составом рабочего газа и химическим составом синтезированных пленок в дальнейшем мы использовали для оценки составов наших пленок сплавов  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$ ,  $0.2 < x < 0.5$ , поскольку исследуемые нами образцы также были приготовлены методом магнетронного напыления.

На рис.2 приведена зависимость величины намагниченности насыщения  $M_s$ , измеренная при комнатной температуре, от содержания азота в исследуемых в работе [1] пленках. Здесь же приведен фазовый состав. На рис.2 видно, что при содержании  $\text{N} \sim 10 \text{ ат\%}$  и выше пересыщенные твердые растворы на основе ГЦК, ГПУ модификаций оказываются неферромагнитными. Отжиг исходных пленок при температуре 563К приводит к образованию высококоэрцитивных образцов. Было установлено, что реализующиеся значения величины коэрцитивного поля  $H_c$  коррелировали с наличием текстуры (преимущественной ориентации ГПУ зерна сплава  $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ ). В случае расположения оси Z-направления [0002] в плоскости исследуемых пленок величина коэрцитивного поля  $H_c$  достигала максимальной величины ( $\sim 1 \text{ кЭ}$ ). Среди основных экспериментальных результатов, полученных Maedo, на наш взгляд, наиболее интересным является установленный фазовый состав (ГПУ) отожженных пленок. На рис.3 приведена хорошо известная фазовая диаграмма объемных сплавов  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$  в координатах  $T_{\text{II}}$ -температура полиморфного превращения ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ, концентрация Ni. Видно, что в исследованном Maedo интервале температур термодинамически равновесна ГЦК модификация твердого раствора  $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ . Отожженные образцы Maedo обладали исключительно ГПУ структурой, тогда как регистрируемая рентгеновской дифракцией ГЦК фаза  $\text{CoNi}$

оказалась лишь в качестве примеси. На наш взгляд, для реализации такого фазового состава, наблюдаемого в отожженных пленках Maedo, должны существовать весьма значительные причины. О возможных вариантах этих причин мы поговорим в дальнейшем при обсуждении наших экспериментальных результатов.

Исследуемые пленки сплавов  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$  были изготовлены методом магнетронного напыления на постоянном токе в смеси проточных газов  $Ar + N_2$ . Объемное соотношение рабочих газов и рабочее давление варьировались в ходе исследований с целью получения оптимальных магнитных параметров. Начальный вакуум составлял  $10^{-6}$  мм рт.ст. Пленки осаждались на предварительно нагретые стеклянные подложки и кристаллы NaCl. Для достижения однородности пленок по толщине подложки вращались со скоростью 15 об/мин. во время всего процесса напыления. По завершению процесса напыления, пленки подвергали вакуумному отжигу в той же камере в течение 10-30 минут. Структуры пленок исследовали методом электронной микроскопии, фазовый состав – методом электронной дифракции. Толщину пленок  $\sim 1000 \text{ \AA}$  определяли методом рентгеновской флуоресценции. Намагниченность насыщения  $M_s$  измеряли на вибрационном магнетометре при комнатной температуре в полях до 10 кЭ. Петли гистерезиса и величину коэрцитивного поля  $H_c$  измеряли методом Керра.

Исследуемые образцы пленок сплавов  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$ ,  $0.2 < x < 0.5$  в исходном состоянии оказались немагнитными

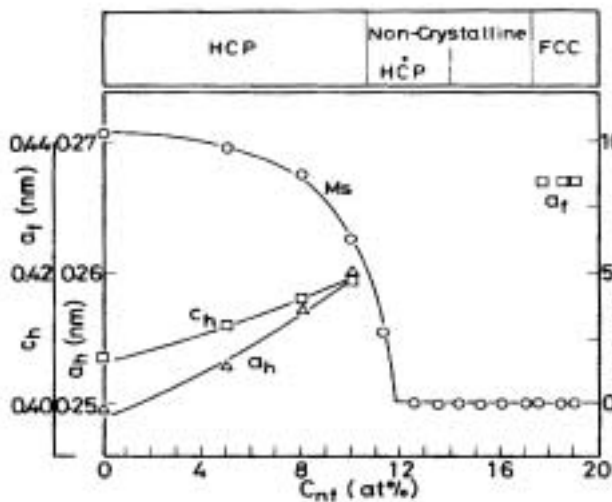


Рис.2. Зависимость намагниченности насыщения  $M_s$ , фазового состава, кристаллической решетки метастабильных пленок сплава  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$ , полученных постоянных Maedo

