

<https://doi.org/10.21122/2227-1031-2021-20-2-109-120>

УДК 538.951, 53.092

Эволюция микроструктуры и механических свойств наноструктурированных пленок NiFe под действием температурной обработки

Чл.-кор. НАН Беларуси, докт. физ.-мат. наук В. М. Федосюк¹⁾

¹⁾ГНПО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

© Белорусский национальный технический университет, 2021
Belarusian National Technical University, 2021

Реферат. Наноструктурированные пленки NiFe были синтезированы методом импульсного электролитического осаждения на кремнии с золотым подслоем, после чего подвергались температурной обработке при 373–673 К с целью изучения влияния термообработки на микроструктуру и механические свойства объектов исследования. Атомно-силовая микроскопия высокого разрешения позволила проследить этапы эволюции микроструктуры под действием термической обработки, включающие процесс нелинейного увеличения роста зерен и двухстадийную агломерацию. Показано, что с ростом температуры термообработки до 673 К размер зерна увеличивается с 68 до 580 нм по сравнению с исходным образцом, претерпевая процессы агломерации при температурах 100 и 300 °С. Механические свойства наноструктурированных пленок NiFe изучены методом наноиндентирования. Получены и проанализированы зависимости твердости модуля Юнга и значений сопротивления упругопластической деформации от глубины. Данный подход позволил выявить различия в поведении механических свойств поверхностного слоя и внутреннего объема пленки под действием различных температур термообработки, а также продемонстрировать противоположную реакцию разных слоев материала на повышение температуры. В результате анализа деформационных кривых наноиндентирования установлено, что гомогенизация поверхности в сочетании с активацией процессов окисления приводят к упрочнению приповерхностного слоя пленок NiFe. В то же время внутренний объем материала характеризуется нелинейным уменьшением твердости и модуля Юнга при росте температуры термообработки. Объяснение этого явления найдено в комплексном влиянии уменьшения количества межзеренных границ (вследствие увеличения среднего размера зерен с повышением температуры) и увеличения концентрации атомов золота, диффундирующих из подслоя более активно при росте температуры обработки пленок NiFe.

Ключевые слова: импульсное электроосаждение, термическая обработка, окисление, микроструктура поверхности, твердость, модуль Юнга, упругопластическая деформация

Для цитирования: Федосюк, В. М. Эволюция микроструктуры и механических свойств наноструктурированных пленок NiFe под действием температурной обработки / В. М. Федосюк // *Наука и техника*. 2021. Т. 20, № 2. С. 109–120. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2021-20-2-109-120>

Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of Nanostructured NiFe Films under Influence of Heat Treatment

V. M. Fedosyuk¹⁾

¹⁾SSPA “Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus”

Abstract. Nanostructured NiFe films were synthesized by pulsed electrolytic deposition on silicon with a gold sublayer, after which they have been subjected to temperature treatment at 373–673 K in order to study the effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of the objects under study. High-resolution atomic force microscopy has made it possible to trace the stages of microstructure evolution under the influence of heat treatment, including the process of nonlinear

Адрес для переписки
Федосюк Валерий Михайлович
ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19,
220072, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 322-27-91
fedosyuk@physics.by

Address for correspondence
Fedosyuk Valery M.
SSPA “Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus”
19, P. Brovki str.,
220072, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 322-27-91
fedosyuk@physics.by

increase in grain growth and two-stage agglomeration. It is shown that with an increase in heat treatment temperature to 673 K, the grain size increases from 68 to 580 nm in comparison with the initial sample, undergoing agglomeration processes at temperatures of 100 and 300 °C. The mechanical properties of nanostructured NiFe films have been studied by the nanoindentation method. The dependences of the hardness of Young's modulus and the values of the resistance to elastoplastic deformation on depth have been obtained and analyzed in the paper. This approach has permitted to reveal differences in the behavior of the mechanical properties of the surface layer and the internal volume of the film under the action of different heat treatment temperatures, as well as to demonstrate the opposite reaction of different material layers to an increase in temperature. As a result of a thorough analysis of the deformation curves of nanoindentation, it has been found that the homogenization of the surface in combination with the activation of oxidation processes leads to the strengthening of near-surface layer of NiFe films. At the same time, the internal volume of the material is characterized by a nonlinear decrease in hardness and Young's modulus with an increase in the heat treatment temperature. The explanation for this phenomenon has been found in the complex effect of a decrease in the number of grain boundaries (due to an increase in the average grain size with increasing temperature) and an increase in the concentration of gold atoms diffusing from the sublayer more actively with an increase in the processing temperature of NiFe films.

Keywords: pulse electrodeposition, heat treatment, oxidation, surface microstructure, hardness, Young's modulus, elastoplastic deformation

For citation: Fedosyuk V. M. (2021) Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of Nanostructured NiFe Films under Influence of Heat Treatment. *Science and Technique*. 20 (2), 109–120. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2021-20-2-109-120> (in Russian)

Введение

Магнитомягкие пленки сплава NiFe, или пермаллоя, находят широкое применение благодаря оптимальному балансу электрических, магнитных и механических свойств [1–3]. Пленки пермаллоя широко используются в качестве функциональных магнитных материалов в датчиках магнитного поля (эффекты гигантского и аморфного магнитосопротивления) [4, 5], устройствах магнитной записи [6], а также материала для элементов спинтроники и электромагнитных экранов для защиты функциональной электроники от постоянных магнитных полей и электромагнитных излучений [7]. Сплавы NiFe также обладают хорошей коррозионной стойкостью [8], адгезией к различным типам подложек [6, 8] и высокими механическими свойствами (твердость в макро- и наномасштабе, модуль упругости, износ- и трещиностойкость, сопротивление пластической деформации) [9]. Благодаря сказанному выше пермаллой с высоким содержанием никеля является прекрасным материалом для использования в качестве функционального покрытия, обеспечивающего как механическую защиту, так и защиту от электромагнитных и магнитных полей.

Метод электролитического осаждения считается привлекательным по ряду причин: невысокая стоимость оборудования и расходных материалов, простота управления структурой

и составом в процессе синтеза, возможность нанесения на детали сложной формы (что особенно актуально при необходимости наносить защитные покрытия на деталь без усложнения конструкции). Однако все еще не до конца решенной задачей для осажденных электролитически пленок являются высокие внутренние напряжения, которые тем больше, чем толще пленка и сложнее форма подложки. Внутренние напряжения могут ухудшить не только механические характеристики, но и магнитные и электрические свойства.

Существует ряд способов уменьшения внутренних напряжений в электроосажденных пленках. Например, уменьшение плотности тока уменьшает напряжения в системе NiFe [10], однако одновременно изменяется структура, падает скорость роста пленки и содержание железа в сплаве. Имеются специально разработанные добавки к электролиту, которые способны влиять на структуру сплава в процессе синтеза, снижая внутренние напряжения [11]. Изменение концентрации основных компонентов также используется для снятия напряжения. Например, для увеличения подвижности ионов металла во время осаждения сплава NiFe и в то же время скорости роста пленки в состав электролита может быть добавлен NiCl. Авторы [12] показали, что чрезмерная концентрация ионов хлора в растворе приводит к образованию сплава с низкой коэрцитивной силой и высокими внутренними напряжениями.

