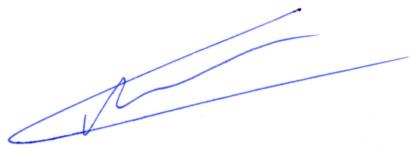


На правах рукописи



Жарков Сергей Михайлович

**СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В
НАНОМАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ
(Fe, Co, Ni, Cr, Cu)**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Красноярск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)

Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН)

Научный консультант:

Беляев Борис Афанасьевич

доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Авилов Анатолий Сергеевич – доктор физико-математических наук, ФГУ Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, заведующий отделом электронной кристаллографии

Цыбуля Сергей Васильевич – доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией структурных методов исследования

Гаврилюк Алексей Александрович – доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, профессор

Ведущая организация:

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, г. Черноголовка

Защита состоится “____” 2017 г. в _____
на заседании диссертационного совета Д 003.075.01 Федерального
государственного бюджетного научного учреждения
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) по
адресу: 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.38
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и на сайте
<http://ksc.krasn.ru>

Автореферат разослан “____” февраля 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник



А.Н. Втюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Создание новых наноматериалов является одной из приоритетных и практически важных задач физики конденсированного состояния. Принципиально новые физические свойства в наноматериалах появляются как результат размерного эффекта. При уменьшении размера отдельной наночастицы (нанокристаллита) возрастает роль атомов, находящихся на поверхности наночастицы, что может приводить к формированию атомной структуры или свойств, нехарактерных для данных материалов в массивном состоянии.

Как известно, структура материала определяется исходным элементным составом и условиями получения. Структура, в свою очередь, определяет физические свойства наноматериала. Поэтому, установление корреляции "исходный состав + условия получения \rightarrow структура \rightarrow свойства" является **актуальной задачей** при создании функциональных наноматериалов. Функциональные наноматериалы обладают физическими свойствами, которые могут быть стабильными, или, могут изменяться при изменении внешних условий или параметров окружающей среды. Исследование структурных свойств [1÷3] наноматериалов, таких как размер и форма кристаллитов, толщина нанослоев, элементный и фазовый состав, параметр(ы) кристаллической решетки, дефектность кристаллической решетки, и других, необходимо, как для понимания природы наблюдаемых в наноматериалах физических свойств, так и для создания контролируемого процесса получения наноматериала с заданной структурой, а, следовательно, и физическими свойствами.

Уникальным методом, позволяющим получать на атомном уровне информацию об атомной структуре, морфологии (форме и размерах отдельных частиц, а также агрегатов, формирующихся из этих частиц) и локальном элементном составе исследуемых материалов, является просвечивающая электронная микроскопия (TEM) – комплексный метод, включающий в себя просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (HRTEM) с разрешением до 0.5 Å, методы дифракции электронов, в т.ч. нанодифракцию

с областью анализа до 0.5 nm, а также методы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами, позволяющие проведение локального элементного анализа на атомном уровне.

Наноматериалы, содержащие переходные 3d-металлы (Fe, Co, Ni, Cr, Cu), составляют основу функциональных магнитных и электропроводящих наноматериалов. Они используются в устройствах записи и хранения информации со сверхвысокой плотностью, датчиках магнитного поля, и многих других. Стабильность физических свойств наноматериалов определяет надежность устройств, созданных на их основе. Одним из основных факторов, приводящих к изменению физических свойств (электрических, магнитных) многослойных наноматериалов, является изменение фазового состава в результате твердофазных реакций между нанослоями, имеющими разный элементный состав. Процессы твердофазных реакций, проходящие в нанослоях и массивных материалах, имеют существенные отличия. Диффузионные процессы в нанослоях проходят значительно быстрее, чем в массивных материалах, что обусловлено большим вкладом диффузии по границам зерен, а температура инициирования твердофазных реакций в нанослоях может быть значительно ниже, чем в массивных материалах. При твердофазной реакции на границе раздела двух реагирующих материалов первой формируется одна определенная фаза, которая называется *первой фазой*. Важным вопросом является определение фазовой последовательности в процессе твердофазной реакции. Существует несколько теоретических моделей, предсказывающих первую фазу и фазовую последовательность при твердофазной реакции [4], однако они применимы только для ограниченного набора систем. Например, для системы Fe-Si возможно предсказание первой фазы, но не фазовой последовательности. Для систем Cu-Au и Fe-Pd точка эвтектики не определена достаточно точно, что не позволяет проводить расчеты, так как существующие модели зависят от минимальной точки ликвидуса. В случае системы Al-Ni теоретические предсказания зачастую не совпадают с экспериментом, причиной этому могут быть различные особенности, например, проблемы зародышеобразования, а также условия проведения твердофазной реакции. И, наконец, в случае более сложных

систем, содержащих более чем два элемента, либо в случае реакции между различными соединениями, в т.ч. и системы типа Fe_xSi_y/Si , теоретические расчеты первой фазы, возникающей при твердофазной реакции, и, тем более, фазовой последовательности, практически невозможны. В этом случае только экспериментальное *in situ* исследование процесса структурообразования может предоставить информацию о фазах, формирующихся непосредственно в процессе твердофазной реакции.

Современные методы *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов позволяют проводить исследование структурных фазовых превращений, инициированных термическим нагревом, непосредственно во время твердофазной реакции, что дает возможность определить температуру начала реакции, установить последовательность формирования фаз и предположить механизмы массопереноса.

При разработке новых методов получения наноматериалов, таких как химический синтез, ионная имплантация, методы вакуумного осаждения и др., зачастую наблюдаются физические свойства, природа формирования которых не может быть понята без информации о структурно-морфологических характеристиках. К началу работы по данной диссертации был накоплен большой объем экспериментальных данных по различным наноструктурированным материалам, в том числе по магнитным наночастицам 3d-металлов (Fe, Co, Ni), внедренным в диэлектрическую матрицу, а также по наночастицам халькогенидных шпинелей хрома. Так, в работе [5] методом химического синтеза из раствора с использованием различных растворителей получены наночастицы шпинели $CuCr_2S_4$. Установлено, что наночастицы имеют различную морфологию при использовании различных растворителей. Исследована зависимость намагниченности наночастиц $CuCr_2S_4$ от температуры в диапазоне от 5 до 350 К. Показано, что форма кривой намагничивания для наночастиц $CuCr_2S_4$, полученных с использованием различных растворителей, значительно отличается, однако причина этого не установлена. Исследования магнитных и магнитооптических свойств ионно-синтезированных наночастиц кобальта в аморфной матрице диоксида кремния [6], а также наночастиц кобальта в диэлектрической матрице оксида самария [7], показали существенное различие спектральных зависимостей эффектов

Фарадея и Керра по сравнению со сплошными пленками кобальта. На основании магнитных измерений оценены средние размеры сформировавшихся наночастиц кобальта, однако для понимания наблюдаемых магнитных свойств необходимо исследование структурных и морфологических свойств этих наноматериалов. Такая информация может быть получена только с помощью комплекса электронно-микроскопических методов исследования, что составляет значительную часть настоящей диссертационной работы, наряду с упомянутыми выше проблемами, связанными с особенностями твердофазных реакций.

Цель работы: установление корреляции между физическими свойствами (магнитными, электрическими) и структурно-морфологическими характеристиками микроструктуры материала, выявленными электронно-микроскопическим исследованием атомной структуры и фазового состава наноматериалов на основе переходных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Cu), полученных различными технологиями, в том числе в результате твердофазной реакции.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи:**

1. Исследовать структуру и морфологию магнитных наночастиц халькогенидных шпинелей хрома, полученных методом химического синтеза.
2. Исследовать структурные характеристики композиционных наноматериалов, состоящих из наночастиц переходного 3d-металла (Fe, Co, Ni), внедренных в диэлектрическую матрицу.
3. Исследовать атомную структуру тонких пленок, полученных методом импульсно-плазменного испарения 3d-металла (Fe, Co, Ni), а также изменение их фазового состава в результате термического воздействия (отжиг в вакууме, нагрев пучком электронов).
4. Исследовать структурные фазовые превращения и атомное упорядочение, инициированные термическим нагревом, при твердофазных реакциях в многослойных тонких пленках, полученных методами вакуумного осаждения и содержащих слои переходного 3d-металла (Fe, Ni, Cu).

Установить температуры начала твердофазных реакций и последовательности образования фаз в процессе термического нагрева образцов. Исследовать процессы фазовых переходов типа порядок-беспорядок, установить температуры переходов и температурную зависимость параметра порядка.

5. Провести комплексное исследование атомной структуры и фазового состава всех полученных наноматериалов (см. пп.1-4) методами аналитической, дифракционной и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Установить корреляцию между физическими (магнитными, электрическими) свойствами и структурно-морфологическими характеристиками микроструктуры материала.

Исследования по теме выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 06-03-32970а, 10-03-00993а, 14-03-00515а), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашения №№ 14.B37.21.0832, 14.B37.21.1646) – в перечисленных проектах автор являлся руководителем. А также, при поддержке Программы Президиума РАН № 24.34 (2012-2014 гг.), и, Программы II.9.1.3 фундаментальных исследований СО РАН (2007-2016 гг.), в которых автор являлся ответственным исполнителем.

Научная новизна

1. Показано, что формирование нанокластеров из наночастиц CuCr_2S_4 оказывает существенное влияние на их магнитные свойства. Показано, что для наночастиц халькогенидных шпинелей хрома (CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4), полученных химическим синтезом, понижение температуры Кюри связано с повышенной дефектностью кристаллической структуры шпинели.
2. Впервые в ионно-синтезированных композиционных материалах Ni/SiO_2 , Co/SiO_2 обнаружены наночастицы никеля и кобальта с морфологией "ядро/оболочка", сформировавшиеся при имплантации ионов Ni^+ , Co^+ в аморфный SiO_2 . Установлено, что "оболочка" состоит из кристаллического Ni или Co .
3. Установлено, что в результате твердофазной реакции между нанослоями Fe_2O_3 и Zr формируются ферромагнитные композиционные нанопленки

α -Fe/ZrO₂, представляющие собой наночастицы α -Fe (размером 25-70 nm), равномерно распределенные в матрице ZrO₂. Определены температура и последовательности образования фаз в процессе твердофазной реакции.

4. Впервые в нанокристаллических пленках Fe-C и Co-C обнаружена взрывная кристаллизация, проходящая со скоростью до 1 cm/s.
5. Впервые установлена область термической стабильности системы: эпитаксиальная пленка Fe₃Si(111) – монокристаллическая подложка Si(111). Показано, что при термических отжигах системы Fe₃Si(111)/Si(111) вплоть до 400°C не происходит изменений фазового состава. Твердофазная реакция начинается в процессе термического отжига при температуре 450°C, в результате образуются фазы ε -FeSi и β -FeSi₂.
6. Методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов проведены исследования структурных фазовых превращений и атомного упорядочения в процессе твердофазных реакций, инициированных путем термического нагрева, в двухслойных тонких пленках Cu/Au и Pd/ α -Fe(001). Определены температуры начала твердофазных реакций и переходов типа порядок-беспорядок. Установлено, что температура фазовых переходов типа порядок-беспорядок в тонких пленках Cu-Au (CuAuI \rightarrow CuAuII \rightarrow CuAu; Cu₃AuI \rightarrow Cu₃Au) соответствует диаграмме фазовых равновесий, а в случае FePd (L₁₀-FePd \rightarrow FePd) смещена на \approx 35 °C в сторону более высоких температур по сравнению с температурой, полученной из диаграммы фазовых равновесий.

Практическая значимость работы

заключается в установлении корреляции между физическими свойствами (магнитными, электрическими), технологическими условиями получения и структурно-морфологическими характеристиками магнитных и электропроводящих наноматериалов, полученных различными технологиями. Это позволяет на основе таких материалов разрабатывать новые магнитные, оптоэлектронные и др. устройства. Результаты исследования твердофазных реакций на границе раздела (Cu/Au, Fe/Si и др.), инициированных термическим нагревом, имеют практическую значимость, так как способствуют определению безопасного температурного диапазона работы микроэлектронных устройств и приборов, функционирующих на основе этих

материалов.