выделенной. Такому содержанию  $N_2$  в рабочем газе при напылении пленок соответствует  $\sim 30$  ат% азота в полученных конденсатах. Пересчет  $C_N \leftarrow C_{Vol N_2}$  осуществлялся по эмпирическим выражениям, обсуждавшимся во введении. Зависимости  $M_s(T_{отж})$  для пленок с содержанием  $C_N < 30 \text{ ат\%}$  и  $C_N > 30 \text{ ат\%}$  значительно различались. На рис. 4 приведены зависимости  $M_s$  от  $T_{отж}$ . Кривые 1, 2 описывают поведение этого магнитного параметра в метастабильных пленках, полученных в рабочей атмосфере ( $Ar + N_2$ ) с  $C_{Vol N_2} = 40\%$  ( $\sim 25 \text{ ат\% N}$  в конденсате) и  $C_{Vol N_2} = 70\%$  ( $\sim 35 \text{ ат\% N}$  в конденсате) соответственно. Различное поведение величины  $M_s$  свидетельствует об отличии исходного фазового состава пленок, полученных при различном содержании  $N_2$  в рабочей атмосфере. Увеличение намагниченности насыщения  $M_s$  (кривая 1) в температурном интервале  $350^\circ C < T_{отж} < 420^\circ C$  от 0 Гс до номинальной намагниченности  $M = 900$  Гс твердого раствора  $Co_{80}Ni_{20}$  указывает на полное превращение исходной неферромагнитной фазы в твердый раствор  $Co_{80}Ni_{20}$  в данной серии пленок. Поведение кривой 2 указывает на то, что в исходном состоянии пленки исследуемого сплава, полученные в атмосфере рабочего газа с объемным содержанием  $N_2$  более 50%, гетерофазны и состоят как минимум из двух фаз. Разложение одной из

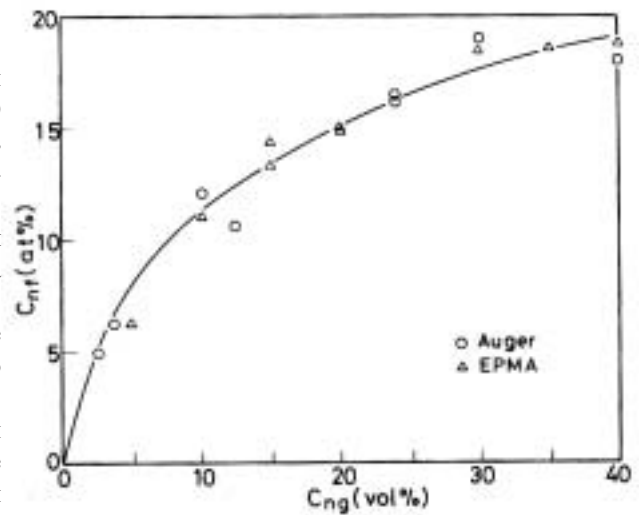


Рис.1. Зависимость содержания азота (ат.%) в пленках  $Co_{70}Ni_{30}$ , синтезированных Maedo, от содержания азота (объемные %)  $N_2$  в смеси рабочих газов  $Ar-N_2$

независимо от процентного содержания азота. На отдельных образцах регистрировался магнитный момент, однако намагниченность насыщения в этом случае составляла  $\sim 100$  Гс. Данные результаты полностью коррелируют с магнитными измерениями, выполненными Maedo, который показал, что уже при  $C_N \sim 10 \text{ ат\%}$  твердые растворы  $CoNi$  не ферромагнитны при комнатной температуре. В результате термообработки, проведенной в камере напыления при  $T_{отж} = 350^\circ C$ , исследуемые пленки сплава становятся ферромагнитными также независимо от содержания азота. Появление магнитного момента у отожженных образцов свидетельствует об изменении фазового состава, произошедшем при  $T_{отж} = 350^\circ C$ . Увеличение температуры отжига до  $T_{отж} = 420^\circ C$  приводило к увеличению намагниченности насыщения  $M_s$ . Анализ экспериментальных зависимостей  $M_s(T_{отж})$  исследуемых пленок сплава  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$  в концентрационном диапазоне  $N$   $0.2 < x < 0.5$  выявил следующие особенности. Оказалось, что концентрация  $N_2$  в камере при напылении пленок  $C_{Vol N_2} \approx 50\%$  является

