

На правах рукописи

ЖИГАЛОВ
Виктор Степанович

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК 3d-МЕТАЛЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ СВЕРХБЫСТРОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ**

01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Красноярск – 2003

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН
и Научно-исследовательском физико-технологическом институте
Минобразования РФ Красноярского государственного технического
университета

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор Исхаков Р.С.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Ермаков А.Е.
Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

доктор физико-математических наук, профессор Елсуков Е.П.
Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск

доктор физико-математических наук, профессор Ким П.Д.
Институт физики СО РАН, г. Красноярск

Ведущая организация:

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится « » « » 2003 года в часов в актовом зале
на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Институте физики
им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу:
660036, г. Красноярск, Академгородок, Институт физики СО РАН,
Тел. (8-312) 497-990, 497-619.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан « » 2003 г.

Ученый секретарь

доктор физико-математических наук

Аплеснин С.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последнее время вырос интерес к исследованию материалов с нанокристаллической структурой, так как обнаружилось, что уменьшение размера кристаллитов (или любых других структурных образований) ниже некоторой пороговой величины приводит к радикальному изменению физических свойств этих материалов. Началом новому витку исследований в этой области физического материаловедения послужили, с одной стороны, тенденции дальнейшей миниатюризации устройств микроэлектроники; с другой стороны, появление работ середины 80-х годов, в которых дана классификация таких материалов. При этом заслугой Глейтера (автора данных работ) можно считать не только объединение большого класса различных материалов (таких, как ультрадисперсных, композиционных, гранулированных, порошков и т.д.) в единый класс наноструктурных материалов, объединенных одним свойством – размером структурных образований, но и выявление особенностей свойств, характерных для них. Эти особенности, так же как и размер нанокристаллитов, являются физической причиной разнообразных свойств в данных материалах.

На пути миниатюризации электронных компонентов современная нанотехнология добилась того, что стало возможным контролируемое изготовление устройств с характерными размерами элементов менее одной десятой доли микрометра. В таких устройствах могут наблюдаться яркие физические эффекты, определяющие новое направление современной физики, которое получило название «нанопизика». В рамках этого направления физических и технических исследований значительную часть занимают магнитные материалы.

Интерес к магнитным материалам с нанокристаллической структурой (НКС) обусловлен рядом уже установленных причин. Во-первых, специфика материалов с НКС приводит к необычным кооперативным магнитным явлениям. Во-вторых, в нанокристаллических материалах атомная структура пограничных областей отличается от атомной структуры объема зерен, что приводит к новым явлениям, например, к появлению ферромагнитного порядка в межкуристаллитных областях нанокристаллических материалов, кристаллические аналоги которых не ферромагнитны. В-третьих, в подобных материалах нет доменной структуры в привычных представлениях, так как каждый кристаллит нанокристаллического образца является ферромагнитным монодоменом. В-четвертых, для нанокристаллических объектов характерны необычные гистерезисные свойства, что влияет на процессы перемагничивания.

Однако прогресс в изучении нанокристаллических магнитных материалов, связывается с возможностью их компактирования. Пленочные нанокристаллические и наногранулированные материалы являются одним из видов компактированных материалов. Изучение особенностей свойств, связанных как с размером кристаллитов, так и с характером их пространственного распределения в пленочных образцах может быть проведено с привлечением более широкого круга методик, чем в случае

но с привлечением более широкого круга методик, чем в случае объемных материалов.

При рассмотрении свойств нанокристаллических материалов всегда имеют в виду их метастабильность, которая является следствием высокой энергозагруженности таких материалов, при этом особенность нанокристаллического состояния по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре и развитости границ равновесного состояния. В этом плане метастабильность является мощным инструментом поиска новых материалов с новыми неизвестными свойствами.

Объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований является проблема магнетизма в метастабильных структурах 3d-металлов, таких как ГЦК-Fe, ГПУ-Fe, ОЦК-Co, ГПУ-Ni, т.е. в атомных структурах термодинамически неустойчивых в обычных условиях. Существует значительное количество работ, в которых самосогласованно (минимизация суммы энергий магнитной и упругой систем) изучается тип магнитного порядка и зависимость магнитного момента на атом от радиуса Вигнера-Зейтца или объема на атом.