Объекты исследования:

- магнитные наночастицы халькогенидных шпинелей хрома: CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$), полученные химическим синтезом;
- композиционные наноматериалы, состоящие из наночастиц переходного 3d-металла (Fe, Co, Ni), внедренных в диэлектрическую матрицу. Материалы получены методами ионной имплантации металла (Co, Ni) в аморфную матрицу SiO_2 , вакуумного осаждения (Co/ Sm_2O_3) и твердофазной реакцией (Fe/ZrO_2);
- тонкие пленки, полученные методами вакуумного осаждения на основе переходного 3d-металла: Fe-C, Co-C, Ni, Ni/Al, Cu/Au, Si/Fe/Si, $(\text{Fe/Si})_3$, $\text{Fe}_3\text{Si/Si}(111)$, Pd/ α -Fe(001).

Аналитическое оборудование и методы

Исследование микроструктуры образцов, локального элементного и фазового состава наноматериалов проведены методами аналитической, дифракционной и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, а также методами рентгеноспектрального микроанализа на микроскопах ПРЭМ-200, JEOL JEM-2100. Твердофазные реакции инициированы термическим нагревом образцов в вакуумной камере или непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100. Все электронно-микроскопические исследования проведены лично автором (за исключением случаев, особо оговоренных в диссертации) в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН и лаборатории электронной микроскопии ЦКП ИИФиРЭ Сибирского федерального университета. Исследования методами магнитного резонанса; исследования поведения намагниченности образцов в зависимости от температуры и магнитного поля с помощью вибрационного магнитометра и SQUID магнитометра в режимах охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC); исследование магнитооптических свойств; исследование магнитных свойств пленочных образцов с помощью крутильного анизометра; измерение электрического сопротивления; измерение петель гистерезиса пленочных образцов; Мессбауэровские исследования; рентгеноструктурные исследования; исследование элементного состава

образцов методом рентгенофлуоресцентного анализа – проведены сотрудниками Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН. Исследования с использованием рентгеновского синхротронного излучения проведены при непосредственном участии автора в Сибирском международном центре синхротронного излучения при Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Установление корреляции между условиями химического синтеза магнитных наночастиц халькогенидных шпинелей хрома (CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$)), структурно-морфологическими характеристиками и магнитными свойствами.
2. Обнаружение наночастиц никеля и кобальта с морфологией "ядро/оболочка", сформировавшихся при имплантации ионов Ni^+ , Co^+ в аморфный SiO_2 .
3. Морфология ферромагнитных композиционных нанопленок $\alpha\text{-Fe/ZrO}_2$, полученных в результате твердофазной реакции между нанослоями Fe_2O_3 и Zr , представляющая собой наночастицы $\alpha\text{-Fe}$, равномерно распределенные в матрице ZrO_2 .
4. Последовательность и температуры формирования фаз при твердофазной реакции и атомном упорядочении, инициированных термическим нагревом, в исследованных тонких пленках Cu/Au , Si/Fe/Si , $\text{Pd}/\alpha\text{-Fe}(001)$.
5. Установление области термической стабильности эпитаксиальной системы $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$.
6. Установление факта смещения температуры перехода типа порядок-беспорядок ($\text{L1}_0\text{-FePd} \rightarrow \text{FePd}$) в исследованных пленках FePd в сторону более высоких температур по сравнению с температурой, полученной из диаграммы фазовых равновесий.

Достоверность полученных результатов обеспечена

- использованием апробированных современных экспериментальных методов и оборудования для получения и исследования материалов, а также, корректной оценкой погрешностей измерений;

- комплексным подходом при исследовании структуры и фазового состава наноматериалов – для получения информации использованы методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, дифракции электронов, рентгеноспектрального микроанализа;
- непротиворечивостью предложенных решений известным положениям физики конденсированного состояния;
- согласием, в ряде случаев, с результатами других независимых измерений (например, определение границ термической стабильности эпитаксиальной системы $Fe_3Si(111)/Si(111)$ согласуется с данными температурных измерений намагниченности);
- повторяемостью научных результатов, полученных автором, в более поздних работах других исследователей, опубликованных в реферируемых российских и зарубежных научных журналах.

Апробация работы

Основные результаты исследований были доложены на 16 российских и 15 международных конференциях: Всероссийской школе-семинаре "Новые магнитные материалы микроэлектроники (НМММ)" (Москва, 1996, 2000); Межрегиональной конференции "Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры" (Красноярск, 1996, 1999, 2003); XVI, XVIII, XXI, XXIII, XXIV, XXV Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 1996, 2000, 2006, 2010, 2012, 2014); Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов (РСНЭ) (Москва, 1997, 1999, 2001, 2003); International School and Workshop on Nanotubes & Nanostructures (Italy, 2000); International Baikal Scientific Conference "Magnetic Materials" (Irkutsk, 2001, 2003); Samsung Technical Forum: Data Storage Technologies (Moscow, 2004); IX, X, XIV Международном симпозиуме "Упорядочение в металлах и сплавах (ОМА)" (Лоо, 2006, 2007, 2011); Второй Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО-2007) (Новосибирск, 2007); International conference "Electron Microscopy and Multiscale Modeling (EMMM-2007)" (Moscow, 2007); IX, XI, XII, XIII International Symposiums on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) (France, 2007; Greece, 2011; USA, 2013; Turkey, 2015); VI International Conference on Mechanochemistry and

Mechanical Alloying (INCOME 2008)" (India, 2008); V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism: Nanomagnetism (EASTMAG-2013)" (Vladivostok, 2013); Fifteenth Annual Conference YUCOMAT (Montenegro, 2013).

Личный вклад автора

Постановка цели и задач исследования, проведение экспериментальных электронно-микроскопических исследований, анализ полученных научных результатов, формулировка основных выводов и положений, выносимых на защиту, осуществлялись лично автором. Получение тонких пленок Al/Ni, Al/Au, Cu/Au осуществлялось лично автором или под непосредственным руководством автора. Представленные результаты исследований получены лично автором или совместно с соавторами опубликованных работ.

Публикации

Основные научные результаты работы изложены в 26 статьях, опубликованных в журналах, включенных ВАК РФ в Перечень ведущих рецензируемых научных изданий для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения, изложенных на 319 страницах печатного текста, включая 119 рисунков, 14 таблиц и списка цитируемой литературы из 322 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **Введении** обоснованы актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи, а также основные положения, составляющие научную новизну и практическую значимость диссертации.

В **первой** главе проведен аналитический обзор публикаций, посвященных классификации наноматериалов, магнитным наноматериалам на основе 3d-металлов и твердофазным реакциям в наноматериалах. На основе анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описываются условия получения исследованных наноматериалов и методы их исследования.

В третьей главе представлены результаты исследований магнитных наночастиц халькогенидных шпинелей хрома – CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$), полученных методом химического синтеза из раствора. Исследована зависимость структурно-морфологических характеристик наночастиц от условий получения и влияние морфологии на формирование магнитных свойств наночастиц. В зависимости от условий химического синтеза образцы CuCr_2S_4 состоят из нанокластеров (Рис. 1a) размером от 80 до 140 nm, состоящих, в свою очередь, из нанокристаллитов размером \approx 20-40 nm (Рис. 1b), при использовании олеамина – $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ (OLA) в качестве растворителя, и нанокубов [5] со средним размером \approx 20 nm, при использовании октадециламина – $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$ (ODA). Наблюдающиеся на HRTEM изображении (Рис. 1b) межплоскостные расстояния: 0.25 nm и 0.56 nm, соответствуют атомным межплоскостным расстояниям $d(111)$ и $d(400)$ фазы CuCr_2S_4 , обладающей структурой шпинели (пространственная группа $Fd\text{-}3m$, параметр решетки $a=9.92\pm0.05$ Å).

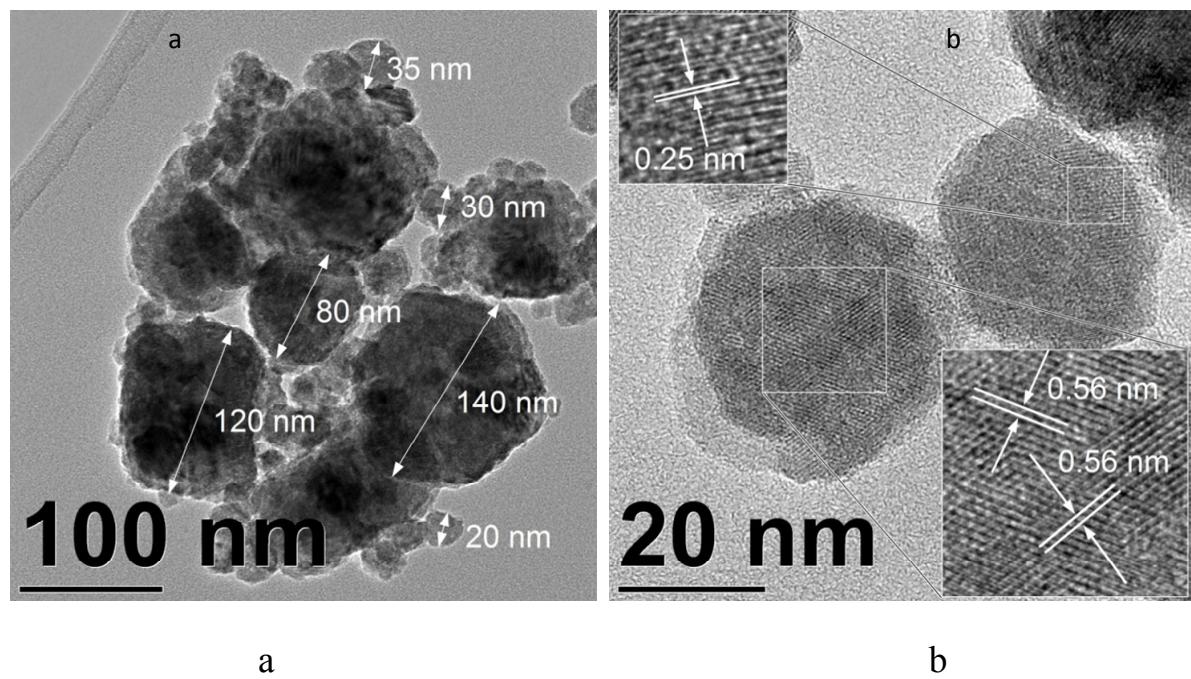


Рис. 1. TEM и HRTEM изображения нанокластеров (а) и нанокристаллитов (б)
 CuCr_2S_4

В образцах CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) наночастицы формируются в виде тонких пластинок. В случае использования в качестве исходных реагентов нитратов хрома и меди формировались пластинки CuCr_2Se_4 размером 30 ± 20 nm, при этом отношение размера пластинки к ее толщине составляло $\approx 10:1$. При использовании в качестве исходных реагентов хлоридов хрома, меди и железа ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $x=0, 0.2$) формировались частицы в форме пластинок размером 70 ± 40 nm, с отношением размера пластинки к ее толщине $\approx 5:1$. Форма наночастиц подтверждается ТЕМ изображениями, полученными при различных углах наклона образца (Рис. 2a,b). Нанопластинки $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x=0, 0.2$) собираются в группы, причем ориентируются параллельно друг другу (см. Рис. 2a). Более высокие концентрации Fe в $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x=0.4$), приводят к уменьшению средних размеров наночастиц, по сравнению с образцами ($x=0, 0.2$), полученными по этой же технологии. Размер нанопластинок уменьшается до 15 ± 10 nm, отношение размера пластинки к ее толщине $\approx 5:1$, аналогично образцам с $x=0, 0.2$.