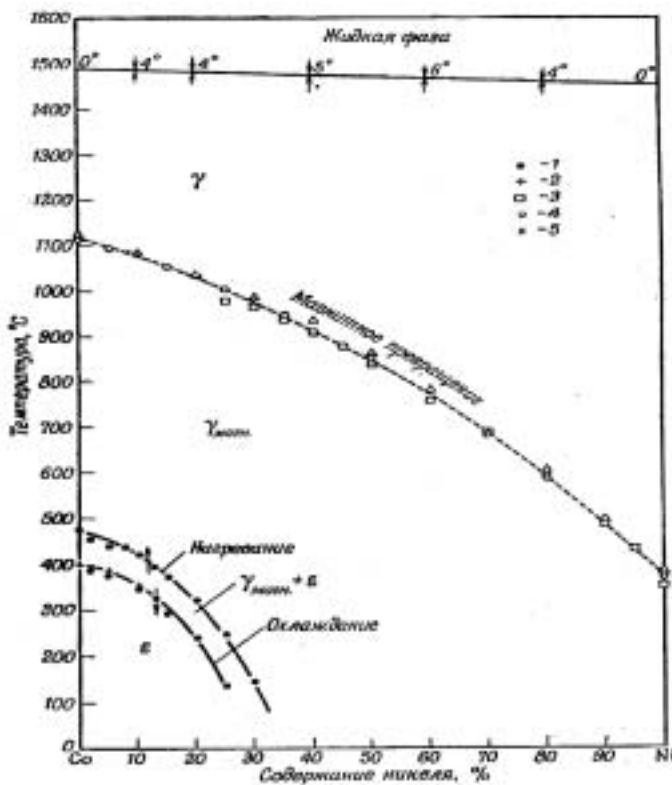


Рис.3 Фазовая диаграмма массивных сплавов CoNi

рис.5 также видно, что максимальное значение  $H_c$  составляет  $\sim 1,2$  кЭ. Для пленок с данным значением  $H_c$  величина прямоугольности петли гистерезиса  $S$ , определяемая как  $S=M_T/M_s$ , где  $M_T$  - остаточная намагниченность, составляла  $S=0.8$ . Изменения величины  $H_c$ , приведенные на рис.5, свидетельствуют о морфологических трансформациях (изменении размера зерна, фазового состава и т.д.) ферромагнитной составляющей гетерофазных пленок сплава  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$  в результате термообработки.

Картины микродифракции исходных пленок исследуемого сплава  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$  характеризовались аморфным гало, свойственным нанокристаллическим и аморфным материалам. Отжиг при  $T_{отж} > 300^\circ C$  приводит к структурным изменениям, результатом которых служит появление колец на картинах микродифракции. На основе структурных исследований, выполненных на метастабильных пленках гетерофазных сплавов  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$  методом электронной микроскопии и методом микродифракции, сделаны следующие выводы.

Во-первых, в пленках, предварительно подвергнутых термоотжигу, полученных в атмосфере рабочего газа  $Ar+N_2$  с  $C_{Vol N_2} < 50\%$ , доминирующей фазой является ГЦК твердый раствор CoNi, а ГПУ фаза CoNi находится в качестве примеси. В образцах, полученных в атмосфере рабочего газа, обогащенной азотом ( $C_{Vol N_2} > 50\%$ ), объемные доли ГЦК и ГПУ фаз CoNi относятся как  $\sim 1:1$ . Данное заключение сделано на основе сопоставления соответствующих интенсивностей колец на полученных дифракционных картинах.

Во-вторых, в результате термоотжига зерна ГПУ фазы рекристаллизуются, в результате чего вырастают "монокристаллы" с плоскостью (1101) параллельной поверхности пленки.

В-третьих, в исследуемых пленках, подвергнутых термоотжигу при  $T_{отж} > 400^\circ C$ , присутствует "две" ГЦК фазы различного происхождения. Первая ГЦК фаза образовалась в результате разложения исходной метастабильной (неферромагнитной) фазы, вторая - "монокристаллическая", в которой плоскость (001) параллельна подложке, - образовалась в результате мартенситного превращения из "монокристаллической" ГПУ фазы CoNi.

неферромагнитных фаз, результатом чего стало появление магнитного момента, также как и в пленках, описываемых кривой 1, происходит при  $T_{отж} = 350^\circ C$ . Однако увеличение температуры отжига до  $450^\circ C$  приводит к увеличению  $M_s$  лишь до 500 Гс. Это указывает на то, что используемый диапазон температур отжига недостаточен для разложения второй неферромагнитной составляющей исходного сплава данной серии пленок.