Остается большое число нерешенных проблем в пленочных образцах, так как трудно предсказать свойства пленок, в которых значительную роль играют взаимодействия наночастиц между собой и с подложкой, при огромном влиянии размерных и поверхностных эффектов, накладываемых частицами, их границами и поверхностью пленок. Значительную сложность в изучении, среди различных типов НСМ, представляют нанокompозитные пленки с гранулированной морфологией (нанокристаллиты, разделенные немагнитной прослойкой). Перечисленные проблемы пленок магнитных материалов с нанокристаллической структурой являются предметом исследований в данной работе.

Таким образом, исследование нанокристаллических материалов и их пленочных аналогов является весьма актуальным в настоящее время, как в научном плане, так и для их практического использования

Целью работы является исследование особенностей свойств, атомной структуры и фазовых превращений в нанокристаллических пленочных образцах 3d-металлов, полученных способом высокоскоростной конденсации в композиции с углеродом, азотом и диэлектриком.

Задачи настоящей работы можно сформулировать в виде:

1. Разработка технологии получения пленок переходных металлов с нанокристаллической структурой и пленок с наногранулированной морфологией со сверхвысокими скоростями конденсации; отработка параметров и условий получения однофазных карбидных и азотистых соединений.
2. Комплексное исследование свойств и структурных характеристик пленочных образцов в исходном метастабильном состоянии.
3. Изучение последовательности фазовых и структурных превращений в нанокристаллических карбидных и азотистых соединениях 3d-переходных металлов в результате температурного воздействия в виде нагрева,

отжига, облучений (определение условий перехода структуры пленок в равновесное состояние).

4. Рассмотреть механизмы и модельные представления эффектов и явлений, сопровождающих фазовые переходы при температурной релаксации (влияние межфазных границ, синергетика и процессы самоорганизации).
5. Исследовать свойства, механизмы и порядок фазовых превращений в нанокompозитных пленках системы переходной металл-диэлектрик с наногранулированной структурой в зависимости от величины разбавления (концентрационные зависимости свойств и структурных превращений).

Методы исследования.

Для исследований по теме данной диссертации использовались современные спектроскопические исследования с использованием эффектов Мессбауэра, ядерного магнитного резонанса, высокочастотные резонансы (ФМР и СВР) оптические и магнитооптические измерения, методики электрических, магнитных, рентгеновских, фотоэлектронных и других измерений, разработанные в лабораториях Института физики СО РАН, Института химии СО РАН, Института полупроводников СО РАН, Исследовательского центра синхротронного излучения Института ядерной физики СО РАН, Московского государственного университета, Красноярского государственного технического университета, Красноярского научно-исследовательского физико-технологического института Минобрнауки РФ и многих других научных учреждений

Достоверность результатов исследований обеспечивается использованием сверхвысоковакуумного оборудования, хорошо разработанной технологии импульсно-плазменного распыления с применением лазерного поджига для получения образцов, надежной их паспортизации и применением современного аналитического оборудования для исследования. В обсуждении используются фундаментальные физические представления, анализ литературы и достаточно надежная апробация в виде докладов на многочисленных конференциях и опубликование основных результатов в центральных отечественных и зарубежных научных журналах.

Научная новизна данного исследования заключается в следующем:

1. Разработанная методика импульсно-плазменного распыления (ИПР) для получения образцов позволила максимально диспергировать кристаллическую структуру за счет дискретности технологического процесса и сверхвысоких скоростей конденсации.
2. Объектом наших исследований являются образцы толщиной более 50 нм. Последнее указывает на достижение собственного метастабильного состояния, удерживаемого активационным барьером, а не внешним воздействием. Несмотря на значительный интерес к изучению метастабильных фаз, нам не известны работы, в которых метастабильные конденсаты имели бы толщины 50 и более монослоев.
3. Предметом изучения в представленной работе являются пересыщенные растворы углерода и азота в переходных металлах (растворы внедрения), в которых степень насыщения в десятки раз превышает достижимые в равновесных растворах и растворы замещения в системе металл-диэлектрик. В

связи с этим весьма необычными являются последовательности фазовых и структурных превращений в результате температурной релаксации.