Наночастицы CuCr_2S_4 , полученные как с использованием OLA, так и с использованием ODA растворителей, обладают структурой шпинели CuCr_2S_4

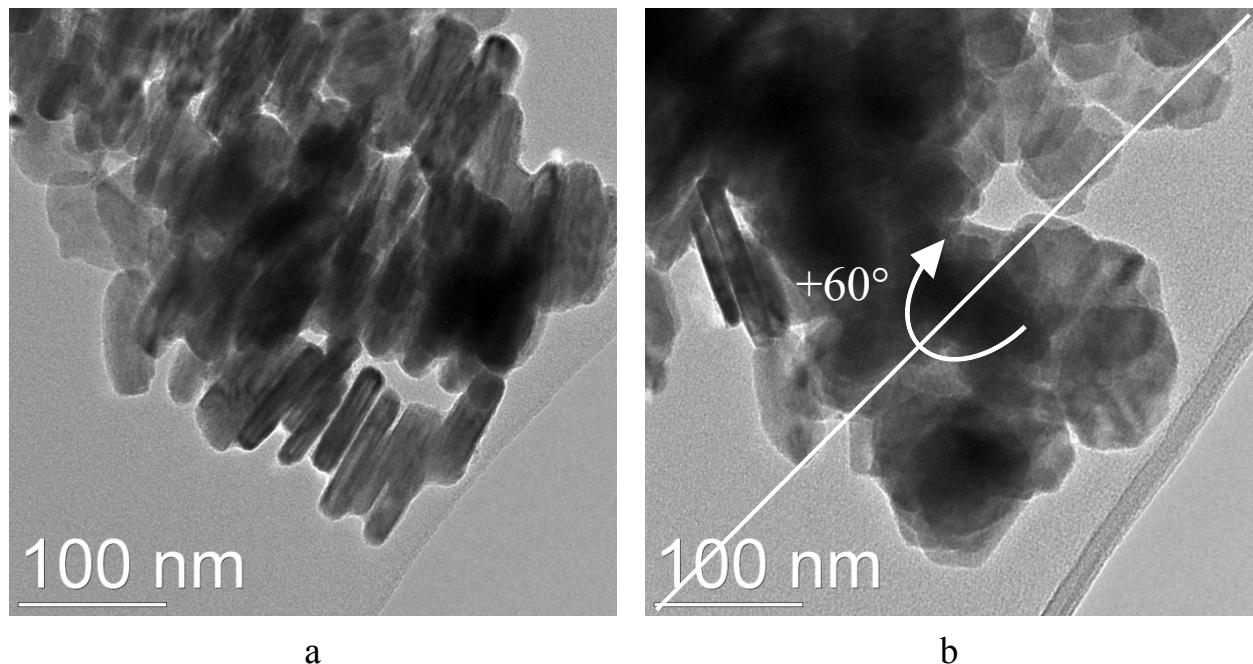


Рис. 2. ТЕМ изображения образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x=0.2$), полученные при различных углах наклона образца по оси X: 0° (a), $+60^\circ$ (b)

Табл. 1. Температура Кюри (T_C) и средний размер наночастиц (D) исследованных образцов CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

Образец	CuCr_2Se_4			$\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	$\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_2\text{Se}_4$
	№1	№2	№3	№4	№5
T_C, K	422	412	410	401	322
D, nm	30	30	70	80	15

(пространственная группа $Fd\text{-}3m$, параметр решетки $a=9.92\pm0.05 \text{ \AA}$). Предположено, что увеличение параметра решетки на $\approx 1\%$ (по сравнению с массивным состоянием) связано с наличием точечных дефектов кристаллической структуры (вакансии, примесные атомы замещения и внедрения), сформировавшихся в процессе химического синтеза в исследованных наночастицах CuCr_2S_4 . Наночастицы CuCr_2Se_4 и $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x=0, 0.2$), синтезированные с использованием нитратов или хлоридов хрома и меди, имеют кристаллическую структуру шпинели CuCr_2Se_4 ($Fd\text{-}3m$, $a=10.35\pm0.05 \text{ \AA}$). Параметр решетки, в пределах ошибки измерений, совпадает со значением, характерным для массивных образцов CuCr_2Se_4 . В образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x=0.4$) помимо основной фазы CuCr_2Se_4 со структурой шпинели ($Fd\text{-}3m$, $a=10.35\pm0.05 \text{ \AA}$) присутствует фаза $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($Fd\text{-}3m$, $a=9.91\pm0.05 \text{ \AA}$).

В наночастицах CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) наблюдается понижение температуры Кюри по сравнению с массивными образцами. В случае нанокластеров CuCr_2S_4 температура Кюри составила 350 K, в случае нанокубов CuCr_2S_4 – 360 K (для массивного CuCr_2S_4 – $T_C=377 \text{ K}$). Для наночастиц CuCr_2Se_4 , независимо от исходных реагентов и размера частиц, $T_C=410\text{-}422 \text{ K}$ (см. Табл. 1), что на $\approx 10\text{-}20 \text{ K}$ меньше значений, характерных для массивного CuCr_2Se_4 ($T_C=430 \text{ K}$). Показано, что понижение T_C в CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 определяется повышенной дефектностью кристаллической структуры шпинели, а не размером наночастиц. В случае образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ T_C уменьшается с увеличением концентрации железа – 401 K ($x=0.2$), 322 K ($x=0.4$). Предположено, что уменьшение T_C в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x=0.2, 0.4$) возникает вследствие появления локального антиферромагнитного обменного взаимодействия, то есть появления

промежуточного состояния между ферромагнитным CuCr_2Se_4 и антиферромагнитным FeCr_2Se_4 состояниями.

Анализ температурных зависимостей намагниченности образцов CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, измеренных в режимах охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC), показал, что в режиме ZFC для всех исследованных образцов наблюдаются максимумы, характерные для перехода из суперпарамагнитного в заблокированное состояние. Эти максимумы определяют значения температуры блокировки (T_b), которая составляет для нанокубов $\text{CuCr}_2\text{S}_4 \approx 30\text{-}50$ К (Рис. 3а) и $T_b \approx 130$ К для образцов наночастиц CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x=0, 0.2$). Предположено, что эти температуры блокировки определяются замораживанием направлений намагниченности в отдельных наночастицах (нанокубах, нанопластинках). В случае образцов нанокластеров CuCr_2S_4 температура блокировки составляет ≈ 300 К (Рис. 3б). Предположено, что эта температура блокировки определяется размером кластеров и появляется вследствие замораживания магнитного момента всего нанокластера. Вследствие плотной упаковки нанокристаллитов, составляющих нанокластеры CuCr_2S_4 , между ними существует достаточно сильное взаимодействие. Прежде всего, это взаимодействие диполь-дипольного типа, однако, есть вклад и обменного взаимодействия между нанокристаллитами. В результате наблюдается ферромагнитное упорядочение в нанокластере,

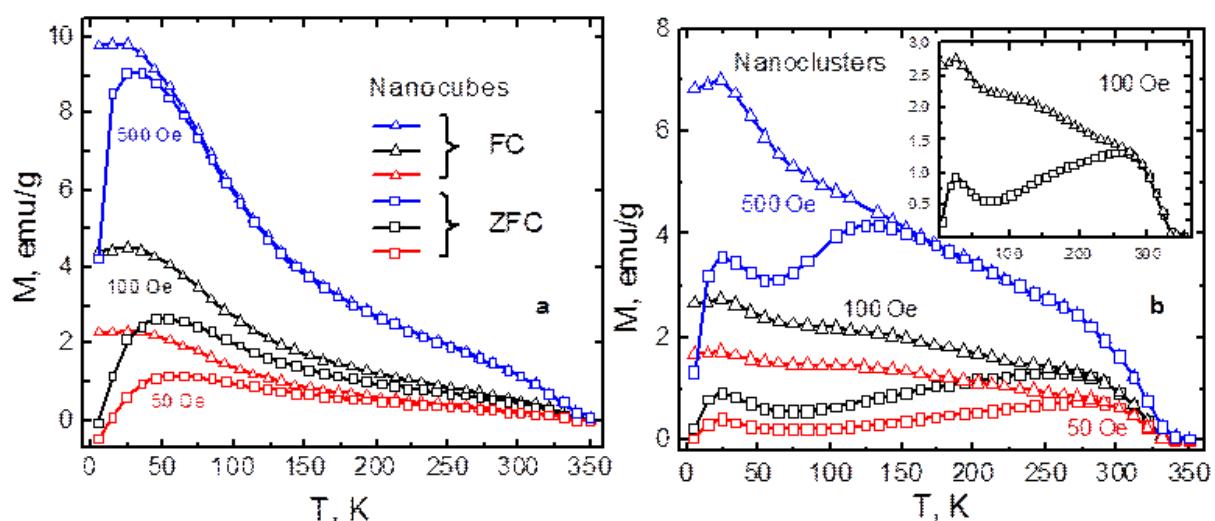


Рис. 3. Температурные зависимости FC и ZFC намагниченостей образцов CuCr_2S_4 : нанокубов (а) и нанокластеров (б)

и кластер может рассматриваться как суперпарамагнитная частица. Обнаружено, что в случае образцов нанокластеров CuCr_2S_4 также наблюдается температурная аномалия в области $\approx 30\text{--}50\text{ K}$ (Рис. 3b), обусловленная замораживанием магнитных моментов в отдельных нанокристаллитах, составляющих нанокластер.

В четвертой главе представлены результаты исследований магнитных и структурных свойств пленочных композиционных наноматериалов на основе переходных 3d-металлов (Fe, Co, Ni): Ni/SiO_2 и Co/SiO_2 , полученных методом имплантации ионов Ni^+ (или Co^+) в аморфную матрицу SiO_2 ; $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$, полученных методом импульсно-плазменного испарения; Fe/ZrO_2 , полученных твердофазной реакцией.

В результате имплантации ионов Ni^+ , Co^+ с энергией 40 keV в аморфный плавленый кварц при различных дозах: 0.25, 0.5, 0.75, 1.0×10^{17} ions/cm² (соответственно, образцы № 1, 2, 3, 4) в приповерхностном слое SiO_2 формируются композиционные наноматериалы Ni/SiO_2 , Co/SiO_2 , представляющие собой изолированные наночастицы ГЦК Ni ($Fm\text{-}3m$, $a = 3.52 \pm 0.02\text{ \AA}$) или ГПУ Co ($P6_3/mmc$, $a = 2.50 \pm 0.02\text{ \AA}$, $c = 4.06 \pm 0.02\text{ \AA}$) в матрице аморфного SiO_2 . Электронно-микроскопические исследования

показали, что модифицированная область оксида кремния простирается на глубину $\approx 60\text{ nm}$ (Рис. 4). При этом ионно-синтезированные наночастицы Ni, Co формируются на глубине 5÷10 nm от поверхности образца в тонком слое толщиной $\approx 30\text{ nm}$. Глубина модифицированной области определяется, прежде всего, величиной энергии имплантируемых ионов. Форма наночастиц близка к сферической, размеры в случае Ni составляют

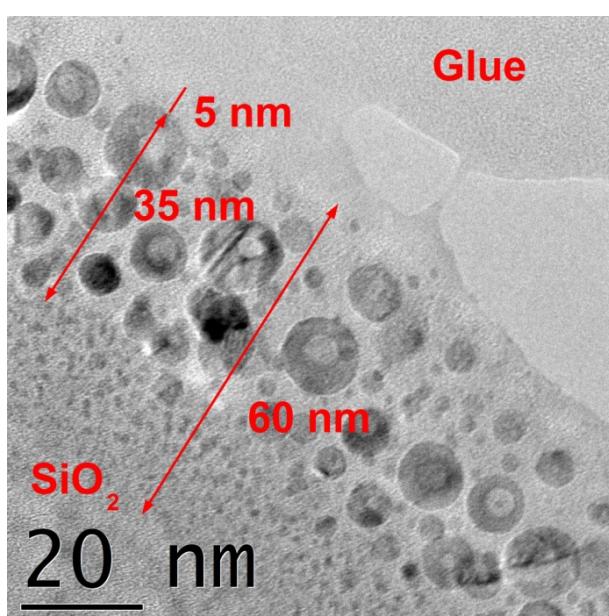


Рис. 4. ТЕМ изображение поперечного среза Ni/SiO_2 (образец №3)

2÷16 nm, Co – 2÷8 nm. Средний размер частиц при дозе имплантации 1.0×10^{17} ion⁺/cm² составляет: Ni – 7.8 nm, Co – 5.2 nm. На основании того, что при идентичных условиях имплантации ионов размер частиц Co существенно меньше, чем в случае частиц Ni, предположено, что в случае кобальта больше скорость образования центров кристаллизации и меньше скорость роста ионно-синтезированных наночастиц, по сравнению с никелем. Установлено, что при увеличении дозы имплантации ионов (в пределах исследованных доз) увеличивается средний размер имплантированных частиц, так в случае никеля при увеличении дозы с 0.75×10^{17} Ni⁺/cm² до 1.0×10^{17} Ni⁺/cm² средний размер частиц Ni увеличился с 6.7 до 7.8 nm.

Обнаружены наночастицы никеля и кобальта с морфологией "ядро/оболочка", сформировавшиеся при имплантации ионов Ni⁺, Co⁺ с энергией 40 keV в аморфный SiO₂. Установлено, что "оболочка" состоит из кристаллического Ni, Co. Предположено, что "ядро" представляет собой "нанопустоту" ("nanovoid"), образовавшуюся внутри наночастицы в результате объединения вакансий. Возможен следующий механизм образования "нанопустот" внутри металлических ионно-синтезированных наночастиц – образование большого количества вакансий внутри уже сформированной наночастицы в результате воздействия высокоэнергетических имплантирующихся ионов, которые выбивают атомы из частицы, и, когда плотность вакансий достигает предельного значения, они агрегируются в "нанопустоты" под действием нагрева, вызванного каскадом столкновений [8].