На рис.5 приведены две экспериментальные кривые 1 ( $C_{Vol N_2} = 40\%$ ) и 2 ( $C_{Vol N_2} = 70\%$ ), характеризующие зависимость коэрцитивного поля  $H_c$  исследуемых пленок от температуры отжига. Видно, что величина  $H_c$  также критична к химическому составу исследуемых пленок, поскольку, во-первых, величины  $H_c$  кривой 2 во всем диапазоне температур отжига превышают соответствующие значения  $H_c$  кривой 1  $H_c(2) > H_c(1)$ , во-вторых, при увеличении температуры термообработки  $T_{отж} > 420^\circ C$  наблюдается уменьшение величины коэрцитивного поля  $H_c$  в обеих сериях пленок, однако градиент изменения величины  $H_c$  для пленок, полученных в атмосфере рабочего газа  $Ar+N_2$  с  $C_{Vol N_2} = 40\%$ , значительно выше, чем для пленок, полученных в более обогащенной азотом атмосфере. На

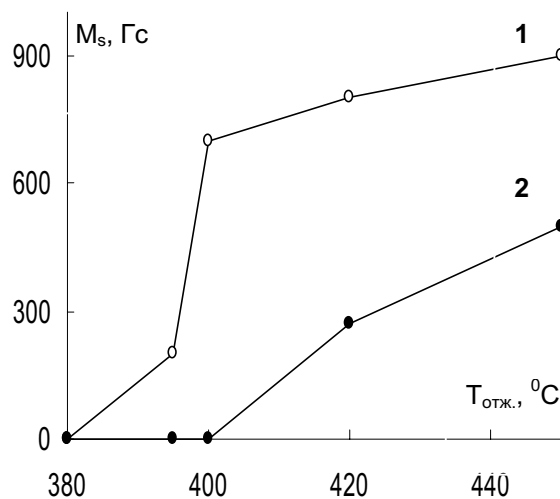


Рис.4. Зависимость намагниченности насыщения  $M_s$  исследуемых пленок  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$  от температуры отжига. 1- $x=25$  ат.%, 2- $x=35$  ат.%

Пленки исследуемых нами метастабильных сплавов  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$  в исходном состоянии характеризуются отсутствием магнитного момента. Отличие наших образцов от пленок, изученных Maedo, заключается в гораздо большем содержании ~20-50 ат.% азота. Напомним, содержание N в пленках Maedo варьировалось от 0 до 20 ат.%, а  $M_s=0$  Гс при  $C_N > 10$  ат.%. Поэтому мы считаем, что исследуемые нами пленки в исходном состоянии состоят либо из пересыщенных твердых растворов на основе ГЦК, ГПУ структур (случай Maedo), либо из стехиометрических соединений  $\text{Co}(\text{Ni})_x\text{N}$  (нитридов, причем  $x < 9$ ), либо из механической смеси из пересыщенных твердых растворов и нитридов. Любой из перечисленных вариантов исходного фазового состава исследуемых нами пленок характеризуется отсутствием намагниченности насыщения при комнатной температуре. Следует указать, что прямыми структурными исследованиями мы не обнаружили наличия метастабильных нитридов. По-видимому, в этом нет ничего удивительного, поскольку регистрация этих фаз зависит от степени их дисперсности. Для выявления исходного фазового состава исследуемых нами пленок метастабильных сплавов и последовательности структурных превращений необходимо рассмотреть метастабильные фазовые диаграммы системы ПМ-М.

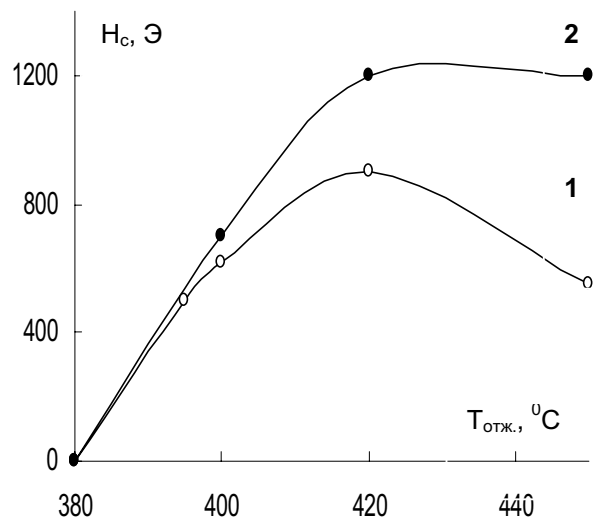
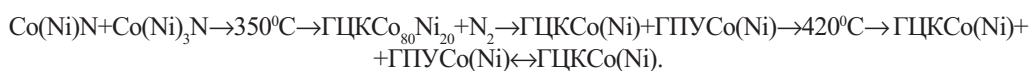