Наиболее перспективным способом уменьшения внутренних напряжений остается термическая обработка [13–15], но на воздухе она активирует поверхностное окисление металлов. Считается, что слой естественного оксида не влияет на механические свойства [16, 17]. Однако в отдельных работах показано, что специально созданный оксидный слой может не только упрочнять, но даже выполнять функцию износостойкого квазипокрывтия [18]. Анализ литературы выявил, что нет глубоких исследований в области влияния оксидного слоя, получаемого в процессе термической обработки, на механические свойства пленок NiFe. Кроме того, отсутствуют исследования, позволяющие разделить влияние термообработки на поверхностный слой и внутренний объем покрытий NiFe.

Цель исследований – изучение влияния термической обработки на микроструктуру и механические свойства пленок NiFe, нанесенных на Si с подслоем Au. Был выбран температурный диапазон от 373 до 673 К, поскольку, согласно [18, 19], в этом диапазоне происходят критические изменения механических и магнитных свойств. Термическая обработка при более высоких температурах приводит к изменениям кристаллической решетки [13–15] и полиморфным превращениям. Даже относительно низкие температуры могут положительно влиять на твердость, модуль Юнга и сопротивление упругопластической деформации. Кроме того, изучены различия в поведении поверхностного слоя и внутреннего объема материала, объяснена их противоположная реакция на температурную обработку.

Материалы и методы исследований

Пленки NiFe были получены методом электролитического осаждения. В качестве подложки для осаждения пленок NiFe использовался монокристаллический кремний кристаллографической ориентации (100). Для обеспечения проводимости подложки, требуемой для электроосаждения, на кремний магнетронным методом наносили слой золота толщиной 100 нм. Состав электролита, используемого для получе-

ния пленок, представлен в табл. 1. Уровень pH раствора поддерживался в диапазоне 2,3–2,5, а температура – в пределах (32 ± 1) °С.

Таблица 1

Состав электролита для получения пленки NiFe
Electrolyte composition for NiFe film production

Компонент	Концентрация, г/л
NiSO ₄	210
MgSO ₄	60
FeSO ₄	15
NiCl ₂	20
H ₃ BO ₃	30
C ₇ H ₅ NO ₃ S	1

Для формирования зеренной структуры пленки использовалось импульсное электроосаждение. Малая длительность импульса (10^{-3} с) приводит к образованию материала с мелким размером зерна [20, 21]. Это связано с тем, что зерна зарождаются и растут в течение времени импульса (10^{-3} с), и процесс роста останавливается после окончания подачи тока. Плотность тока при осаждении 25 мА/см², время осаждения 300 с (150 с без учета пауз). Общая толщина пленки NiFe 600 нм. Все образцы получали на одной Si-пластине за один цикл осаждения. Перед термообработкой пластину разделяли на отдельные образцы. Термообработку проводили при температурах 373, 473, 573, 673 К на воздухе. Образцы нагревали со скоростью 100 К/ч, выдерживали при максимальной температуре в течение 1 ч, и затем естественным образом они охлаждались до комнатной температуры.

Состав полученной пленки оценивали методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа на анализаторе AZtecLive Advanced with Ultim Max 40 (Oxford Instruments), являющемся дополнительным детектором на сканирующем электронном микроскопе. Микроструктуру исходного образца исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Zeiss EVO 10 в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изменение микроструктуры пленок после температурной обработки проводили с использованием режима атомно-силовой микроскопии на наноинденторе Triboindenter TI 950 Hysitron.

Исследования кристаллической структуры выполняли методом рентгеноструктурного анализа на порошковом дифрактометре Empyrean (PANalytical) на Cu-K α -излучении в фокусировке Брэгга – Brentано в диапазоне углов $2\theta = (40^\circ - 100^\circ)$. Значения размеров областей когерентного рассеяния оценивали методом Вильямсона – Холла по всем присутствующим на рентгенограмме пикам от ГЦК твердого раствора.

Исследование механических характеристик проводили с помощью наноиндентора Triboindenter TI 950 Hysitron путем внедрения алмазной пирамиды Берковича с одновременной регистрацией кривых деформации. Глубина внедрения индентора варьировалась от 5 до 50 нм. Нагружение материалов осуществляли по схеме «10–10» (нагружение 10 с, разгрузка 10 с). Калибровку наноиндентора выполняли непосредственно перед экспериментом, для чего использовали стандартный образец полированного плавленого кварца с известными постоянными значениями твердости и модуля Юнга. Калибровку проводили в диапазоне глубин внедрения от 2 до 100 нм. Микромеханические свойства рассчитывали по методу Оливера – Фарра [22].

Результаты исследований и их обсуждение

Изображение микроструктуры поверхности исходного образца NiFe представлено на рис. 1. Поверхность пленки имеет явно выраженную зеренную структуру со склонностью к агломе-

рации. Размеры зерен варьируются в диапазоне от 50 до 80 нм. Соотношение никеля и железа в составе полученной пленки исследовали с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Спектр, соответствующий исходному образцу, представлен на рис. 2. Установлено, что сплав содержит 75,9 ат. % никеля и 24,1 ат. % железа.

С помощью метода рентгеновской дифракции установлено, что пленка NiFe представляет собой однофазный изоструктурный сплав, описываемый кубической пространственной группой Fm $\bar{3}m$ (№ 225); параметр элементарной ячейки a составил 3,567 Å, а размер области когерентного рассеяния рентгеновских лучей 5 нм. Оценки, проведенные методом Уильямсона – Холла, показали, что основным фактором, обуславливающим сильные уширения рентгеновских пиков, является малый размер областей когерентного рассеяния.

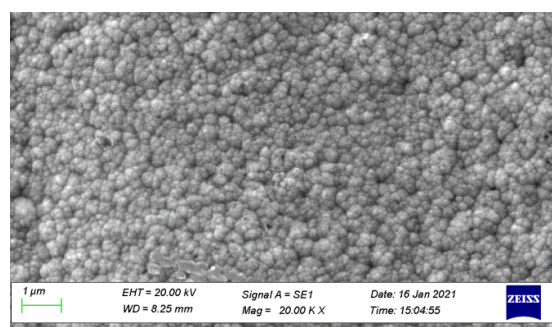


Рис. 1. Микроструктура исходной пленки NiFe, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии

Fig. 1. Microstructure of initial NiFe film obtained using scanning electron microscopy

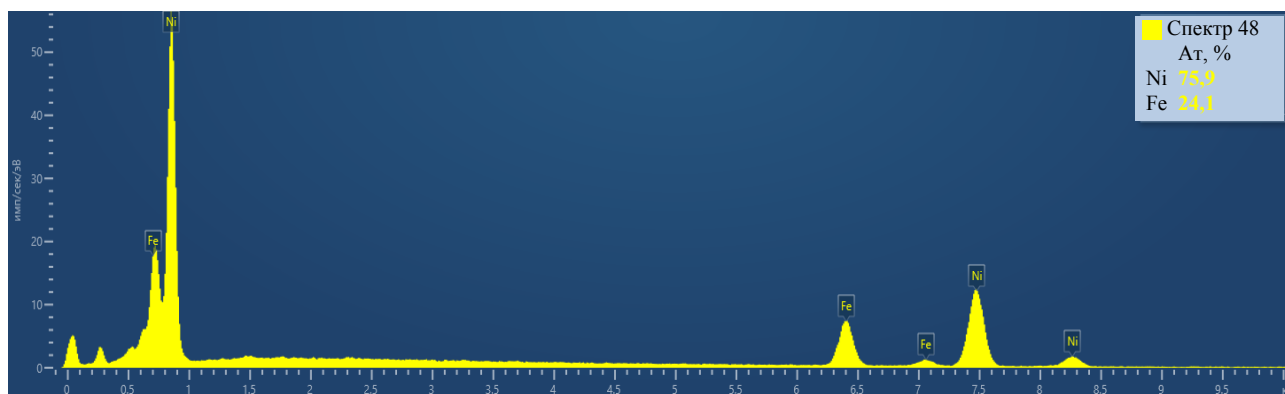


Рис. 2. Рентгеновский энергодисперсионный спектр исходной пленки NiFe

Fig. 2. X-ray energy dispersive spectrum of initial NiFe film

Соответствующая рентгенограмма представлена на рис. 3.