Исследования магнитных свойств композиционных наноматериалов Ni/SiO₂ (Рис. 5, Рис. 6), Co/SiO₂ показали, что все исследованные образцы являются суперпарамагнетиками при комнатной температуре и переходят в "замороженное состояние" при различных температурах: Ni/SiO₂ – от 25 до 70 K (образцы Ni/SiO₂ №2-4), Co/SiO₂ – 270 K (образец Co/SiO₂ №4) в зависимости от дозы имплантации, чем больше доза имплантации, тем больше размер частиц и выше температура блокировки. Наблюдаются небольшие отклонения полевых зависимостей намагниченности, полученных при комнатной температуре, и температурных зависимостей намагниченности, полученных в процессе нагрева образцов в режимах охлаждения без поля

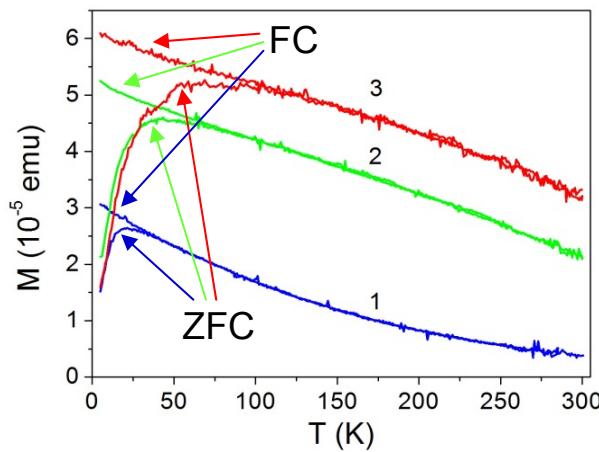


Рис. 5. Экспериментальные температурные зависимости $M(T)$ намагниченности образцов Ni/SiO_2 №2-4 (кривые 1-3), полученные в режимах FC и ZFC в магнитном поле 0.02 Т в процессе нагрева образцов

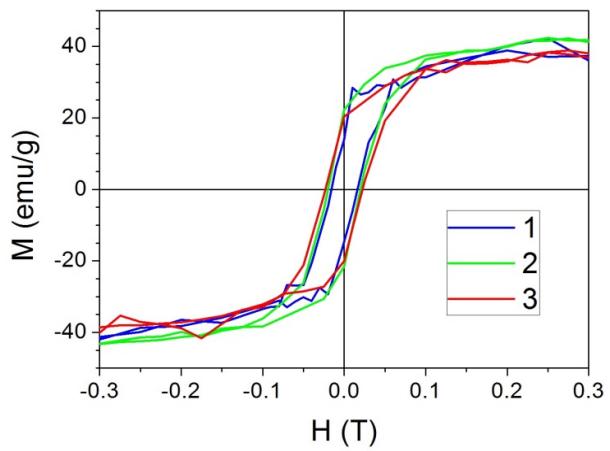
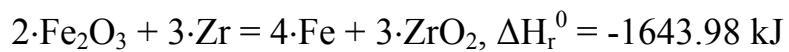


Рис. 6. Петли гистерезиса 1-3, соответственно, для образцов Ni/SiO_2 №2-4, измеренные при $T=5$ К в плоскости образца

(ZFC) и в поле (FC), от классических, характерных для суперпарамагнитных частиц. Рассмотрены возможные причины такого отклонения и показано, что это связано с морфологией наночастиц "ядро/оболочка", а не с взаимодействием между наночастицами.

Сделаны оценки величины константы магнитокристаллической анизотропии (K_1) для исследованных композиционных наноматериалов Ni/SiO_2 . Оценки проведены на основе полученных методами просвечивающей электронной микроскопии данных о форме и размере наночастиц никеля, а также анализе кривых температурной зависимости намагниченности $M(T)$, полученных в процессе нагрева образцов в режиме охлаждения без поля (ZFC). Температуры блокировки T_b , соответствующие максимуму на температурных зависимостях кривых ZFC (см. Рис. 5), для образцов Ni/SiO_2 №3 и 4 составили 40 и 70 К, соответственно. Значение величины K_1 для образцов Ni/SiO_2 №3-4 составило $\approx 3 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Полученное значение в ≈ 4 раза больше по модулю значения K_1 , характерного для никеля в массивном состоянии, находящегося при температуре 40-70 К [9, 10], что может быть связано с дополнительным вкладом поверхностной анизотропии, возникающей в наночастицах, особенно с морфологией "ядро/оболочка" [11].

Проведено исследование структурных и магнитных свойств ферромагнитных композиционных нанопленок α -Fe/ZrO₂, полученных в результате твердофазной реакции между нанослоями Zr и α -Fe₂O₃:



Энталпия данной реакции (ΔH_r^0), определенная в соответствии с законом Гесса [12]:

$$\Delta H_p^\Theta = \Sigma \Delta H_f^\Theta \text{ (продукты)} - \Sigma \Delta H_f^\Theta \text{ (реагенты)}$$

т.е., теплота химической реакции равняется разности между суммой энталпий образования продуктов реакции (ZrO₂, Fe) и суммой энталпий образования реагентов (Zr, Fe₂O₃) с учетом стехиометрических количеств веществ, составляет -1643.98 kJ. Энталпии образования: Fe ΔH_f^0 _{298K} = 0 kJ/mol [13, 14]; Zr ΔH_f^0 _{298K} = 0 kJ/mol [13, 14]; α -Fe₂O₃ ΔH_f^0 _{298K} = -824.2 kJ/mol [13, 14]; ZrO₂ ΔH_f^0 _{298K} = -1097.46 kJ/mol [14]. Реакция между Zr и Fe₂O₃ проходит по типу термитной реакции между Al и Fe₂O₃ [15], также известной как реакция Гольдшмидта [16]. Полученные в настоящей работе в результате твердофазной реакции композиционные нанопленки α -Fe/ZrO₂ состоят из частиц α -Fe (размером 25-70 nm) равномерно распределенных в матрице ZrO₂ (Рис. 7а).

Исходные двухслойные пленки Zr/ α -Fe₂O₃ получены путем окисления

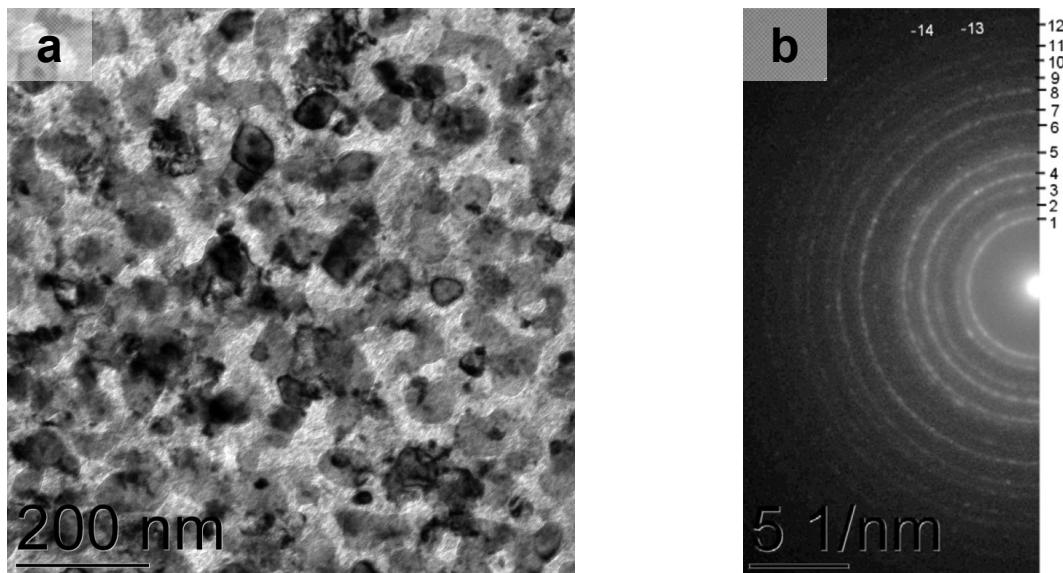
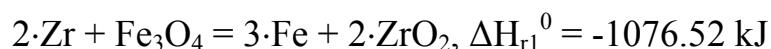


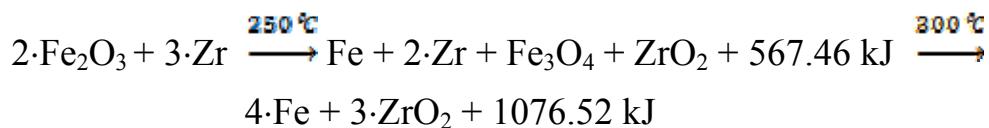
Рис. 7. TEM изображение (а) и картина дифракции электронов (б), полученные от пленки α -Fe/ZrO₂ после отжига при 450 °C

слоя α -Fe и последующего напыления слоя Zr. Установлено, что окислительно-восстановительная реакция с использованием Zr и α -Fe₂O₃ в качестве, соответственно, восстановителя и окислителя, начинается при $T_{in} \approx 250$ °C с формирования фаз: α -Fe, Fe₃O₄, c-ZrO₂ (или t-ZrO₂).

При температуре отжига выше 300 °C начинается окислительно-восстановительная реакция между непрореагировавшим Zr и Fe₃O₄ (энталпия реакции $\Delta H_{r1}^0 = -1076.52$ kJ, энталпия образования Fe₃O₄ $\Delta H_f^0 = -1118.4$ kJ/mol [13]):



На основании проведенных исследований установлены температуры и последовательность формирования фаз при твердофазной реакции между нанослоями α -Fe₂O₃ и Zr:



Отжиг образцов при 450-500°C приводит к формированию композиционных

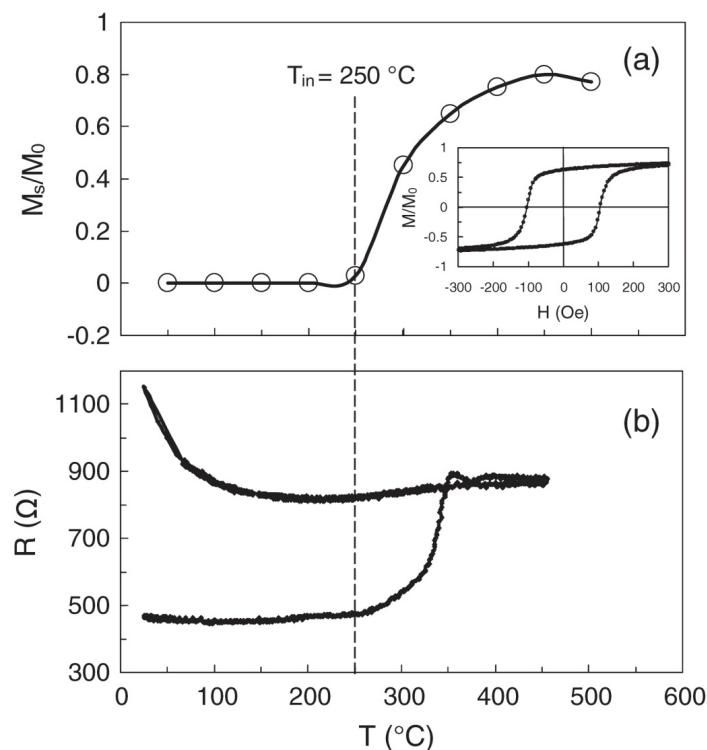


Рис. 8. Относительная намагниченность M_s/M_0 (а) и электрическое сопротивление (б) как функция от температуры отжига α -Fe₂O₃/Zr

нанопленок α -Fe/ZrO₂ (Рис. 7). Намагниченность насыщения полученных образцов (см. Рис. 8а) составляет $\approx 80\%$ от намагниченности насыщения исходных пленок α -Fe. Представленный метод позволяет получать при относительно низких температурах ферромагнитные композиционные нанопленки α -Fe/ZrO₂, обладающие магнитомягкими свойствами и высокой намагниченностью. На основе анализа данных, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (см. Рис. 7а), и величины электрического сопротивления (см. Рис. 8б) можно сделать вывод, что объемное содержание наночастиц α -Fe немного ниже порога перколяции, при этом наночастицы α -Fe, окруженные ZrO₂, слабосвязаны между собой. Этот результат соответствует приблизительной оценке объемного содержания α -Fe: $x \sim 0.5$.