Рис.5. Зависимость коэрцитивного поля  $H_c$  исследуемых пленок  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$  от температуры отжига. 1- $x=25$  ат.%, 2- $x=35$  ат.%

На рис.6 приведена качественная фазовая диаграмма Co-N в координатах (G,C). Здесь G - энергия Гиббса  $G=H-TS$ , где H-энтальпия, TS-энтропийный член, C-концентрация азота. Энтальпия перехода  $\Delta H^{\text{ГЦК Co} \rightarrow \text{ГПУ Co}} = 0.22$  ккал/моль, а энтальпии образований метастабильных нитридов  $\text{Co}_3\text{N}$  и  $\text{Co}_2\text{N}$  характеризуются положительными величинами [3]. Исследуемые нами пленки метастабильных сплавов  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$  лигированы Ni, поэтому необходимо обсудить особенности фазовой диаграммы, к которым должно приводить наличие второго 3-d металла в изучаемых сплавах. Во-первых, метастабильная фазовая диаграмма системы Ni-N известна. Кроме нитридов  $\text{Ni}_3\text{N}$  и  $\text{Ni}_2\text{N}$  она характеризуется наличием стехиометрического соединения  $\text{Ni}_4\text{N}$  с тетрагональной кристаллической структурой ( $a=b=3.72\text{\AA}$ ,  $c=2c^*=7.28\text{\AA}$ ). По всей видимости, наличие нитридов на основе Ni в исследуемых нами пленках метастабильных сплавов можно исключить, в силу малого содержания Ni (~20 ат.%). Во-вторых, стехиометрические соединения  $\text{Co}_3\text{N}$  и  $\text{Ni}_3\text{N}$  изоморфны. Они обладают ГПУ структурой с близкими значениями постоянных решетки. Для  $\text{Co}_3\text{N}$   $a=2.66\text{\AA}$ ,  $c=4.35\text{\AA}$ , для  $\text{Ni}_3\text{N}$   $a=2.67\text{\AA}$ ,  $c=4.31\text{\AA}$ . Однако величины энтальпий образований  $\Delta H$  нитридов Co и Ni существенно различаются: 2 ккал/моль и 0.2 ккал/моль соответственно [3]. Поэтому при замещении атомов Co атомами Ni в нитриде на основе кобальта  $\text{Co}(\text{Ni})_3\text{N}$  постоянные решетки остаются практически неизменными (а следовательно, вклад упругой энергии в термодинамический потенциал Гиббса минимален), однако величина  $\Delta H$  соответствующего нитрида  $\text{Co}(\text{Ni})_3\text{N}$  понижается. Это эквивалентно тому, что при конденсации из паровой фазы энергетически выгодней формироваться кластерам нитридов, обогащенных атомами Ni. Поэтому соотношение атомов Co:Ni в образующихся при конденсации нитридов отлично от соотношения 4:1, которое соответствует составу используемой нами мишени при синтезе пленок исследуемых сплавов. Последнее утверждение эквивалентно следующему: чем больше объемная доля нитридов в гетерофазном сплаве  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$ , тем меньше концентрация Ni в твердом растворе (ГЦК либо ГПУ)  $\text{CoNi}$ .

К сожалению, мы не располагаем термодинамическими константами метастабильного нитрида  $\text{Co}_2\text{N}$ . Однако считаем, что выполняется неравенство  $\Delta H^{\text{Co}_3\text{N}} > \Delta H^{\text{Co}_2\text{N}}$ , поскольку известно, что для стехиометрических соединений 3-d металлов (Fe, Co) с sp элементами (например C) соединение, обогащенное sp элементом, характеризуется меньшим значением величины положительной энтальпии образования:  $\Delta H^{\text{Fe}_3\text{C}}=6$  ккал/моль,  $\Delta H^{\text{Fe}_2\text{C}}=4.93$  ккал/моль,  $\Delta H^{\text{Co}_3\text{C}}=6$  ккал/моль,  $\Delta H^{\text{Co}_2\text{C}}=4$  ккал/моль, нитриды Fe характеризуются отрицательными величинами  $\Delta H$  [3].