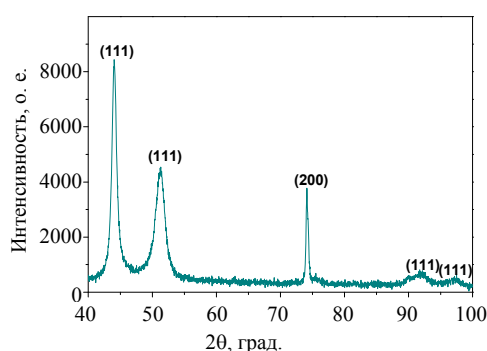


Рис. 3. Рентгенограмма исходной пленки NiFe
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of initial NiFe film

Изображения микроструктуры поверхности исходной пленки NiFe и пленок после термообработки при различных температурах показаны на рис. 4. Размер изображений – 10×10 мкм². Для каждого образца ниже добавлено увеличенное изображение характерного участка размером 3×3 мкм². Изображения были получены сразу после синтеза или термообработки без удаления оксида. Анализ показал, что структура поверхности исходного образца наиболее однородна. Размеры зерен от 40 до 100 нм, средний – 67 нм. Следует также отметить, что

нанометровые зерна формируют агломераты с характерными латеральными размерами порядка 200–600 нм, что, вероятно, является следствием высокой поверхностной энергии наноразмерных частиц.

Агломерация становится более выраженной после температурной обработки при 373 К. Агломераты имеют размеры от 300 нм до 1 мкм; каждый из них содержит несколько десятков нанометровых зерен, что хорошо видно на верхнем увеличенном фрагменте рис. 4. На нижнем фрагменте изображен очаг гомогенизации. Кроме агломерации зерен наблюдается увеличение их размеров. Так, средний размер зерна для пленки NiFe после температурной обработки при 373 К составил 93 нм. Динамика изменения размера зерна и их агломерация схематично показаны в нижней части рис. 4.

При температуре термической обработки 473 К процесс агломерации завершился и поверхность состоит из зерен со средним размером 131 нм, не демонстрирующих склонности к объединению, т. е. они равномерно распределены по поверхности.

При дальнейшем повышении температуры до 573 К начинается вторая стадия агломерации, которая выглядит завершенной для образца после термообработки при 673 К.

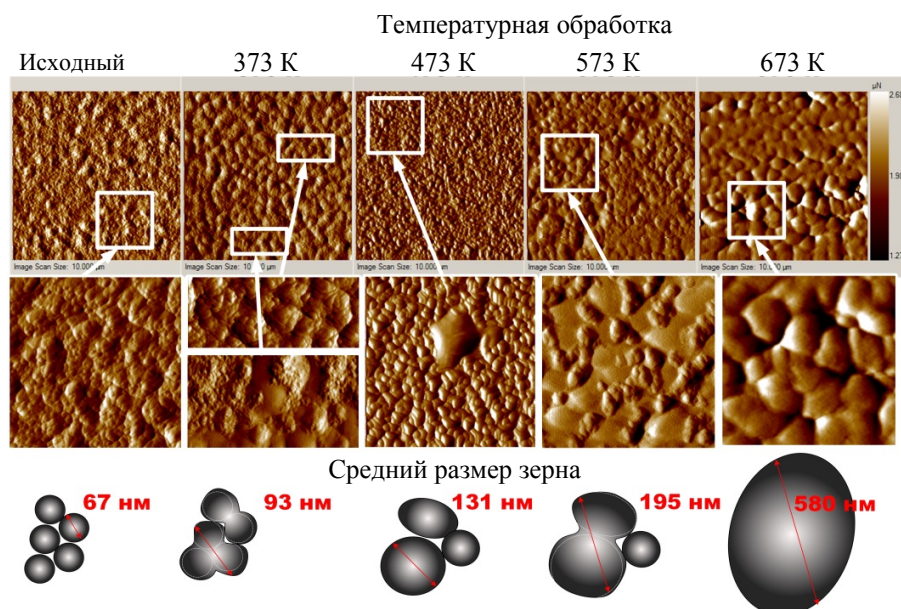


Рис. 4. Изображения микроструктуры поверхности исходной пленки NiFe и пленок после термической обработки при температурах 373, 473, 573 и 673 К

Fig. 4. Images of surface microstructure of initial NiFe film and films after heat treatment at temperatures of 373, 473, 573 and 673 K

Пленка после термической обработки при температуре 573 К характеризуется большим разбросом размеров зерен (от 100 нм до 2 мкм), при этом средний размер составил 195 нм. Повышение температуры до 673 К приводит к значительному увеличению размера зерен до 580 нм. Таким образом, эволюция микроstructures пленок NiFe в процессе повышения температуры термической обработки до 673 К приводит к увеличению среднего размера зерна от 67 до 580 нм и включает двухстадийную агломерацию.

Результаты исследования механических свойств пленок NiFe с помощью метода наноиндентирования в виде зависимостей от глубины внедрения индентора представлены на рис. 5. Каждая точка на графиках изменения твердости и модуля Юнга является усредненным значением для трех-пяти измерений. Относительно высокая погрешность измерения (в некоторых случаях около 10 %) связана со значительным различием механического отклика материала при прохождении индентора через границу и центр зерна. Твердость (рис. 5a) и модуль Юнга (рис. 5b) – два основных параметра, которые характеризуют механические свойства материалов. А улучшение этих свойств остается

актуальной задачей материаловедения. Однако следует отметить, что важно не столько увеличение отдельных показателей, сколько оптимальный баланс твердости и упругости. По этой причине широко используется соотношение твердости и модуля Юнга (H/E) (рис. 5c), которое характеризует устойчивость материала при упругопластической деформации. Максимально возможное значение сопротивления упругопластической деформации ($H/E = 0,1$) пока не было достигнуто для реальных материалов.

Результаты наноиндентирования показывают, что термическая обработка может оказывать противоположное влияние на поверхностный слой и внутренний объем материала. Анализ графиков подтверждает, что твердость и модуль Юнга исходного образца на поверхности и в объеме достаточно близки: $H = (8,64 \pm 0,63)$ ГПа и $E = (183,6 \pm 8,0)$ ГПа на глубине 10 нм и $H = (7,51 \pm 0,52)$ ГПа и $E = (196,8 \pm 74,0)$ ГПа на глубине 50 нм. Повышение температуры термообработки до 673 К приводит к нелинейному увеличению модуля Юнга до $(256,1 \pm 9,3)$ ГПа и твердости до $(11,1 \pm 0,68)$ ГПа на поверхности (10 нм) и одновременному уменьшению этих параметров в объеме пленки: на глубине 50 нм $E = (165,1 \pm 9,3)$ ГПа и $H = (5,88 \pm 0,58)$ ГПа.