4. Впервые определены параметры (паспортные данные) для пленок гомогенных карбидных и нитридных соединений переходных 3d-металлов, многие из которых являются фазами высокого давления.

5. В работе рассмотрены эффекты, обусловленные нанокристаллическим состоянием исследуемых образцов, включая процессы синергетики и самоорганизации в ходе термической релаксации.

Практическая значимость и реализация результатов работы.

1. Работа выполнялась в соответствии с научно-техническими программами ГКНТ при СМ СССР и планами научных исследований Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН по теме *«Новые магнитные материалы микроэлектроники»*, утвержденными ученым советом института.

2. Технологические исследования, являющиеся частью диссертационной работы, были использованы при выполнении опытно-конструкторских (ОКР) и научно-исследовательских работ (НИР) с рядом ведущих предприятий страны по разработке и изготовлению *датчиков слабых магнитных полей* (темы 8104, 8301 и 8308) и по внедрению опытной технологии изготовления *магнитометрических преобразователей* (тема «Кречет» НПО «УРАН»). По результатам работ были оформлены 6 отчетов.

3. Технологические исследования, включающие разработку технологии и оборудования импульсно-плазменного распыления были выполнены в рамках Межвузовской научно-технической программы «Плазменные, ионные и электронные комплексные упрочняющие технологии» (П.Т.409. «ЭЛЕКТРОФИЗИКА 1998-2000») в 1998-1999 годах. По результатам работы опубликована статья и оформлен отчет.

4. Основные результаты исследований, предложения на внедрение, а также *разработки новых технологий, оборудования и нанокomпозитных и магнитных материалов* докладывались на научно-технических конференциях и семинарах страны. Сделано 43 доклада.

5. Работа автора в области научно-технических разработок заняла 1-е место в конкурсе прикладных работ, проводимых СО РАН, разработанные автором в соавторстве *магнитные, многослойные материалы* для магнитометрических приложений выставлялись на выставке достижений народного хозяйства СССР (ВДНХ), исследования по этим материалам вошли в том достижений Академии наук СССР за 1982-83 годы.

6. Предложенные в качестве *носителей для записи информации* и для ее считывания разработки некоторых магнитопленочных материалов системы 3d-металл-диэлектрик признаны изобретением. На изобретения получены 4-е авторских свидетельства.

7. В работе обнаружены и исследованы эффекты, которые предложены для практического использования: *отсутствие напряжений* в пленках системы металл-диэлектрик; *нулевые значения термического коэффициента электросопротивления* в пленках Fe-C, Co-C, Fe-Ni-(SiO); *низкокоэрцитивное состояние* ($< 0,2$ Э) с переходом в высококоэрцитивное (для устройств памяти на плоских магнитных доменах, для данных устройств проведены

специальные исследования на эффективность продвижения доменов по каналам); *высокие СВЧ-свойства* ($\Delta H < 20$ Э на частоте $f = 9$ ГГц); *увеличение магниторезистивного эффекта* с 1,8 до 4,1 % для пленок пермаллоя с добавкой SiO; *увеличение магнитооптического вращения* ($2F$) почти на 40 %, за счет этого *увеличение магнитооптической добротности* ($2F/\alpha$) с 0,02 до 0,15; *визуализация полей рассеяния*, что позволяет проводить контроль как качества сред для записи информации, так и самой информации и т.д.

На защиту выносятся.

1. Технология импульсно-плазменного распыления переходных металлов; инженерные решения, используемые при создании технологических установок, распылительных устройств; отработанные условия изготовления нанокристаллических образцов. Оборудование, обеспечивающее получение образцов в высоком вакууме (без напуска рабочего газа) в условиях сверхбыстрой конденсации (более 10^4 нм/с) при длительности импульса $\sim 10^{-4}$ с, с высокой скоростью охлаждения (порядка 10^8 К/с), со сплошностью заполнения подложек конденсатом при толщинах менее 2 нм.