В пятой главе представлены результаты исследований структурных, магнитных и электрических свойств тонких пленок, полученных на основе переходных 3d-металлов (Fe, Co, Ni): Fe-C, Co-C, Ni методом импульсно-плазменного испарения в вакууме $2.7 \cdot 10^{-4}$ Па. Пленки Fe-C, Co-C в исходном состоянии содержат, соответственно, ≈ 20 и ≈ 30 at.% углерода и имеют нанокристаллическую структуру. Картины дифракции электронов, полученные от пленок Fe-C, Co-C в исходном состоянии, представляют собой диффузно-размытые гало. Максимальный размер частиц, составляющих пленки, $\approx 3 \div 4$ нм. Предположено, что пленки в исходном состоянии состоят из кластеров Fe (Co) или Fe-C (Co-C), окруженных углеродной оболочкой. На нанокристаллических пленках Fe-C и Co-C наблюдали кристаллизацию, проходящую со скоростью до 1 cm/s (Fe-C) и ~ 1 μ m/s (Co-C) с формированием дендритных и ячеисто-дендритных структур (размером ~ 1 μ m), состоящих из когерентно-ориентированных кристаллитов. Процесс кристаллизации начинается в результате нагрева образцов пучком электронов или в случае отжига в вакууме при температуре ≈ 150 °C (Co-C) и ≈ 300 °C (Fe-C). На Рис. 9 представлены ТЕМ изображения дендритного кристалла (Рис. 9а), сформировавшегося под действием пучка электронов в исходной пленке Fe-C, и ячеисто-дендритной структуры (Рис. 9б), сформировавшейся под действием пучка электронов в отожженной в вакууме при $T_{\text{ann}}=100$ °C пленке Fe-C.

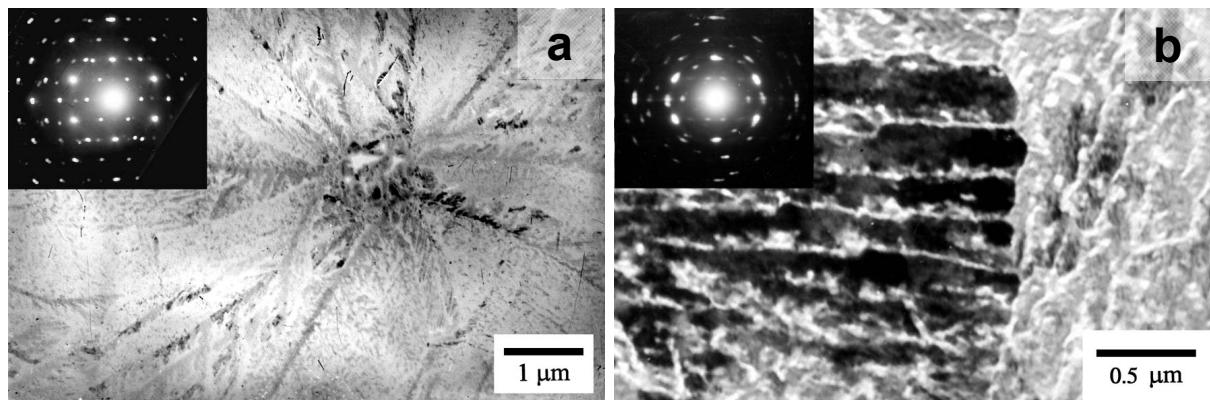


Рис. 9. TEM изображения (а, б) пленки Fe-C после кристаллизации под действием пучка электронов

На вставках (см. Рис. 9 а, б) приведены электронограммы, полученные методом микродифракции от одной дендритной ветви (Рис. 9а) и от одной ячейки (Рис. 9б). Эксперименты по инициированию процесса кристаллизации (со скоростью $\sim 1 \mu\text{m/s}$) в исследованных пленках Со-С в исходном состоянии путем нагрева пленок пучком электронов в просвечивающем электронном микроскопе показали, что интенсивность электронного пучка должна быть существенно выше, чем в случае пленок Fe-С. Более того, процесс кристаллизации наблюдался только на пленках, предварительно прогретых пучком электронов. На Рис. 10а, б представлено TEM изображение и картина микродифракции электронов, полученная от области размером $\approx 0.5 \mu\text{m}$.

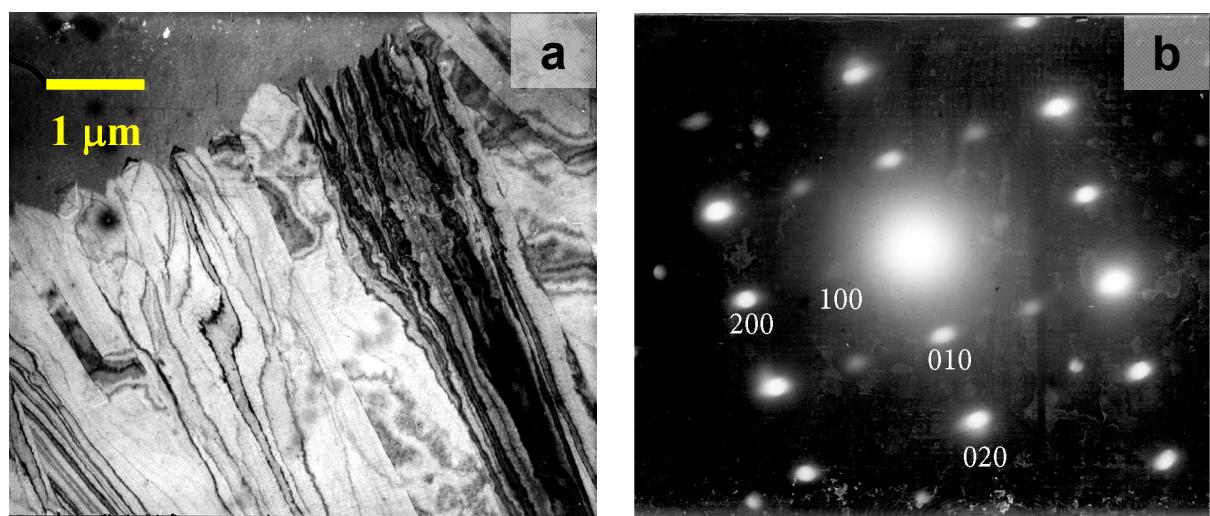


Рис. 10. TEM изображение (а) и картина микродифракции электронов (б), полученные от пленки Со-С после кристаллизации, инициированной пучком электронов

В результате кристаллизации, инициированной нагревом с помощью пучка электронов, в пленке Co-C сформировались кристаллические области ячеистого типа (Рис. 10а), аналогично пленкам Fe-C (см. Рис. 9б).

На основании расшифровки электронограмм (см. Рис. 9а,б, Рис. 10б) предложены модели атомной структуры микрокристаллитов, наблюдающихся после кристаллизации пленок Fe-C (фаза Fe_5C_2 – пространственная группа $C2/c$, параметры решетки: $a=11.59 \text{ \AA}$, $b=4.57 \text{ \AA}$, $c=5.06 \text{ \AA}$) и Co-C (фаза Co_2C – пространственная группа $Rpnm$, параметры решетки: $a=4.469 \text{ \AA}$, $b=4.426 \text{ \AA}$, $c=2.91 \text{ \AA}$). Аналогичные структуры формировались в пленках в результате отжига в вакууме: Co-C при $T_{\text{анн}}=150^\circ\text{C}$, Fe-C при $T_{\text{анн}}=300^\circ\text{C}$.

Известно, что величина коэффициента диффузии для нанокристаллических материалов достигает значения $\sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{s}$. Это может обеспечить скорость роста кристалла не более 0.2 \mu m/s , что на несколько порядков меньше значений, наблюдающихся в пленках Fe-C (до 1 cm/s). Поэтому объяснить скорость кристаллизации пленок Fe-C, а также формирование дендритных (Рис. 9а) или ячеистых (Рис. 9б, Рис. 10а) нестабильностей (структур) с помощью процессов диффузии невозможно.

Большие скорости кристаллизации характерны для, так называемой, *взрывной* кристаллизации [17] – самоподдерживающегося процесса перехода из аморфного (или нанокристаллического) в кристаллическое состояние. На начальном этапе в результате внешнего воздействия, как правило, нагрева, начинается локальная кристаллизация аморфного (или нанокристаллического) образца. Процесс кристаллизации сопровождается выделением скрытой теплоты фазового перехода $\Delta H=H_a - H_c$ (разность энталпий аморфного или нанокристаллического и кристаллического состояний). В условиях достаточно плохого теплоотвода становится возможным самоускорение процесса кристаллизации. В результате интенсивного выделения скрытой теплоты перехода на границе раздела фаз происходит значительный саморазогрев фронта кристаллизации, который приобретает вид теплового домена, движущегося со скоростью до нескольких десятков метров в секунду, при этом возможно плавление аморфной фазы и появление жидкой зоны на фронте кристаллизации [17]. Присутствие жидкой (или квазижидкой) зоны делает возможным появление различных неустойчивостей, в том числе дендритного и

ячеистого типа, характерных для кристаллизации из расплава, аналогичных наблюдаемым на Рис. 9а,б, Рис. 10а.

На примере кристаллизации в пленках Fe-C показано, что зависимость между скоростью роста дендритных ветвей (или ячеек) при взрывной кристаллизации и радиусом закругления кончиков дендритных ветвей может быть качественно описана уравнением Г.П. Иванцова [18], применяемым для расчета роста кристаллов в переохлажденном расплаве. Зависимость скорости роста кристаллической иглы, растущей в переохлажденном расплаве, от радиуса закругления (r) кончика кристаллической иглы, согласно уравнению Г.П. Иванцова [18] составляет:

$$v = \frac{D}{r} \left(\Delta - \frac{2d_0}{r} \right)$$

где D – коэффициент диффузии; d_0 – капиллярная длина; Δ – степень переохлаждения.

$$\Delta = (T_{melt} - T) * C_p / L$$

где T_{melt} – температура плавления; T – температура переохлажденного расплава; C_p – коэффициент теплоемкости расплава; L – удельная теплота плавления.

На Рис. 11 приведена зависимость Иванцова, построенная в работе [18] для безразмерной скорости роста кристалла ($V=v*d_0/2D$) в переохлажденном расплаве и безразмерного радиуса закругления ($R=r/d_0$) кончика кристаллической иглы. Зависимость (Рис. 11) построена для безразмерного переохлаждения $\Delta=0.05$. Цифрами на Рис. 11 обозначены точки, соответствующие структурам, приведенным на Рис. 9а ("1") и Рис. 9б ("2"). Небольшая точка, расположенная непосредственно на кривой Иванцова, получена в работе [18] на основе экспериментального результата.

Для объяснения механизма взрывной кристаллизации в пленках Fe-C использована модель жидкой зоны, формирующейся на фронте кристаллизации. Показано, что жидкая зона появляется за счет энергии, запасенной в пленке в нанокристаллическом состоянии. Предполагается, что эта энергия аккумулирована, прежде всего, за счет упругих напряжений.