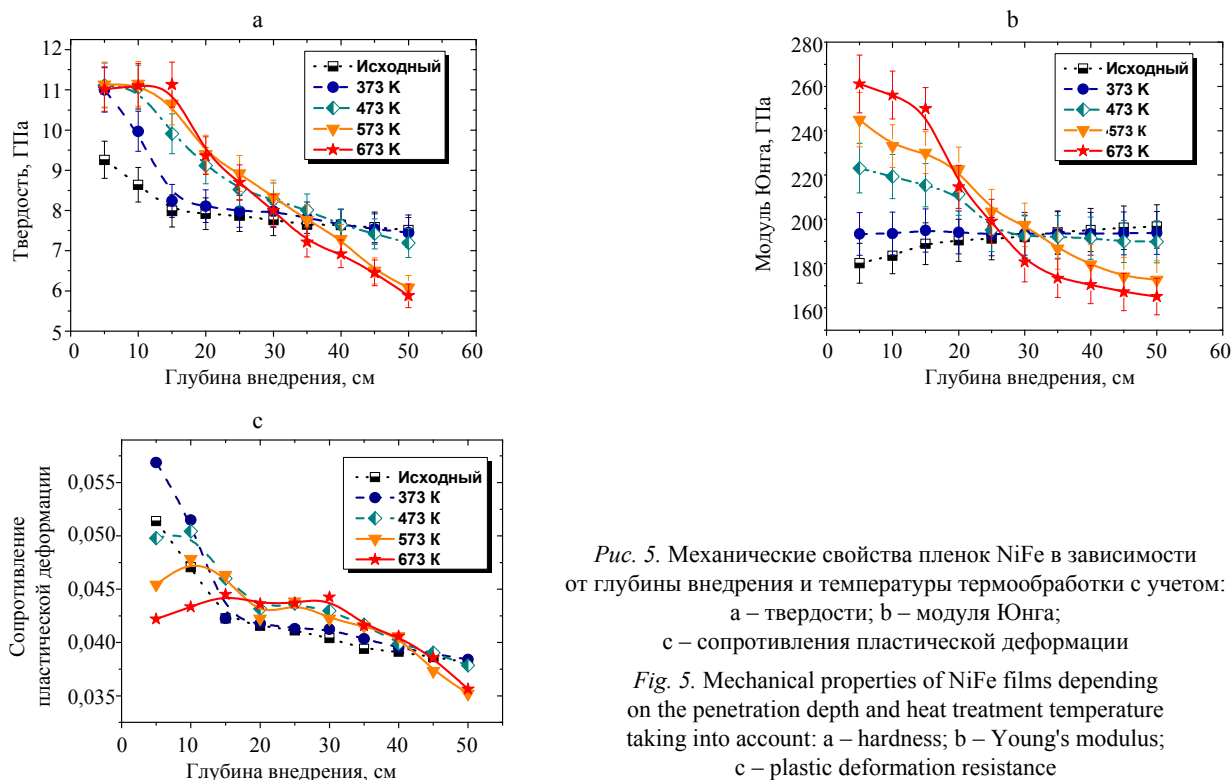


Рис. 5. Механические свойства пленок NiFe в зависимости от глубины внедрения и температуры термообработки с учетом: а – твердости; б – модуля Юнга;

с – сопротивления пластической деформации

Fig. 5. Mechanical properties of NiFe films depending on the penetration depth and heat treatment temperature taking into account: a – hardness; b – Young's modulus; c – plastic deformation resistance

Отношение H/E (рис. 5с), или сопротивление упругопластической деформации, продемонстрировало тенденцию к уменьшению для всех пленок NiFe. При этом следует отметить, что максимальное значение H/E на поверхности наблюдается для пленки, прошедшей термообработку при 373 К (0,057), а минимальное – у пленки после самой высокотемпературной термообработки (0,042). Рассматривая полученные на глубине 50 нм значения соотношения H/E , можно отметить, что температурная обработка при $T \leq 475$ К не приводит к изменению сопротивления пластической деформации в объеме материала: $H/E = 0,037–0,038$. Повышение температуры до 573 К уменьшает величину соотношения твердости и модуля Юнга до 0,035.

Описанное выше сложное поведение механических характеристик пленок NiFe может быть объяснено комплексным конкурирующим влиянием трех различных процессов, активируемых температурной обработкой как в объеме материала, так и на поверхности, а именно:

- увеличением размера зерна, сопровождающимся уменьшением количества межзеренных границ;
- формированием поверхностного оксидного слоя;
- термически активированной диффузией атомов золота из подслоя в пленку NiFe.

Традиционно считается, что границы зерен являются барьером для распространения дислокаций и препятствуют упругопластической деформации. Однако также показано, что границы могут играть альтернативную роль и быть

источниками дислокаций [23]. Следует отметить, что второй случай, когда границы – это источник дислокаций, как правило, справедлив для хорошо отожженных кристаллов с малым количеством дефектов. Для настоящей работы более применим первый случай, когда границы являются преградами на пути распространения дефектов. Таким образом, твердость и модуль упругости должны уменьшаться по мере увеличения размера зерна, т. е. с повышением температуры обработки, что наблюдается в объеме материала. На поверхности пленок отмечена противоположная тенденция – изменение размера зерен не является лимитирующим фактором на поверхности.

Очевидно, что термообработка на воздухе активирует образование оксидного слоя. Как правило, оксидный слой металлов характеризуется большей твердостью и хрупкостью по сравнению с неокисленным материалом. На рис. 6 изображены типичные кривые наноиндентирования исходной пленки NiFe, представляющие собой зависимость глубины внедрения индентора от приложенной к нему нагрузки. В первом приближении твердость зависит от угла наклона кривой нагружения. Увеличенный фрагмент нагрузочной части кривых (рис. 6с) позволяет заметить изменение наклона графика. Наклон соответствует переходу индентора из более «твердого» слоя в «мягкий». Таким образом, можно предположить, что толщина слоя оксида составляет около 6 нм для пленки NiFe, не подвергавшейся температурной обработке.