2. Результаты исследования пленочных образцов 3d-металлов, находящихся в метастабильном нанокристаллическом состоянии (с размером структурных образований менее 3 нм) и с пересыщенным раствором углерода или азота (более 20 ат.% при предельной растворимости в равновесных условиях не более 0,2 ат.%). Достигнутое пересыщение и метастабильность является стабильным при обычных условиях.

3. Установленные корреляции для данных материалов: свойства – размер кристаллитов, свойства – концентрация примесей внедрения (углерод, азот) и примесей замещения (моноокись кремния). Структурные особенности нанокристаллического состояния.

4. Последовательности фазовых превращений в пленках пересыщенных твердых растворов 3d-металлов в ходе температурной релаксации в зависимости от концентрации углерода. Синтез метастабильных, гомогенных карбидных фаз железа, кобальта и никеля ε -Fe_xC ($x = 2 - 8$), θ -Fe₃C, χ -Fe₅C₂, χ -Fe₅C₂, ε -Ni₃C, Co₃C и Co₂C; параметры атомной кристаллической решетки, а также основные электрические, магнитные характеристики, параметры эффекта Мессбауэра, ядерного магнитного резонанса и СВЧ-свойств.

5. Особенности физических свойств в синтезированных, метастабильных нитридных фазах типа ε -Fe₃N, ε -Fe₄N, ε -Ni₃N, ε -Ni₄N, ζ -Fe₂N; условия реализации фазового перехода ε -Ni₃N \rightarrow ε -Ni₄N. Структурные и магнитные параметры гомогенных метастабильных нитридных фаз железа и никеля.

6. Особенности электронной структуры и физических свойств 3d-металлов и их сплавов (FeNi), легированных малым количеством диэлектрика (менее 2 – 3 об.% SiO), которые заключаются в увеличении намагниченности насыщения, магнитооптических и магниторезистивных параметров; уменьшении механических напряжений, удельного электросопротивления, ширины линии ферромагнитного резонанса и величины коэрцитивной силы.

7. Установленную последовательность фазовых превращений в системе металл – моноокись кремния при изменении концентрации диэлектрика от 0 до 100 об.% в виде: легированные ферромагнетики \rightarrow разбавленные \rightarrow

однодоменные (кластерная структура) → суперпарамагнитное состояние → парамагнетик → диэлектрик. Особенности магнитных, магнитооптических, электрических и оптических свойств каждой фазы с границей перколяции, равной 47 об.%. SiO.

8. Эффекты нанокристаллического состояния в пленках 3d-металлов в виде: взрывной перекристаллизации наноструктуры; множественного двойникования; образования фрактальной структуры, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе нанокристаллический ферромагнетик – моноокись кремния (SiO).

Личный вклад автора. В представленной работе технологическая часть, включая разработку процесса, схемное решение оборудования и его изготовление, получение образцов, их паспортизация и термическая обработка, выполнена лично автором. В дальнейшем роль автора заключалась в постановке проблемы и задачи на исследование, в измерениях большей части магнитных и электрических свойств, в обсуждении с соавторами результатов эксперимента и в написании статей в журналах и работ для опубликования в материалах конференций. В экспериментальной части роль автора также заключалась в постановке заданий на другие измерения, используемые в диссертации. При этом мессбауэровские исследования образцов Fe(C), Fe(N) были выполнены д.ф.-м.н. Баюковым О.А., анализ образцов методом ядерного магнитного резонанса – к.ф.-м.н. Мальцевым В.К. Большая часть результатов по магнитным свойствам получена с участием с.н.с. Мягкова В.Г., к.ф.-м.н. Балаева А.Д., к.ф.-м.н. Польского А.И. Ряд теоретических моделей были предложены д.ф.-м.н. Ерухимовым М.Ш., к.ф.-м.н. Столяром С.В. Рентгеноструктурные, рентгенофлуоресцентные и электрономикроскопические исследования проведены к.ф.-м.н. Бондаренко Г.В., к.ф.-м.н. Квеглис Л.И., к.ф.-м.н. Жарковым С.М. и Бондаренко Г.Н., рентгеновские фотоэлектронные и Оже-спектры – сотрудником Института полупроводников Кеслером В.Г.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертации, докладывались на Международных коллоквиумах «Magnetic Films and Surfaces» (Регенсбург, 1975; Дюссельдорф, 1994); на международных конференциях «Internosional Symp. on Magnetism» (Warsaw, 1994; Москва, 1999); на международной конференции «Magn.multilayers and low dimenns.magn.» (Ekaterinburg, Russia, 1994); на международной конференции NANO-2 (Herald of Russian Acad. Tech. Sci. 1994); на Всесоюзных конференциях по физике магнитных явлений (Донецк, 1977; Харьков, 1979; Пермь, 1981); на Всероссийских конференциях – школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва – МГУ в 1994, 1996, 1998, 2000 и 2002 годах); на Втором всероссийском семинаре «Моделирование неравновесных систем-99» (Красноярск, 1999); на Первом междисциплинарном семинаре “Фракталы и прикладная синергетика” (Москва – РФФИ, 1999); на XVI Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 1996); на Республиканских конференциях «Автоматизация и механизация процессов производства и управления» (Каунас – КПИ, 1979, 1980); на Всесоюзной школе-семинаре «Новые магнитные материалы для