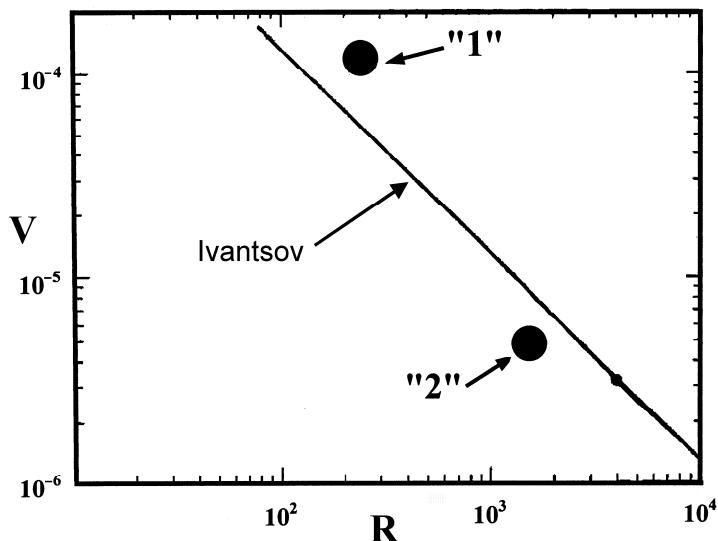


Рис. 11. Безразмерная скорость роста кристалла (V) в переохлажденном расплаве, как функция безразмерного радиуса закругления кончика кристаллической иглы (R)

Проведены исследования магнитных и электрических свойств пленок Fe-C, Co-C в исходном состоянии, а также их изменение в результате отжига в вакууме. В исходном состоянии намагниченность насыщения (J_s) составила $\approx 1.2 \mu_B/\text{atom}$ (Fe-C), $\approx 1.0 \mu_B/\text{atom}$ (Co-C). В процессе отжига величина намагниченности насыщения пленок сначала уменьшается до $\approx 0.7 \mu_B/\text{atom}$ (Fe-C, $T_{\text{ann}}=300 \text{ }^\circ\text{C}$), $\approx 0.6 \mu_B/\text{atom}$ (Co-C, $T_{\text{ann}}=200 \text{ }^\circ\text{C}$), что связано с формированием карбидных фаз железа и кобальта. При дальнейшем отжиге J_s возрастает до значений, характерных для массивного железа $\approx 2.2 \mu_B/\text{atom}$ (пленки Fe-C, $T_{\text{ann}}=700 \text{ }^\circ\text{C}$) и кобальта $\approx 1.7 \mu_B/\text{atom}$ (пленки Co-C, $T_{\text{ann}}=300 \text{ }^\circ\text{C}$), что соответствует наблюдаемым фазам, характерным для массивного состояния: α -Fe с ОЦК структурой ($Im\text{-}3m$, $a=2.866 \text{ \AA}$) и α -Co с ГПУ структурой ($P6_3/mmc$, $a=2.507 \text{ \AA}$, $c=4.069 \text{ \AA}$).

В шестой главе представлены результаты исследований структурных фазовых превращений и атомного упорядочения, инициированные термическим нагревом, при твердофазных реакциях в многослойных тонких пленках, полученных методами вакуумного осаждения и содержащих слои переходного 3d-металла (Fe, Ni, Cu) или золота.

На основании *in situ* электронографических исследований установлено, что реакция между нанослоями Cu и Au начинается при $\approx 170\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$ при нагреве со скоростью $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, толщины индивидуальных слоев (Cu, Au) составляют от 15 до 30 nm.

В случае атомного соотношения $\text{Cu}:\text{Au} \approx 3:1$ при температуре 270°C в пленке формируются атомно-неупорядоченная структура Cu_3Au (пространственная группа $Fm\text{-}3m$, с параметром решетки $a=3.76 \pm 0.01 \text{ \AA}$) и атомно-упорядоченная сверхструктура Cu_3AuI (тип $\text{L}1_2$, пространственная группа $Pm\text{-}3m$, с параметром решетки $a=3.76 \pm 0.01 \text{ \AA}$). Для формирования атомно-упорядоченной сверхструктуры Cu_3AuI (тип $\text{L}1_2$) во всем объеме пленки требуется отжиг в течении 1 часа при температуре 380°C . При температуре 395°C отмечено начало перехода порядок-беспорядок, и при достижении 420°C в пленке присутствует только атомно-неупорядоченная фаза Cu_3Au .

Процесс атомного упорядочения в двухслойных пленках Cu/Au (с атомным отношением $\text{Cu}:\text{Au} \approx 1:1$) начинается одновременно с процессом формирования неупорядоченной фазы $\text{Cu}_{50}\text{Au}_{50}$ при температуре $\approx 240^\circ\text{C}$. На начальном этапе твердофазной реакции в результате взаимодиффузии в образце формируется матрица с включенными в нее кристаллитами размером 4-6 nm (Рис. 12), состоящими из смеси атомно-неупорядоченной фазы CuAu и атомно-упорядоченной фазы CuAuI . Матрица представляет собой нанокристаллиты твердого раствора $\text{Cu}-\text{Au}$ с областью когерентного рассеяния $\approx 1 \text{ nm}$. Исследованы процессы формирования атомно-упорядоченных фаз:

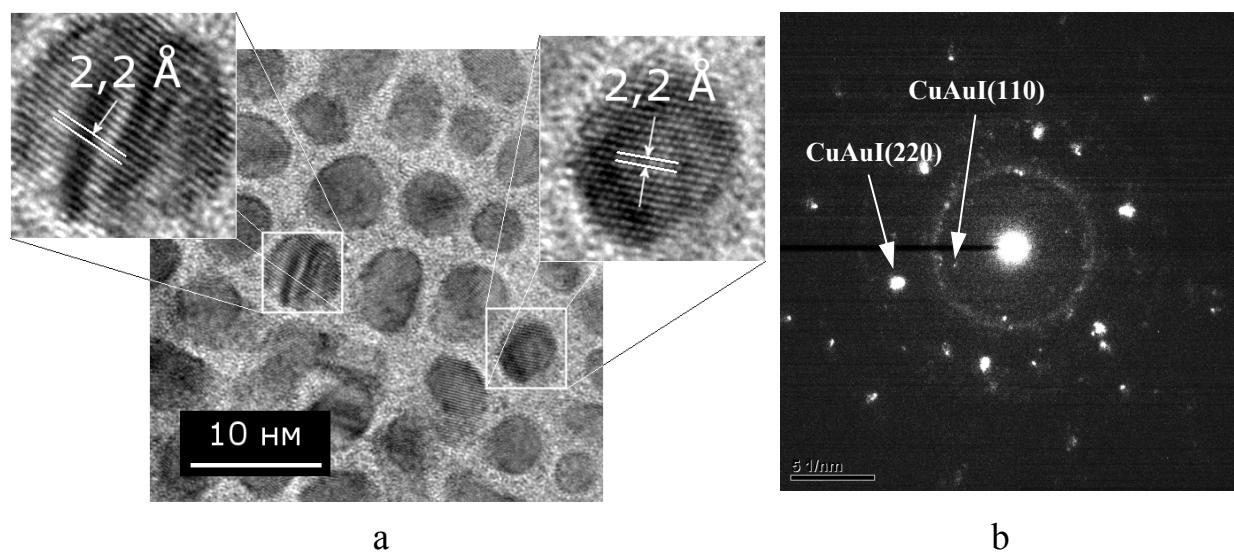


Рис. 12. HRTEM изображение (а) и картина нанодифракции (б), полученные от пленки Cu/Au , отожженной при 240°C в течении 1 h и утоненной до $\approx 10 \text{ nm}$

CuAuI (сверхструктура типа L1_0) и CuAuII (длиннопериодическая сверхструктура), а также процесс фазовых переходов типа порядок-беспорядок: переход атомно-упорядоченной структуры в атомно-неупорядоченную, а также, переход атомно-неупорядоченной структуры в атомно-упорядоченную.

На основании анализа интенсивности структурных и сверхструктурных рефлексов на картинах дифракции электронов, полученных от пленок Cu/Au в процессе непрерывного нагрева в диапазоне $20\text{--}410\text{ }^{\circ}\text{C}$ (со скоростью $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), построена температурная зависимость параметра порядка S атомно-упорядоченной фазы CuAuI (Рис. 13). Максимальное значение параметра порядка, полученное в процессе нагрева со скоростью $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, составило 0.53 ± 0.05 (температура диапазон $350\text{--}390\text{ }^{\circ}\text{C}$). Относительно небольшое значение S связано с большим числом дефектов кристаллической решетки, в т.ч. границ зерен, а также, возможно, с недостаточно продолжительным временем выдержки. При этом увеличение времени нагрева в 2 раза (скорость нагрева $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) привело лишь к незначительному увеличению значения $S=0.58\pm0.05$. Максимальное значение параметра порядка $S=0.78\pm0.05$ для образцов $\text{Cu}:\text{Au}=48:52$ at.-% наблюдали после отжига при $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 h. Отжиг проводили из разупорядоченного состояния, полученного путем нагрева образца до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

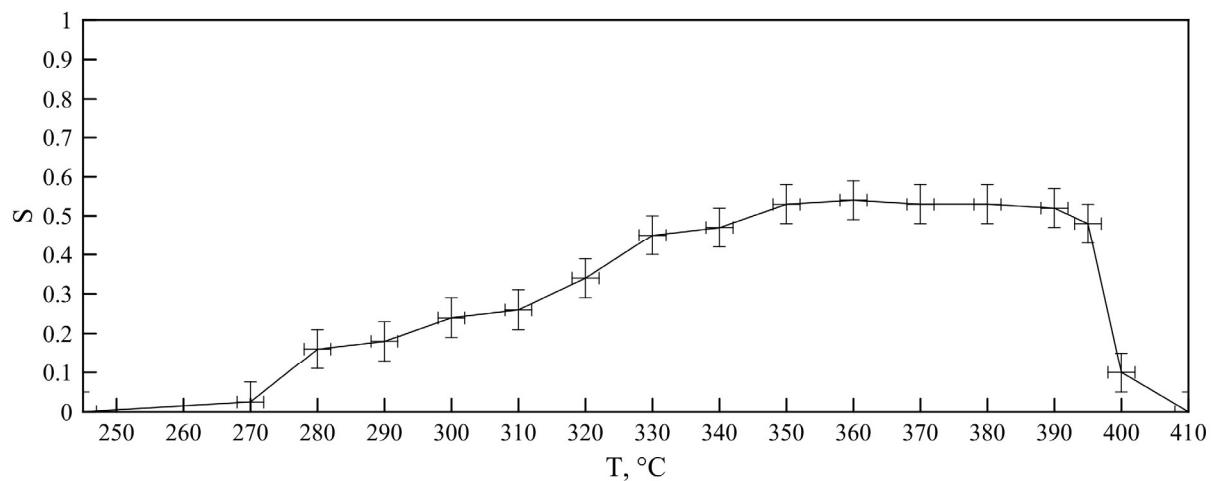


Рис. 13. Температурная зависимость параметра порядка S атомно-упорядоченной фазы CuAuI , формирующейся при твердофазной реакции в пленке Cu/Au (атомное соотношение $\text{Cu}:\text{Au}=48:52$) в процессе нагрева со скоростью $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Исследованы структурные фазовые превращения при твердофазной реакции в тонких пленках Si/Fe/Si (толщины индивидуальных слоев Si \approx 25 nm, Fe \approx 15 nm) в процессе термического нагрева со скоростью 8 °C/min в широком температурном диапазоне (от 25 до 900 °C). Начало процесса твердофазной реакции в пленках Si/Fe/Si регистрируется при температуре \approx 450 °C. При T \approx 500 °C формируется кристаллическая фаза ϵ -FeSi, рост которой продолжается до T=674 °C, когда слой α -Fe полностью вступает в реакцию.

Установлена область термической стабильности для эпитаксиальной тонкопленочной системы Fe₃Si/Si(111). Эпитаксиальная пленка Fe₃Si толщиной \approx 20 nm получена путем соосаждения Fe и Si на нагретую монокристаллическую подложку Si(111) в сверхвысоком вакууме. На Рис. 14а,б представлены электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения системы Fe₃Si(111)/Si(111) и соответствующая картина дифракции электронов, полученная методом микродифракции от области \approx 0.1 μm. Наблюдающиеся на Рис. 14а атомные межплоскостные расстояния составляют: \approx 0.32 nm и \approx 0.33 nm. Данные значения соответствуют атомным межплоскостным расстояниям Si d(111)=3.136 Å (Si, пространственная группа