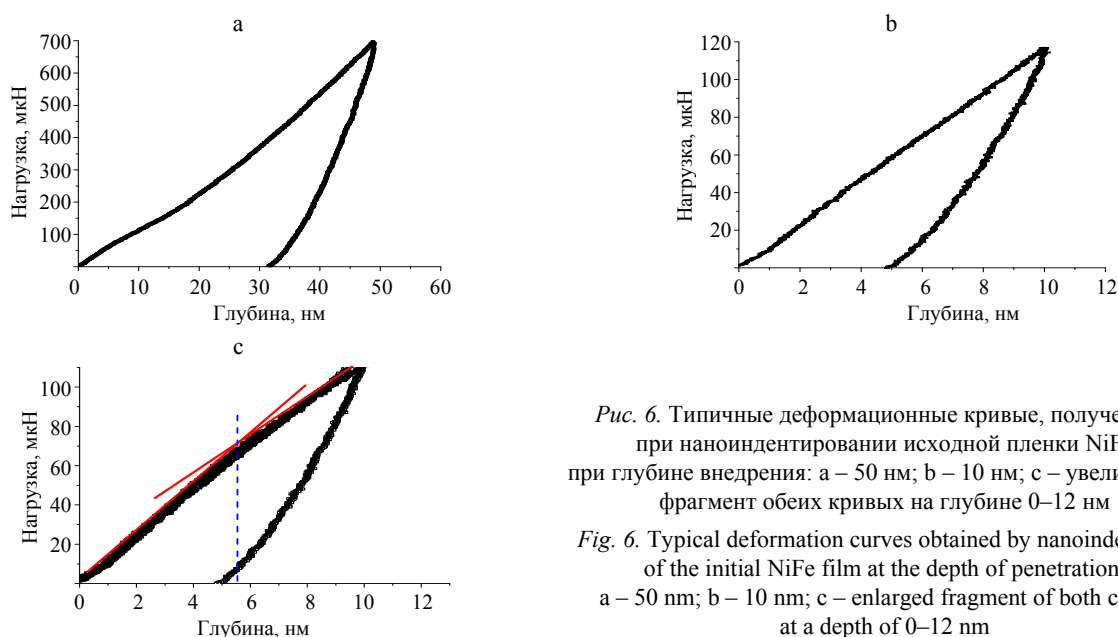


Рис. 6. Типичные деформационные кривые, полученные при наноиндентировании исходной пленки NiFe при глубине внедрения: а – 50 нм; б – 10 нм; в – увеличенный фрагмент обеих кривых на глубине 0–12 нм

Fig. 6. Typical deformation curves obtained by nanoindentation of the initial NiFe film at the depth of penetration: а – 50 nm; б – 10 nm; в – enlarged fragment of both curves at a depth of 0–12 nm

После термообработки при температуре 373 К на кривых наноиндентирования появляется «ступенька» на глубине 5–7 нм (рис. 7). Подобное поведение (разрывы в виде «ступеньки» в кривой нагружения) также характерно для процесса образования трещин при внедрении индентора. Но в данном случае кроме ступеньки наблюдается визуально различимое изменение угла наклона кривой нагружения до и после разрыва. Поэтому можно считать, что толщина оксидного слоя после термообработки при 373 К составляет 5–7 нм. Подобное явление описано в [14].

Аналогичное изменение наклона кривой после так называемой ступеньки наблюдается

на глубине примерно 8–10 нм на кривых нагружения пленки после термообработки при 473 К (рис. 8). На рис. 9 изображены типичные кривые наноиндентирования для пленки NiFe, подвергавшейся термообработке при 573 К, для которой положение «ступеньки» сместилось на глубину 14–18 нм. То есть можно считать, что при термообработке при 573 К в течение 1 ч формируется оксидный слой толщиной 14–18 нм. Таким образом, детальный анализ кривых наноиндентирования позволит косвенным методом, но с высокой точностью определить толщину образованного в результате термообработки слоя оксида.

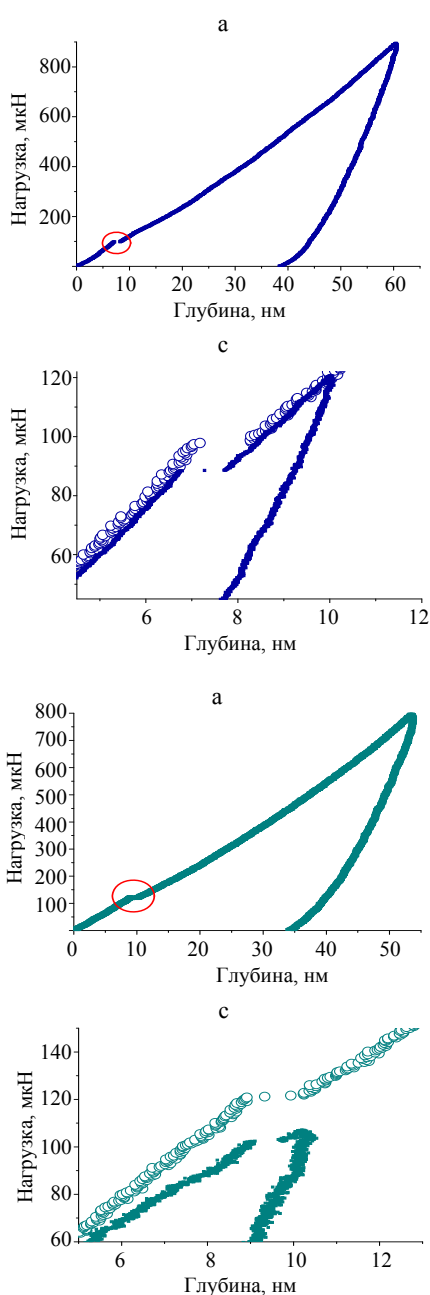


Рис. 7. Типичные деформационные кривые, полученные при наноиндентировании пленки NiFe после температурной обработки при 373 К для глубины внедрения: а – 50 нм; б – 10 нм; с – увеличенный фрагмент обеих кривых на глубине 5–12 нм

Fig. 7. Typical deformation curves obtained by nanoindentation of the NiFe film after heat treatment at 373 K for depth of implementation: а – 50 nm; б – 10 nm; с – enlarged fragment of both curves at a depth of 5–12 nm

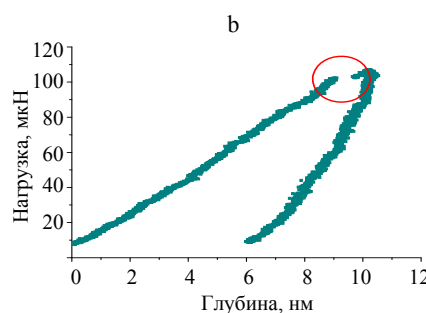


Рис. 8. Типичные деформационные кривые, полученные при наноиндентировании пленки NiFe после температурной обработки при 473 К для глубины внедрения: а – 50 нм; б – 10 нм; с – увеличенный фрагмент обеих кривых на глубине 5–12 нм

Fig. 8. Typical deformation curves obtained by nanoindentation of NiFe film after temperature treatment at 473 K for the penetration depth: а – 50 nm; б – 10 nm; с – enlarged fragment of both curves at a depth of 5–12 nm