На фазовой диаграмме рис.6 указаны области химических составов сплавов исследуемых нами образцов. Исходное состояние пленок метастабильных сплавов  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$ , полученных в атмосфере рабочего газа  $\text{Ar}+\text{N}_2$  с  $C_{\text{Vol N}_2} < 50$  объемных %, обозначено прямоугольником. Последовательность структурных превращений при термической релаксации указано стрелкой. Для данной серии пленок исследуемых сплавов схема превращений будет выглядеть так:



Мы считаем, что в исходном состоянии данная серия пленок представляет собой нанокристаллическую механическую смесь из твердого раствора  $\text{Co}(\text{Ni})_{1-x}\text{N}_x$  с  $x > 0.1$  и стехиометрического соединения  $\text{Co}(\text{Ni})_3\text{N}$ . Отжиг при  $T_{\text{отж}} = 350^\circ\text{C}$  приводит к разложению нитридов и образованию твердого раствора  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  с ГЦК структурой. Увели-

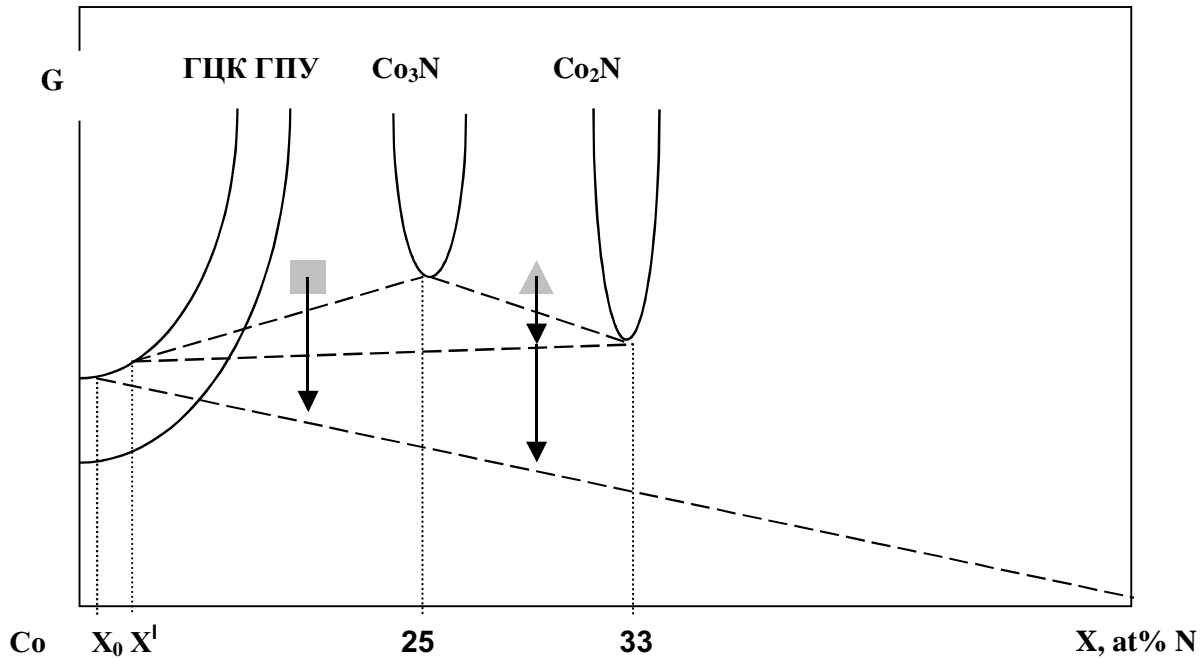
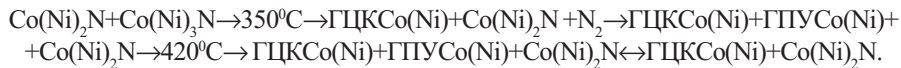


Рис.6. Качественная фазовая диаграмма системы Co-N в координатах энергии Гиббса, концентрация азота (G,x)

чение температуры отжига до  $T_{отж} = 400^\circ\text{C}$  приводит к превращению части ГЦК фазы в ГПУ фазу. Этот процесс нужно рассматривать как термодинамическую релаксацию метастабильного сплава. Отжиг при  $T_{отж} > 420^\circ\text{C}$  вызывает структурное превращение части ГПУ фазы в ГЦК фазу.