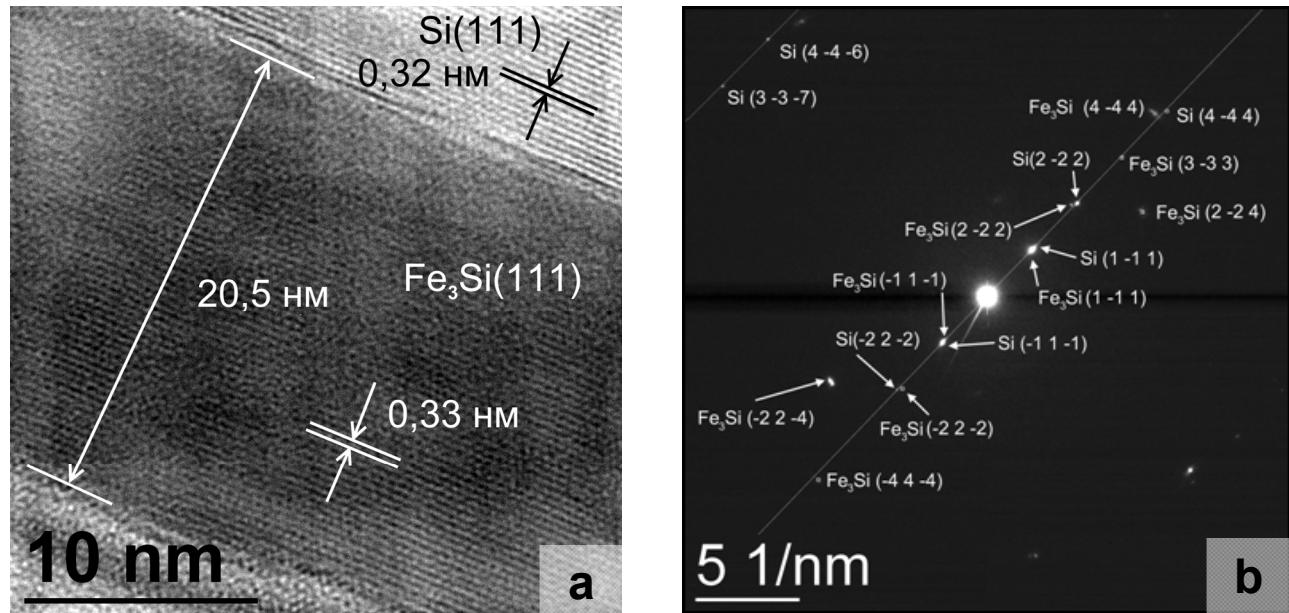


Рис. 14. HRTEM изображение (а) поперечного сечения системы Fe₃Si(111)/Si(111) в исходном состоянии и соответствующая картина дифракции электронов (б)

$Fd\text{-}3m$, параметр решетки $a=5.43 \text{ \AA}$) и Fe_3Si $d(111)=3.264 \text{ \AA}$ (Fe_3Si , пространственная группа $Fm\text{-}3m$, параметр решетки: $a=5.66 \text{ \AA}$). Таким образом, подтверждается эпитаксиальная структура пленки Fe_3Si с ориентацией $\text{Fe}_3\text{Si}[111]\parallel\text{Si}[111]$. Показано, что при термических отжигах (в течение 30 min при каждой фиксированной температуре в диапазоне 200-550 °C с шагом 50 °C) вплоть до 400 °C не происходит изменений фазового состава, т.е., не наблюдается твердофазной реакции между эпитаксиальной пленкой $\text{Fe}_3\text{Si}(111)$ и монокристаллической подложкой $\text{Si}(111)$. Твердофазная реакция начинается в процессе термического отжига при температуре 450 °C с формирования фаз $\epsilon\text{-FeSi}$ (пространственная группа $P213$, параметр решетки $a=4.52 \text{ \AA}$) и $\beta\text{-FeSi}_2$ (пространственная группа $Cmce$, параметры решетки: $a=9.86 \text{ \AA}$, $b=7.79 \text{ \AA}$, $c=7.83 \text{ \AA}$). При дальнейших отжигах, вплоть до 550 °C, изменений фазового состава не происходит. Установлено, что рост фаз $\epsilon\text{-FeSi}$ и $\beta\text{-FeSi}_2$ происходит с когерентной ориентацией по отношению к исходным фазам Fe_3Si и Si . Определены ориентационные соотношения формирующихся фаз после отжига при 450°C: $\text{Fe}_3\text{Si}[111]\parallel\epsilon\text{-FeSi}[120]\parallel\beta\text{-FeSi}_2[100]\parallel\text{Si}[111]$.

Проведены исследования формирования магнитотвердой атомно-упорядоченной фазы $L1_0\text{-FePd}$ в тонких двухслойных пленках $\text{Pd}/\alpha\text{-Fe}(001)$. Методами *in situ* дифракции электронов исследованы процессы твердофазных реакций, инициированных при термическом нагреве, в отделенных от подложки двухслойных пленках $\text{Pd}/\alpha\text{-Fe}(001)$ толщиной 50-60 nm, с содержанием Pd - 50.2 at.%, Fe - 49.8 at.%. Показано, что процесс твердофазной реакции между слоями палладия и железа в $\text{Pd}/\alpha\text{-Fe}(001)$ начинается при ≈ 400 °C с формирования атомно-неупорядоченной фазы Fe-Pd , а при 480 °C наблюдается формирование атомно-упорядоченной фазы $L1_0\text{-FePd}$. Обнаружено, что ориентация фазы $L1_0$ в процессе роста определяется ориентацией монокристаллического слоя $\alpha\text{-Fe}(001)$ и соответствует ориентационному соотношению: $L1_0\text{-FePd} (001)[110] \parallel \alpha\text{-Fe}(001)[100]$ (Рис. 15a). После отжига при 700 °C около 90% объема пленки составляет монокристаллическая атомно-упорядоченная фаза $L1_0$ с ориентацией [001], остальное – поликристаллическая фаза $L1_0$ (Рис. 15b). Значение параметра порядка атомно-упорядоченной фазы $L1_0\text{-FePd}$ после

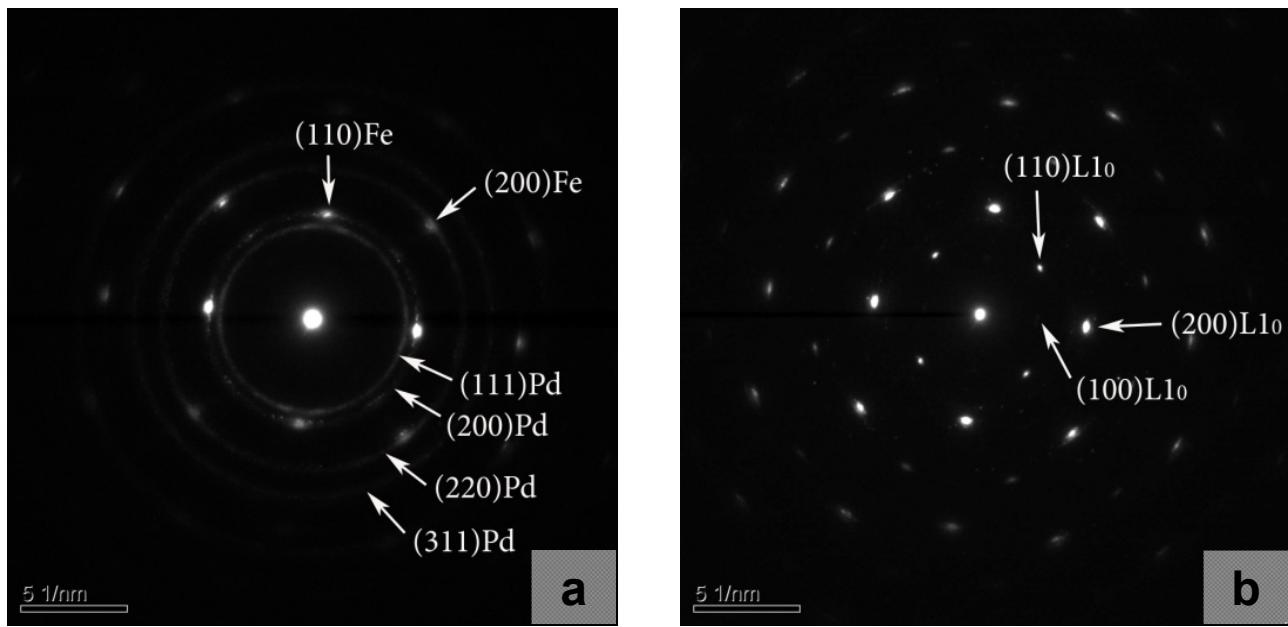


Рис. 15. Картинны дифракции электронов пленки Pd/α-Fe(001) в исходном состоянии (а) и после отжига при 700 °C после отжига в течение 25 min (б)

отжига при 700 °C составило 0.62 ± 0.05 . Исследован фазовый переход порядок-беспорядок, установлено, что переход атомно-упорядоченной фазы L₁₀-FePd в атомно- неупорядоченную фазу FePd начинается при 725 °C, и, при 740 °C во всем объеме пленки присутствует только атомно-неупорядоченная фаза FePd. Наблюданная температура фазового перехода порядок-беспорядок смешена на ≈ 35 °C в сторону более высоких температур по сравнению с температурой, полученной из диаграммы фазовых равновесий и характерной для массивных сплавов. Предположено, что этот эффект связан с более высокой концентрацией атомов палладия на границах кристаллических зерен Fe-Pd за счет зернограничной адсорбции.

В **Заключении** приводятся основные результаты и выводы, полученные в ходе выполнения диссертационной работы:

1. В халькогенидных шпинелях хрома (CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$)), полученных химическим синтезом, выявлено формирование наночастиц различной морфологии. Формирование нанокластеров из наночастиц оказывает существенное влияние на их магнитные свойства. Так, для образцов нанокубов CuCr_2S_4 размером ≈ 20 nm, температура блокировки

(T_b), при которой происходит переход из суперпарамагнитного в заблокированное состояние, составляет $\approx 30\text{-}50$ К. В случае же нанокластеров CuCr_2S_4 размером от 80 до 140 nm, состоящих из нанокристаллитов размером $\approx 20\text{-}40$ nm, $T_b \approx 300$ К. В наночастицах CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) наблюдается понижение температуры Кюри по сравнению с массивными образцами. Показано, что для CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 понижение температуры Кюри связано с повышенной дефектностью кристаллической структуры шпинели.

2. В результате комплексного исследования, включающего просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, дифракцию электронов и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, впервые в ионно-синтезированных композиционных материалах Ni/SiO_2 , Co/SiO_2 обнаружены наночастицы никеля и кобальта с морфологией "ядро/оболочка", сформировавшиеся при имплантации ионов Ni^+ , Co^+ в аморфный SiO_2 . Установлено, что "оболочка" состоит из кристаллического Ni или Co. Показано, что композиционные наноматериалы Ni/SiO_2 , Co/SiO_2 являются суперпарамагнетиками при комнатной температуре. При увеличении дозы имплантации увеличивается средний размер формирующихся ионно-синтезированных наночастиц. Так, в случае никеля при увеличении дозы с $0.75 \times 10^{17} \text{ Ni}^+/\text{cm}^2$ до $1.0 \times 10^{17} \text{ Ni}^+/\text{cm}^2$ медианный диаметр частиц Ni увеличивается с 6.7 до 7.8 nm, что сопровождается повышением температуры блокировки с 40 до 70 К.
3. Установлено, что в результате твердофазной реакции между нанослоями Fe_2O_3 и Zr формируются ферромагнитные композиционные нанопленки $\alpha\text{-Fe/ZrO}_2$, представляющие собой наночастицы $\alpha\text{-Fe}$ (размером 25-70 nm), равномерно распределенные в матрице ZrO_2 . Определены температура и последовательности образования фаз в процессе твердофазной реакции – окислительно-восстановительная реакция между Zr и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ начинается при ≈ 250 °C с формирования фаз: $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3O_4 , c-ZrO₂ (или t-ZrO₂). При температуре отжига выше 300 °C начинается реакция между непрореагировавшим Zr и Fe_3O_4 , и, наконец, отжиг образцов при 450-500°C приводит к формированию композиционных нанопленок $\alpha\text{-Fe/ZrO}_2$.
4. Впервые в нанокристаллических пленках Fe-C и Co-C обнаружена взрывная

кристаллизация, проходящая под действием пучка электронов. Кристаллизация проходила со скоростью до 1 cm/s с формированием дендритных и ячеисто-дендритных структур, состоящих из когерентно-ориентированных микрокристаллитов. Для объяснения механизма взрывной кристаллизации использована модель жидкой зоны, формирующейся на фронте кристаллизации. Предложена модель пленки в исходном состоянии, состоящей из кластеров Fe (Co) или Fe-C (Co-C), окруженных углеродной оболочкой.

5. С помощью методов *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов определены температуры начала твердофазных реакций и последовательности образования фаз при структурных фазовых превращениях в процессе твердофазных реакций в многослойных тонких пленках, полученных методами вакуумного осаждения: Cu/Au, Si/Fe/Si, Fe₃Si/Si(111), Pd/α-Fe(001). В частности, для эпитаксиальной тонкопленочной системы Fe₃Si/Si(111) впервые установлена область термической стабильности, показано, что при термических отжигах вплоть до 400 °C не происходит изменений фазового состава. Твердофазная реакция между эпитаксиальной пленкой Fe₃Si(111) и монокристаллической подложкой Si(111) начинается в процессе термического отжига при температуре 450 °C, при этом формируются фазы – ε-FeSi и β-FeSi₂.
6. Показано, что в случае пленок Cu-Au температура фазовых переходов типа порядок-беспорядок (CuAuI → CuAuII → CuAu; Cu₃AuI → Cu₃Au) соответствует диаграмме фазовых равновесий, характерной для массивного состояния. В случае пленок FePd температура фазового перехода порядок-беспорядок (L₁₀-FePd → FePd) смешена на 35 °C в сторону более высоких температур по сравнению с диаграммой фазовых равновесий. Наиболее вероятной причиной этого является более высокая концентрация атомов палладия на границах кристаллических зерен Fe-Pd за счет зернограничной адсорбции.