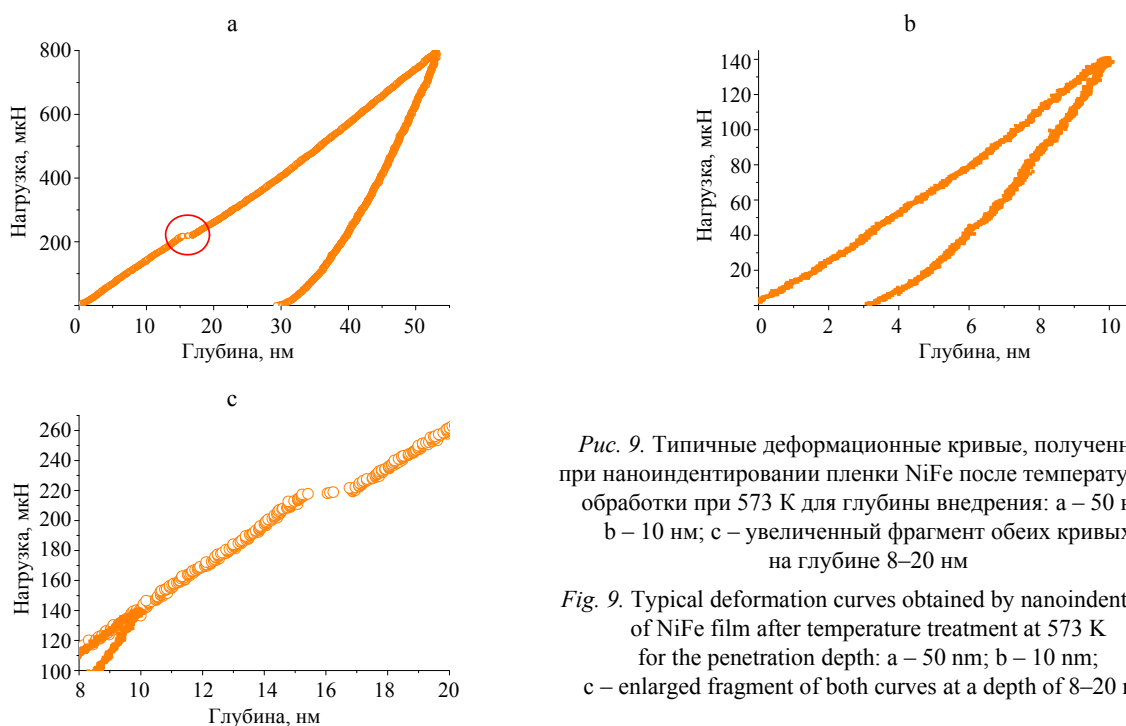


Рис. 9. Типичные деформационные кривые, полученные при наноиндентировании пленки NiFe после температурной обработки при 573 К для глубины внедрения: а – 50 нм; б – 10 нм; с – увеличенный фрагмент обеих кривых на глубине 8–20 нм

Fig. 9. Typical deformation curves obtained by nanoindentation of NiFe film after temperature treatment at 573 K for the penetration depth: a – 50 nm; b – 10 nm; c – enlarged fragment of both curves at a depth of 8–20 nm

Типичные деформационные кривые для пленки NiFe после термообработки при температуре 673 К представлены на рис. 10. На всех проанализированных графиках рис. 10 отсутствуют разрывы, хотя на рис. 10с заметно поэтапное изменение наклона. Вероятно, это указывает на отсутствие четкой границы раздела между оксидным слоем и пленкой.

По результатам анализа кривых наноиндентирования можно сделать вывод, что твердость приповерхностного слоя сильно зависит от толщины оксида. Так, на глубине 10 нм твердость исходного образца составляет 8,6 ГПа при толщине оксида около 5,0 нм, а пленка после термообработки при 373 К характеризуется твердостью 9,8 ГПа при толщине 5–7 нм.

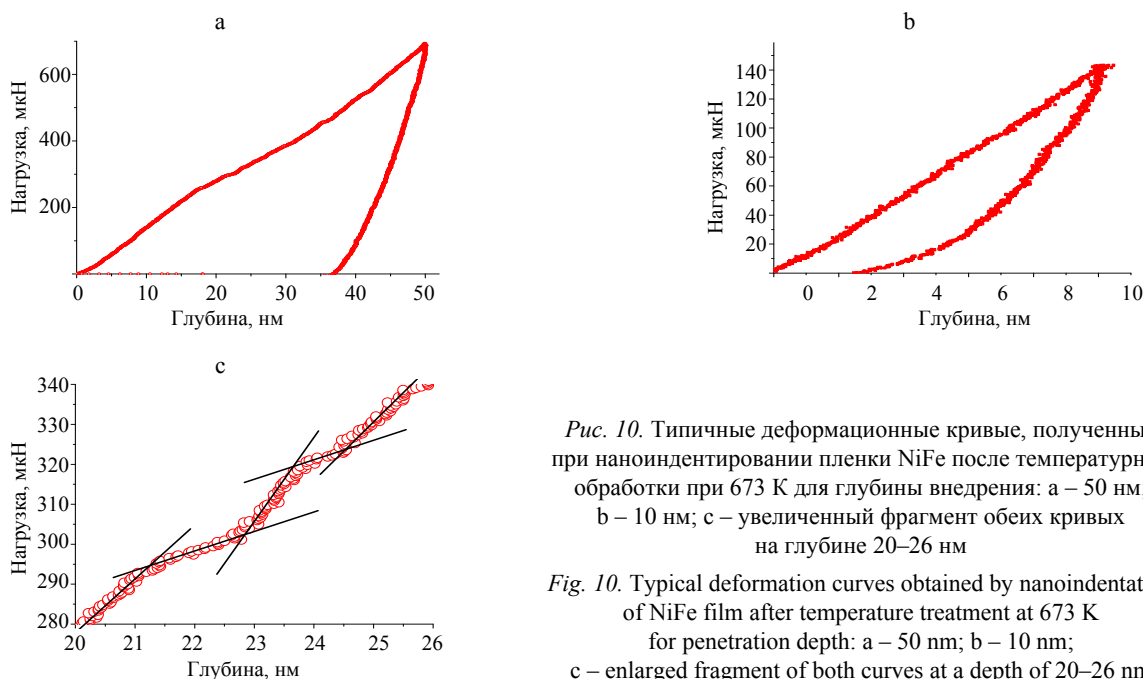


Рис. 10. Типичные деформационные кривые, полученные при наноиндентировании пленки NiFe после температурной обработки при 673 К для глубины внедрения: а – 50 нм; б – 10 нм; с – увеличенный фрагмент обеих кривых на глубине 20–26 нм

Fig. 10. Typical deformation curves obtained by nanoindentation of NiFe film after temperature treatment at 673 K for penetration depth: a – 50 nm; b – 10 nm; c – enlarged fragment of both curves at a depth of 20–26 nm

Термообработка при температуре 473 К и выше вызвала образование оксидного слоя толщиной, равной и превышающей 10 нм, поэтому при наноиндентировании на эту глубину получены очень близкие значения твердости 11,0–11,1 ГПа, поскольку внедрение ограничивается оксидным слоем. Тем не менее полученное значение твердости нельзя рассматривать как твердость оксида, поскольку рекомендуемая глубина индентирования для получения достоверного значения не должна превышать 10 % от толщины исследуемого материала для исключения влияния подслоя. Причина увеличения модуля Юнга при повышении температуры заключается в том, что оксид представляет собой сплошную тонкую пленку на мягком подслое NiFe.

Очевидно, что высокая температура увеличивает подвижность атомов и активизирует процессы диффузии внутри материала и на границе разделов слоев. Повышение температуры термообработки может приводить также к увеличению диффундирующих из подслоя атомов золота, которые будут являться дефектами и способствовать распространению дислокаций при пластической деформации. На основе оценок, сделанных в [24], можно предположить, что концентрация примесных атомов может приближаться к нескольким процентам после термообработки при $T \geq 573$ К. Высокая концентрация дефектов (или примесных атомов) в сочетании с увеличением размера зерна приводит к снижению механических свойств в объеме NiFe. Кроме того, атомы примесей могут уменьшать твердость поверхности, ограничивая упрочняющий эффект оксидного слоя. Это может служить причиной прекращения увеличения твердости пленок NiFe, подвергшихся температурной обработке при $T > 473$ К.