микроэлектроники» (Орджоникидзе, 1976); на Региональных конференциях с международным участием «Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры» (Красноярск, 1996, 1999 гг.); на Зональных семинарах по физике магнитных пленок (Иркутск, 1975, 1980, 1982); на Краевых конференциях НТО им. А.С. Попова (Красноярск, 1975, 1978, 1981, 1982); на 2-м Краевом совещании-семинаре «по Аморфному магнетизму» (Красноярск, 1980); на Международной научно-практической конференции САКС (Красноярск, 2001); на международной конференции «International Baikal scientific conference (*Magnetic materials*)» (Иркутск, 2001); на международном научном семинаре «Инновационные технологии –2001» (Красноярск, 2001).

Эксперименты по теме исследования частично были выполнены при финансовой поддержке Программы «П.Т.409 Плазменные, ионные и электронные комплексные упрочняющие технологии (ЭЛЕКТРОФИЗИКА 1998-2000)»; Федеральной целевой программы «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 годы»; Гранта РФФИ № 99-03-32184; Грантов «Университеты России», КГУ, «УРЛ-2000 и УРЛ-2001» и Гранта Краевого фонда науки № 10 F 089 С.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 29 работах, опубликованных в центральных российских журналах (ФТТ, ФММ, ЖТФ, Письма в ЖЭТФ, ДАН, ПОВЕРХНОСТЬ, Известия РАН); в материалах международных и российских конференций – 50 работ; в препринте ИФ СО РАН; технические разработки оформлены в виде 4 авторских свидетельств на изобретения и 6-ти отчетов по конструкторско-исследовательским разработкам с предприятиями Мин. обороны СССР (темы 8104, 8301 и 8308); выпущено учебное пособие для студентов технических ВУЗов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, восьми разделов с выводами, заключения, списка использованных источников из 299 наименований. Работа содержит 391 страницу, 151 рисунок и 26 таблиц.

Автор выражает искреннюю признательность д.ф.-м.н. Исхакову Р.С., научному консультанту, за помощь в постановке проблемы, за обсуждение результатов исследований и к.ф.-м.н. Фролову Г.И., соавтору большинства статей. Автор благодарен за большую помощь при постановке и проведении исследований коллегам из институтов: Институт физики, Институт химии, Институт полупроводников, Сибирский международный центр синхротронного излучения при Институте ядерной физики СО РАН, из университетов: МГУ, КГТУ, СибГАУ, а также всем сотрудникам лаборатории ФМП.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность проблемы исследования нанокomпозиционных (наноструктурных) материалов, находящихся в пленочном состоянии, устанавливается цель и содержание поставленных задач, приводится краткое описание методов исследования, научной новизны и

практической значимости работы, положений, выносимых на защиту. Представлена степень апробации, количество публикаций и структура диссертации.