Последовательность структурных превращений пленок исследуемых сплавов  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})_{1-x}\text{N}_x$ , полученных в атмосфере рабочего газа  $\text{Ar} + \text{N}_2$  с более высоким содержанием азота ( $C_{\text{Vol N}_2} > 50$  объемных %), имеет свои особенности. На рис.6 исходный фазовый состав данной серии пленок обозначен треугольником. Для данных материалов исходное состояние также гетерофазно, однако представляет собой смесь метастабильных нитридов  $\text{Co}(\text{Ni})_3\text{N}$ ,  $\text{Co}(\text{Ni})_2\text{N}$ . Отжиг при  $T_{отж} = 350^\circ\text{C}$  приводит к разложению фазы  $\text{Co}(\text{Ni})_3\text{N}$ . В результате этого образуется механическая смесь из ГЦК  $\text{CoNi}$  и метастабильного нитрида  $\text{Co}(\text{Ni})_2\text{N}$ . Дальнейшие структурные и морфологические изменения происходят с ферромагнитной составляющей образовавшегося гетерофазного сплава. Полная цепь структурных превращений в данной серии пленок выглядит следующим образом:



Различие фазовых составов ферромагнитных составляющих гетерофазных сплавов в двух рассмотренных сериях пленок заключается в различном объемном содержании ГПУ фазы  $\text{CoNi}$ . В случае пленок, полученных в атмосфере рабочего газа  $\text{Ar} + \text{N}_2$  содержанием азота  $C_{\text{Vol N}_2} > 50$  объемных %, ГПУ фазы больше. Для этой же серии пленок характерно большее содержание неферромагнитных нитридов, обогащенных Ni (в силу термодинамических причин, которые мы рассмотрели ранее). Чтобы понять, почему обеднение никелем твердого раствора  $\text{CoNi}$  приводит к стабилизации ГПУ фазы, необходимо обратиться к рис.3, который мы уже обсуждали при рассмотрении результатов работ Maedo. На рис.3 видно, что уменьшение концентрации Ni в твердом растворе  $\text{CoNi}$  приводит к увеличению температуры полиморфного превращения  $\text{ГПУ} \leftrightarrow \text{ГЦК}$ , а следовательно, к стабилизации ГПУ фазы. По всей видимости, реализация ГПУ фазы в термообработанных пленках Maedo связано с наличием дисперсных включений (которые, обладая малым зерном, не регистрировались рентгеновской дифракцией) метастабильных нитридов.

Теперь обсудим обнаруженные особенности на кривых, описывающих зависимость величины коэрцитивного поля  $H_c$  от температуры отжига исследуемых нами метастабильных пленок гетерофазных сплавов. Как видно на рис.5, поведение  $H_c(T_{отж})$  для двух серий пленок, полученных при различном содержании  $\text{N}_2$  в рабочем газе при напылении, подобно. Отличие заключается лишь в абсолютных значениях  $H_c(2) > H_c(1)$  во всем диапазоне используемых температур.

Известно, что величина коэрцитивного поля в нанокристаллических материалах определяется средней анизотропией магнитного блока  $H_c = a \langle H_a \rangle$ , где  $a \sim 0.5$ . Разбиение ферромагнитного нанокристаллического сплава на магнитные блоки имеет простой физический смысл. При отсутствии текстуры направления осей легкого намагничивания в зернах ориентированы произвольным образом. Малый размер зерна  $R_c$  нанокристаллического сплава приводит к тому, что магнитные моменты соседних зерен будут стремиться установиться параллельно друг другу благодаря обменному и магнитостатическому взаимодействию, несмотря на противодействие кристаллографи-

ческой анизотропии. Такая система оказывается неустойчивой в малых магнитных полях, в результате чего ферромагнитный нанокристаллический сплав разбивается на блоки размером  $R_f > R_c$ . Эти магнитные блоки характеризуются средней величиной анизотропии  $\langle H_a \rangle$ , которая связана с локальной анизотропией  $H_a$  нанозерна размером  $R_c$  [4]:

$$\langle H_a \rangle = H_a / N^{1/2}, \quad (1)$$

где  $N$  – число зерен нанокристаллического сплава размером  $R_c$ , образующих магнитный блок размером  $R_f$ . Поскольку величина  $R_f$  определяется такими фундаментальными магнитными характеристиками ферромагнетика, как намагниченность насыщения  $M_s$ , константа обменного взаимодействия  $A$ , поле кристаллографической анизотропии  $H_a$  и размером зерна нанокристаллического сплава  $R_c$ , то выражение (1) для  $H_c$  преобразуется к виду [4]:

$$H_c = a \langle H_a \rangle = a (H_a^4 R_c^6 M^3) / A^3. \quad (2)$$

Выражение (2) описывает зависимость величины  $H_c$  от размера зерна и магнитных параметров однофазного нанокристаллического сплава. В случае исследуемых нами метастабильных пленок нанокристаллического сплава  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$  ферромагнитная составляющая содержит две фазы твердых растворов CoNi с ГЦК и ГПУ структурами. Точных выражений для величины коэрцитивного поля  $H_c$  в гетерофазных сплавах на сегодняшний день не существует, однако понять общие закономерности зависимости  $H_c$  на основе выражения (2) можно.

Фундаментальные магнитные характеристики полиморфных модификаций сплавов на основе Co хорошо известны. Так,  $H_a^{ГЦК} \sim 1$  кЭ;  $H_a^{ГПУ} \sim 10$  кЭ;  $A^{ГЦК} = 1,4 * 10^{-6}$  Эрг/см;  $A^{ГПУ} = 1,1 * 10^{-6}$  Эрг/см,  $M = 1500$  Гс.

Увеличение величины коэрцитивного поля в интервале температур термообработки  $380 < T < 400^\circ\text{C}$  мы связываем с изменением фазового состава ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ (результат электронной микродифракции), поскольку  $H_a^{ГПУ} > H_a^{ГЦК}$ ,  $A^{ГПУ} < A^{ГЦК}$ . Этот процесс является релаксационным.

При температурах отжига выше  $400^\circ\text{C}$   $T_{отж} > 400^\circ\text{C}$ , наряду с релаксационными процессами, осуществляется полиморфный переход ГПУ Co(Ni)  $\rightarrow$  ГЦК Co(Ni) по температуре, результатом которого стало уменьшение величины коэрцитивного поля  $H_c$ . Различные градиенты уменьшения величин  $H_c$  на рассматриваемом температурном интервале и наблюдаемое неравенство  $H_c(1) < H_c(2)$  во всем интервале используемых температур на исследуемых пленках, полученных в рабочем газе с различным содержанием  $N_2$ , связаны с объемным соотношением ГЦК и ГПУ фаз Co(Ni) и устойчивостью ГПУ фазы Co к полиморфному превращению.

Таким образом, в работе исследованы эксплуатационные магнитные характеристики  $M_s$ ,  $H_c$ ,  $S$  метастабильного нанокристаллического сплава  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$ . Установлено, что реализующиеся значения коэрцитивного поля определяются фазовым составом данных метастабильных сплавов и степенью их дисперсности. Если сравнивать полученные нами экспериментальные результаты с выводами работ Maedo, выполненными на аналогичных сплавах, то можно прийти к следующим выводам. Дальнейшее увеличение коэрцитивности пленок исследуемых нами сплавов возможно только в результате использования силового поля подложки. Подложка пленки должна быть выбрана таким образом, чтобы ее кристаллическая структура и соответствующая кристаллографическая ориентация способствовали таким рекристаллизационным процессам метастабильного нанокристаллического сплава  $(Co_{80}Ni_{20})_{1-x}N_x$ , в результате которых ось "с" ГПУ фазы Co(Ni) располагалась бы в плоскости пленки.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить глубокую признательность следующим сотрудникам ИФ СО РАН: П.Д. Киму, Р.С. Исхакову, И.А. Турпанову, А.Я. Бетеньковой, Л.И. Квеглис за совместные исследования и обсуждения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maedo H. Effect of nitrogen of the high coercivity and microstructures of Co-Ni alloy films // J.Appl. Phys. **53**, 6941 (1982).
2. J. Endo, S. Murakami, S. Fujii, H. Harada, H. Maedo Co-Ni alloy thin film for rigid disk// J. Magn. Magn. Mat. 54-57, 1583-1584.(1986).
3. Термические константы веществ. Вып. 6, М.: Наука, 1972.
4. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Мороз Ж.М., Шалыгина Е. Е.. Характеристики магнитной микроструктуры аморфных и нанокристаллических ферромагнетиков со случайной анизотропией: теоретические оценки и эксперимент // Письма в ЖЭТФ. - 2000.-Т.72, Вып.12.-С. 872-878.