ВЫВОДЫ

1. Наноструктурированные пленки NiFe (75,9 ат. % Ni и 24,1 ат. % Fe) получены на монокристаллическом кремнии с подслоем золота методом импульсного электроосаждения. Ультракороткая длительность импульса (10^{-3} с) приводила к формированию пленки с составом зерна размером 58 нм. Пленки подвергались

термообработке на воздухе в диапазоне температур от 373 до 637 К.

2. Методом атомно-силовой микроскопии изучены этапы эволюции микроструктуры, включающие двухстадийную агломерацию. Установлено, что размер зерна под действием температуры нелинейно увеличивался до 580 нм.

3. Механические свойства исследовали с помощью наноиндентирования на глубине от 5 до 50 нм. Показано, что термообработка оказывает противоположное влияние на твердость и модуль Юнга поверхностного слоя и внутреннего объема пленок NiFe. Повышение температуры термообработки до 673 К приводит к увеличению твердости от 8,64 до 11,1 ГПа и модуля Юнга от 183,6 до 256,1 ГПа на глубине 10 нм. Во внутреннем объеме материала (глубина 50 нм) наблюдалось уменьшение твердости от 7,51 до 5,4 ГПа и модуля упругости от 198,0 до 160,0 ГПа.

4. Комплексный анализ деформационных кривых наноиндентирования позволил установить и разграничить влияние термоактивируемых процессов на механические свойства пленок. Показано, что увеличение размера зерен с одновременным уменьшением количества межзеренных границ приводит к уменьшению количества барьеров для распределения дислокаций при механической деформации и ухудшению механических характеристик внутреннего объема материала.

4. Косвенно определена толщина формируемого в процессе термообработки оксидного слоя и продемонстрировано его упрочняющее влияние на поверхность пленки. Экспериментально установлено, что термообработка наноструктурированных пленок NiFe при температуре 473 К приводит к увеличению сопротивления упругопластической деформации поверхностного слоя без ухудшения механических характеристик внутреннего объема материала за счет умеренного окисления поверхности и уменьшения внутренних напряжений наноразмерных зерен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Properties and Applications for Electrodeposited Nanocrystalline Fe–Ni Alloys / J. L. McCrea [et al.] // Reviews on Advanced Materials Science. 2003. Vol. 5. P. 252–258.

2. Electrodeposition of Ni–Fe Alloys, Composites, and Nano Coatings – a Review / V. Torabinejad [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 691. P. 841–859. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.329>.
3. Koch, C. C. Structural Nanocrystalline Materials: an Overview / C. C. Koch // *Journal of Materials Science*. 2007. Vol. 42, No 5. P. 1403–1414. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0609-3>.
4. Nicolaescu, D. Modelling of a Magnetic Sensor Based on Vacuum Field Emission / D. Nicolaescu, V. Filip // *Applied Surface Science*. 1996. Vol. 94–95. P. 87–93. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00355-x](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00355-x).
5. Highly Sensitive and Selective Toluene Sensor of Bimetallic Ni/Fe–MOFs Derived Porous NiFe₂O₄ Nanorods / Y. Zhan [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. Vol. 58, No 22. P. 9450–9457. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01497>.
6. Anisotropic Ni–Fe–B Films with Varying Alloy Composition for High Frequency Magnetics on Silicon Applications / R. Anthony [et al.] // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 357. P. 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.025>.
7. Effectiveness of the Magnetostatic Shielding by the Cylindrical Shells / S. S. Grabchikov [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. Vol. 398. P. 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.122>.
8. Ralston, K. D. Effect of Grain Size on Corrosion: a Review / K. D. Ralston, N. Birbilis // *CORROSION*. 2010. Vol. 66, No 7. P. 075005-13. <https://doi.org/10.5006/1.3462912>.
9. Kumar, D. V. Mechanical Characteristics and Electrochemical Behaviour of Electrodeposited Nanocrystalline Iron and Iron-Nickel Alloy / D. V. Kumar, S. Ayyagari, M. J. N. V. Prasad // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol. 201. P. 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.matechemphys.2017.08.025>.
10. Hadian, A. S. E. Residual Stresses in Electrodeposits of Nickel and Nickel-Iron Alloys / A. S. E. Hadian, D. R. Gabe // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122, No 2–3. P. 118–135. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00328-x](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00328-x).
11. Koo, B. Electrodeposition of Low-Stress NiFe thin Films from a Highly Acidic Electrolyte / B. Koo, B. Yoo // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205, No 3. P. 740–744. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.076>.
12. Effect of Ammonium Chloride in Plating Baths on Soft Magnetic Properties of Electroplated Fe–Ni Films / T. Yanai [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2017. Vol. 53, No 11. P. 2004303. <https://doi.org/10.1109/tmag.2017.2712803>.
13. Segregation Induced Hardening in Annealed Nanocrystalline Ni–Fe Alloy / N. Zhang [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. Vol. 735. P. 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.061>.
14. Effect of Annealing on Microstructure, Grain Growth, and Hardness of Nanocrystalline Fe–Ni Alloys Prepared by Mechanical Alloying / H. Kotan [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 552. P. 310–315. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.045>.
15. Lee, G.-Y. Annealing Effect on Microstructure and Magnetic Properties of Flake-Shaped Agglomerates of Ni–20 wt. % Fe Nanopowder / G.-Y. Lee, S.-K. Kwon, J. S. Lee // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 613. P. 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.019>.
16. Kramer, D. E. Surface Constrained Plasticity: Oxide Rupture and the Yield Point Process / D. E. Kramer, K. B. Yoder, W. W. Gerberich // *Philosophical Magazine: A*. 2001. Vol. 81, No 8. P. 2033–2058. <https://doi.org/10.1080/01418610108216651>.
17. Anomalous Plastic Deformation at Surfaces: Nanoindentation of Gold Single Crystals / S. G. Corcoran [et al.] // *Physical Review: B*. 1997. Vol. 55, No 24. P. R16057–R16060. <https://doi.org/10.1103/physrevb.55.r16057>.
18. Characterizing Deformation Behaviour of an Oxidized High Speed Steel: Effects of Nanoindentation Depth, Friction and Oxide Scale Porosity / G. Y. Deng [et al.] // *International Journal of Mechanical Sciences*. 2019. Vol. 155. P. 267–285. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2019.02.043>.
19. Thermal Annealing and Magnetic Anisotropy of NiFe thin Films on n-Si for Spintronic Device Applications / Q. H. Lu [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. Vol. 394. P. 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.06.066>.
20. Nano-Grain Ni/ZrO₂ Functional Gradient Coating Fabricated by Double Pulses Electrodeposition with Enhanced High Temperature Corrosion Performance / W. Ge [et al.] // *Coatings*. 2020. Vol. 10, No 4. P. 332. <https://doi.org/10.3390/coatings10040332>.
21. Magnetic Characterization of Nickel-Rich NiFe Nanowires Grown by Pulsed Electrodeposition / M. S. Salem [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22, No 17. P. 8549–8557. <https://doi.org/10.1039/c2jm16339j>.
22. Oliver, W. C. Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Metrology / W. C. Oliver // *Journal of Materials Research*. 2004. Vol. 19, No 1. P. 3–20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>.
23. Головин, Ю. И. Наноиндентирование и его возможности / Ю. И. Головин. М.: Машиностроение, 2009. 313 с.
24. Федосюк, В. М. Влияние параметров электролитического осаждения на структуру и микромеханические свойства пленок Ni–Fe / В. М. Федосюк, Т. И. Зубарь, А. В. Труханов // *Вести Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук*. 2020. Т. 65, № 2. С. 135–144. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-2-135-144>.