Основные публикации автора по теме диссертации:

1. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Жарков С.М., Яруллин И.Р. Пленки железа с микрокластерной структурой // **Физика твердого тела.** – 1994. – Т. 36, В. 4. – С. 970-972.

2. Жарков С.М., Жигалов В.С., Фролов Г.И. ГПУ фаза в пленках никеля // **Физика металлов и металловедение**. – 1996. – Т. 81, В. 3. – С. 170-173.
3. Жарков С.М., Жигалов В.С., Квеглис Л.И., Лисица Ю.В., Ренская К.В., Фролов Г.И. Кластерная структура и сверхрешетки в пленках Со и Fe // **Письма в ЖЭТФ**. – 1997. – Т. 65, В. 12. – С. 872-875.
4. Жигалов В.С., Фролов Г.И., Мягков В.Г., Жарков С.М., Бондаренко Г.В. Исследование нанокристаллических пленок никеля, осажденных в атмосфере азота // **Журнал технической физики**. – 1998. – Т. 68, № 9. – С. 136-138.
5. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Квеглис Л.И., Жарков С.М., Баюков О.А., Вершинин Ю.В., Басько А.Л. Структура и магнитные свойства нанокристаллических пленок железа // **Физика металлов и металловедение**. – 1999. – Т. 88, № 2. – С. 85-89.
6. Жарков С.М., Квеглис Л.И. Взрывная кристаллизация нанокристаллических пленок железо-углерод, инициированная электронным пучком // **Доклады Академии наук**. – 2002. – Т. 383, № 5. – С. 617-621.
7. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Жарков С.М., Польский А.И., Киргизов В.В. Микроструктура и свойства наногранулированных пленок Co-Sm-O // **Физика твердого тела**. – 2003. – Т. 45, В. 12. – С. 2198-2203.
8. Mahesh R., Sander D., Zharkov S.M., Kirschner J. Stress and growth of Ag monolayers on a Fe(100) whisker // **Physical Review B**. – 2003. – Vol. 68. – Р. 045416.
9. Жарков С.М., Квеглис Л.И. Кристаллизация пленок железо-углерод, инициированная электронным пучком // **Физика твердого тела**. – 2004. – Т. 46, В. 5. – С. 938-944.
10. Жарков С.М., Малышонок К.Ю. Последовательность образования фаз при твердофазном синтезе в пленках Al/Ni (Al:Ni=60:40 ат.%) // **Известия РАН (сер. физ.)**. – 2007. – Т. 71, № 5. – С. 634-636.
11. Эдельман И.С., Жигалов В.С., Иванцов Р.Д., Середкин В.А., Жарков С.М., Прокофьев Д.Е., Фролов Г.И., Бондаренко Г.Н. Наногранулированные пленки Co-Sm-O: структура, магнитные и магнитооптические свойства // **Физика твердого тела**. – 2008. – Т. 50,

Б. 11. – С. 2021-2026.

12. Жарков С.М. Методы современной просвечивающей электронной микроскопии в исследовании материалов // **Журнал СФУ (сер. "Химия")**. – 2009. – Т. 2, № 4. – С. 294-306.
13. Эдельман И.С., Петров Д.А., Иванцов Р.Д., Жарков С.М., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Степанов А. Л. Микроструктура и магнитооптика оксида кремния с имплантированными наноразмерными частицами никеля // **Журнал экспериментальной и теоретической физики**. – 2011. – Т. 140, В. 6. – С. 1191-1202.
14. Edelman I.S., Petrakovskaja E.A., Petrov D.A., Zharkov S.M., Khaibullin R.I., Nuzhdin V.I., Stepanov A.L. FMR and TEM studies of Co and Ni nanoparticles in SiO_2 // **Applied Magnetic Resonance**. – 2011. – Vol. 40, No. 3. – Pp. 363-375.
15. Моисеенко Е.Т., Алтунин Р.Р., Жарков С.М. Твердофазный синтез и атомное упорядочение в тонкопленочной системе Cu/Au (атомное соотношение Cu:Au=3:1) // **Известия РАН (сер. физ.)**. – 2012. – Т. 76, № 10. – С. 1283-1286.
16. Edelman I.S., Petrov D.A., Ivantsov R.D., Zharkov S.M., Velikanov D.A., Gumarov G.G., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L. Study of morphology, magnetic properties, and visible magnetic circular dichroism of Ni nanoparticles synthesized in SiO_2 by ion implantation // **Physical Review B**. – 2013. – Vol. 87, Iss. 11. – P. 115435 (11 p.).
17. Алтунин Р.Р., Жарков С.М. Электронно-микроскопические *in situ* исследования процессов твердофазного синтеза в тонких двухслойных плёнках Al/Au // **Известия РАН (сер. физ.)**. – 2013. – Т. 77, № 8. – С. 1107-1110.
18. Жарков С.М., Моисеенко Е.Т., Алтунин Р.Р., Зеер Г.М. *In situ* исследования твердофазных реакций и атомного упорядочения в двухслойных нанопленках Cu/Au методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов // **Журнал СФУ (сер. "Химия")**. – 2013. – Т. 6, № 3. – С. 230-240.
19. Яковлев И.А., Варнаков С.Н., Беляев Б.А., Жарков С.М., Молокеев М.С., Тарасов И.А., Овчинников С.Г. Исследование структурных и магнитных

- характеристик эпитаксиальных пленок $Fe_3Si/Si(111)$ // **Письма в ЖЭТФ**. – 2014. – Т. 99, В. 9. – С. 610-613.
20. Petrov D.A., Edelman I.S., Ivantsov R.D., Zharkov S.M., Stepanov A.L. Magnito-optics of Co and Ni nanoparticles implanted in SiO_2 : comparative study // **Solid State Phenomena**. – 2014. – Vol. 215. – Pp. 214-217.
21. Платунов М.С., Варнаков С.Н., Жарков С.М., Бондаренко Г.В., Вешке О., Шиерле Э., Овчинников С.Г. Анализ структуры и магнитных свойств интерфейса в многослойныхnanoструктурах $(Fe/Si)_N$ с применением поверхностью-чувствительного метода XMCD // **Письма в ЖЭТФ**. – 2014. – Т. 99, В. 12. – С. 817-823.
22. Zharkov S.M., Altunin R.R., Moiseenko E.T., Zeer G.M., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G. Solid-state reactions in Fe/Si multilayer nanofilms // **Solid State Phenomena**. – 2014. – Vol. 215. – Pp. 144-149.
23. Pankrats A.I., Vorotynov A.M., Tugarinov V.I., Zharkov S.M., Velikanov D.A., Abramova G.M., Zeer G.M., Ramasamy K., Gupta A. Structural and magnetic resonance investigations of $CuCr_2S_4$ nanoclusters and nanocrystals // **Journal of Applied Physics**. – 2014. – Vol. 116, Iss. 05. – P. 054302 (8 pages).
24. Жарков С.М., Моисеенко Е.Т., Алтунин Р.Р., Николаева Н.С., Жигалов В.С., Мягков В.Г. Исследование процессов твердофазных реакций и переходов порядок-беспорядок в тонких пленках $Pd/\alpha-Fe(001)$ // **Письма в ЖЭТФ**. – 2014. – Т. 99, В. 7. – С. 472-477.
25. Myagkov V.G., Bykova L.E., Bayukov O.A., Zhigalov V.S., Tambasov I.A., Zharkov S.M., Matsynin A.A., Bondarenko G.N. Solid state synthesis and characterization of $Fe-ZrO_2$ ferromagnetic nanocomposite thin films // **Journal of Alloys and Compounds**. – 2015. – Vol. 636. – Pp. 223-228.
26. Ivantsov R.D., Edelman I.S., Zharkov S.M., Velikanov D.A., Petrov D.A., Ovchinnikov S.G., Lin C.-R., Li O., Tseng Y.-T. Effects of processing parameters on the morphology, structure, and magnetic properties of $Cu_{1-x}Fe_xCr_2Se_4$ nanoparticles synthesized with chemical methods // **Journal of Alloys and Compounds**. – 2015. – Vol. 650. – Pp. 887-895.

Цитированная литература

- [1] Cahn, R.W. Physical Metallurgy / Eds. R. W. Cahn, P. Haasen. – North-Holland, 1996. – 2740 p.
- [2] Martienssen, W. Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data / Eds. W. Martienssen, H. Warlimont. – Springer, 2005. – 1156 p.
- [3] Brundle, C. R. Encyclopedia of Materials Characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films / Eds. C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson. – Butterworth-Heinemann, 1992. – 751 p.
- [4] Theron, C. C. First phase formation at interfaces: Comparison between Walser-Béné and effective heat of formation model / C. C. Theron, O. M. Ndwendwe, J. C. Lombaard, R. Pretorius // Materials Chemistry and Physics. – 1996. – Vol. 46. – No. 2-3. – P. 238-247.
- [5] Ramasamy, K. Colloidal synthesis of magnetic CuCr₂S₄ nanocrystals and nanoclusters / K. Ramasamy, D. Mazumdar, Z. Zhou, Y. H. A. Wang, A. Gupta // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – No. 51. – P. 20716-20719.
- [6] Эдельман, И. С. Магнитные и магнитооптические свойства ионно-синтезированных наночастиц кобальта в оксиде кремния / И. С. Эдельман, О. В. Воротынова, В. А. Середкин, В. Н. Заблуда, Р. Д. Иванцов, Ю. И. Гатиятова, В. Ф. Валеев, Р. И. Хайбуллин, А. Л. Степанов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 11. – С. 2002-2008.
- [7] Жигалов, В. С. Эффект Фарадея в наногранулированных пленках Co-Sm-O / В. С. Жигалов, Р. Д. Иванцов, И. С. Эдельман, В. А. Середкин, Г. И. Фролов, Г. В. Бондаренко // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – Вып. 6. – С. 1092-1096.
- [8] Ren, F. Engineering embedded metal nanoparticles with ion beam technology / F. Ren, X. H. Xiao, G. X. Cai, J. B. Wang, Ch. Zh. Jiang // Applied Physics A. – 2009. – Vol. 96. – No. 2. – P. 317-325.
- [9] Brukhatov, N. L. The anisotropy of the magnetic energy in single crystals of nickel as a function of temperature / N. L. Brukhatov, L. V. Kirensky // Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. – 1937. – Bd. 12. – N. 5. – P. 602-609.

- [10] Fonseca, F. C. Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO_2 / F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreno, E. Longo, E. R. Leite // Physical Review B. – 2002. – V. 66. – P. 104406-1-104406-5.
- [11] Yanes, R. Effective anisotropies and energy barriers of magnetic nanoparticles with Néel surface anisotropy / R. Yanes, O. Chubykalo-Fesenko, H. Kachkachi, D. A. Garanin, R. Evans, R. W. Chantrell // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76. – No. 6. – P. 064416-1-064416-13.
- [12] Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высшая школа, 2006. – 528 с.
- [13] Haynes, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition / W. M. Haynes, Ed. – CRC Press: Boca Raton, FL, 2015. – 2677 p.
- [14] Chase, M. W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Forth Edition / Chase M. W., Jr. (Ed.) // Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 9. – 1998. – 1951 p.
- [15] Durães, L. Fe_2O_3 /aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization / L. Durães, B. F. O. Costa, R. Santos, A. Correia, J. Campos, A. Portugal // Materials Science and Engineering A. – 2007. – Vol. 465. – Iss. 1-2. – P. 199-210.
- [16] Goldschmidt, H. Aluminum as a heating and reducing agent / H. Goldschmidt, C. Vautin // Journal of the Society of Chemical Industry. – 1898. – Vol. 6. – Iss. 17. – P. 543–545.
- [17] Шкловский, В. А. Взрывная кристаллизация аморфных веществ / В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 157. – Вып. 2. – С. 331-338.
- [18] Langer, J. S. Instabilities and pattern formation in crystal growth / J. S. Langer // Reviews of Modern Physics. – 1980. – Vol. 52. – No. 1. – P. 1-28.