Поступила 29.12.2020

Подписана в печать 25.02.2021

Опубликована онлайн 30.03.2021

REFERENCES

1. McCrea J. L., Palumbo G., Hibbard G. D., Erb U. (2003) Properties and Applications for Electrodeposited Nanocrystalline Fe–Ni Alloys. *Reviews on Advanced Materials Science*, (5), 252–258.

2. Torabinejad V., Aliofkhaezai M., Assareh S., Allahyarzadeh M. H., Sabour A. (2017) Rouhaghdam Electrodeposition of Ni-Fe Alloys, Composites, and Nano Coatings – a Review. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 841–859. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.329>.
3. Koch C. C. (2007) Structural Nanocrystalline Materials: an Overview. *Journal of Materials Science*, 42 (5), 1403–1414. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0609-3>.
4. Nicolaescu D., Filip V. (1996) Modelling of a Magnetic Sensor Based on Vacuum Field Emission. *Applied Surface Science*, 94–95, 87–93. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00355-x](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00355-x).
5. Zhang Y., Jia C., Wang Q., Kong Q., Chen G., Guan H., Dong C. (2019) Highly Sensitive and Selective Toluene Sensor of Bimetallic Ni/Fe–MOFs Derived Porous NiFe₂O₄ Nanorods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (22), 9450–9457. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01497>.
6. Anthony R., Shanahan B. J., Waldron F., Mathúna C. O., Rohan J. F. Anisotropic Ni-Fe–B Films with Varying Alloy Composition for High Frequency Magnetics on Silicon Applications. *Applied Surface Science*, 357. P. 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.025>.
7. Grabchikov S. S., Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Kazakevich I. S., Solobay A. A., Erofeenko V. T., Vasilenkov N. A., Volkova O. S., Shakin A. (2016) Effectiveness of the Magnetostatic Shielding by the Cylindrical Shells. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 398, 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.122>.
8. Ralston K. D., Birbilis N. (2010) Effect of Grain Size on Corrosion: a Review. *CORROSION*, 66 (7), 075005-13. <https://doi.org/10.5006/1.3462912>.
9. Kumar D. V., Ayyagari S., Prasad M. J. N. V. (2017) Mechanical Characteristics and Electrochemical Behaviour of Electrodeposited Nanocrystalline Iron and Iron-Nickel Alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 201, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.025>.
10. Hadian A. S. E., Gabe D. R. (1999) Residual Stresses in Electrodeposits of Nickel and Nickel-Iron Alloys. *Surface and Coatings Technology*, 122 (2–3), 118–135. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00328-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00328-X).
11. Koo B., Yoo B. (2010) Electrodeposition of Low-Stress NiFe thin Films from a Highly Acidic Electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 205 (3), 740–744. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.076>.
12. Yanai T., Koda K., Eguchi K., Takashima K., Morimura T., Nakano M., Fukunaga H. (2017) Effect of Ammonium Chloride in Plating Baths on Soft Magnetic Properties of Electroplated Fe–Ni Films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 53 (11), 2004303. <https://doi.org/10.1109/tmag.2017.2712803>.
13. Zhang N., Jin S. B., Sha G., Yu J. K., Cai X. C., Du C. C., Shen T. D. (2018) Segregation Induced Hardening in Annealed Nanocrystalline Ni–Fe Alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 735, 354–360 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.061>.
14. Kotan H., Saber M., Koch C. C., Scattergood R. O. (2012) Effect of Annealing on Microstructure, Grain Growth, and Hardness of Nanocrystalline Fe–Ni Alloys Prepared by Mechanical Alloying. *Materials Science and Engineering: A*, 552, 310–315. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.045>.
15. Lee G.-Y., Kwon S.-K., Lee J. S. (2014) Annealing Effect on Microstructure and Magnetic Properties of Flake-Shaped Agglomerates of Ni–20 wt. % Fe Nanopowder. *Journal of Alloys and Compounds*, 613, 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.019>.
16. Kramer D. E., Yoder K. B., Gerberich W. W. (2001) Surface Constrained Plasticity: Oxide Rupture and the Yield Point Process. *Philosophical Magazine: A*, 81 (8), 2033–2058. <https://doi.org/10.1080/01418610108216651>.
17. Corcoran S. G., Colton R. J., Lilleodden E. T., Gerberich W. W. (1997) Anomalous Plastic Deformation at Surfaces: Nanoindentation of Gold Single Crystals. *Physical Review: B*, 55 (24), R16057–R16060. <https://doi.org/10.1103/physrevb.55.r16057>.
18. Deng G. Y., Tieu A. K., Su L. H., Zhu H. T., Zhu Q., Zamri W. F. H., Kong C. (2019) Characterizing Deformation Behaviour of an Oxidized High Speed Steel: Effects of Nanoindentation Depth, Friction and Oxide Scale Porosity. *International Journal of Mechanical Sciences*, 155, 267–285. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2019.02.043>.
19. Lu Q. H., Huang R., Wang L. S., Wu Z. G., Li C., Luo Q., Zuo S. Y., Li J., Peng D. L., Han G. L., Yan P. X. (2015) Thermal Annealing and Magnetic Anisotropy of NiFe thin Films on n-Si for Spintronic Device Applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394, 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.06.066>.
20. Ge W., He T., Wang M., Li J. (2020) Nano-Grain Ni/ZrO₂ Functional Gradient Coating Fabricated by Double Pulses Electrodeposition with Enhanced High Temperature Corrosion Performance. *Coatings*, 10 (4), 332. <https://doi.org/10.3390/coatings10040332>.
21. Salem M. S., Sergelius P., Zierold R., Montero Moreno J. M., Görlitz D., Nielsch K. (2012) Magnetic Characterization of Nickel-Rich NiFe Nanowires Grown by Pulsed Electrodeposition. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (17), 8549–8557. <https://doi.org/10.1039/c2jm16339j>.
22. Oliver W. C. (2004) Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Metrology. *Journal of Materials Research*, 19 (1), 3–20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>.
23. Golovin Yu. I. (2009) *Nanoindentation and its Capabilities*. Moscow, Mashinostroenie Publ. 313 (in Russian).
24. Fedosyuk V. M., Zubar T. I., Trukhanov A. V. (2020) Influence of Electrolytic Deposition Parameters on the Structure and Micromechanical Properties of Ni–Fe Films. *Vesti Natsionalnoi Akademii Nauk Belarusi. Seriya Fiziko-Tekhnicheskikh Nauk = Proceedings of National Academy of Sciences of Belarus. Physical-Technical Series*, 65 (2), 135–144. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-2-135-144> (in Russian).

Received: 29.12.2020

Accepted: 25.02.2021

Published online: 30.03.2021