Первый раздел представляет собой обзор литературных источников, посвященный современным представлениям о специфическом состоянии твердого тела, которое в литературе, в зависимости от типа nanoобразований, называется нанокристаллическим, нанофазным либо более обобщенным названием – наноструктурным или нанокompозитным. В разделе приведены наиболее устоявшиеся классификации наноструктурных материалов Сиигела (Richard W. Siegel) и Глейтера (Gleiter H.). Однако в них наряду с некоторыми смысловыми различиями отсутствуют сведения о методах изготовления подобных материалов. В данной работе предлагается классификационная схема, в которой, на наш взгляд, учтены отмеченные недостатки, и главное, устраняется некоторая терминологическая неопределенность. По сути, все перечисленные материалы являются нанокompозиционными, т.е. представляют собой композиции: нанокристаллическое ядро – матрица, в качестве последней могут выступать различные среды, в том числе воздух и интерфейсы. Общим свойством для них является *размер*, укладываемый в нанометровый масштаб.

Наиболее пристальное внимание физиков-материаловедов в последние годы привлекают материалы со структурой, в которой средний размер структурных блоков не превышает 10 нм. Свойства таких образцов определяются как свойствами самих nanoобразований, которые проявляют сильную размерную зависимость, так и эффектами взаимодействия между ними. Напрямую с размером nanoобразований связано другое общее свойство – *энергонасыщенность*. Высокая загруженность энергией определяет следующее важное свойство – *метастабильность*. Все это способствует тому, что данные объекты обладают необычными физическими свойствами, в том числе, связанными с возникновением в них новых атомных структур и твердотельных состояний.

Внимание исследователей материалы с нанокристаллической структурой привлекают по многим причинам. Одна из них – это фундаментальные свойства малых частиц и их конгломератов, обусловленные размерным эффектом. Показано, что основной задачей физики малых частиц как раз и является исследование модификаций электронной и кристаллической структуры, физических свойств, связанных с уменьшением геометрических размеров структурных образований вещества (*научный аспект*). В число исследуемых эффектов входит: размерное квантование электронных уровней, поверхностные силы, особенности электростатики малых металлических частиц, фазовые превращения, флуктуации в них и т.д. Другая важная задача – это исследование нанокompозиционных материалов с целью их практического использования (*прикладной аспект*), причем последний удобнее рассмотреть как в техническом, так и технологическом плане. Изучение разнообразных свойств и явлений в этой группе материалов способствовало выделению их в новый научный раздел – «*нанofизику*». Развитие этой области физики напрямую связано не только с разработкой новых технологий получения таких

материалов, но главное – с установлением корреляций между структурными и физическими свойствами.

В разделе подробно описаны характерные физические особенности, сопутствующие нанокристаллическому состоянию в разных типах энергонапряженных материалов (изолированные наночастицы, микрокластеры, фрактальные образования, компактированные материалы и т.д.). Наибольший интерес из компактированных материалов представляют образцы, полученные в виде пленок по нескольким причинам. Исследование пленочных образцов дают возможность, во-первых, наблюдать новые специфические эффекты, не имеющиеся в другом компактном состоянии; во-вторых, расширить круг используемых методик для исследования. И, наконец, использование новых материалов в современных технологиях (микроминиатюризация, создание устройств нанометровых размеров) предполагает их получение в пленочном состоянии.

В обзоре сделан анализ материалов нового класса с гранулированной морфологией типа: ферромагнетик-диэлектрик. В качестве ферромагнитной составляющей рассматривались 3d-металлы и их сплавы, а в качестве диэлектрической матрицы – двуокись кремния. Описаны и проанализированы магнитные, электрические, гальваномагнитные, оптические и магнитооптические свойства в зависимости от концентрации разбавителя и размера наногранул.

Во втором разделе рассмотрены технологические аспекты получения нанокристаллических образцов для исследования. Дело в том, что развитие физики нанокристаллического состояния напрямую связано с разработкой принципиально новых технологий их получения. Одно из направлений создания пленочных материалов с ультрадисперсной структурой методами вакуумной технологии было рассмотрено Палатником с соавторами в работе, опубликованной в ДАН в 1980 году. Авторы этой работы показали, что при сверхскоростных методах испарения, незначительно меняя технологические условия, можно получать пленочные конденсаты с варьируемым размером кристаллического зерна.

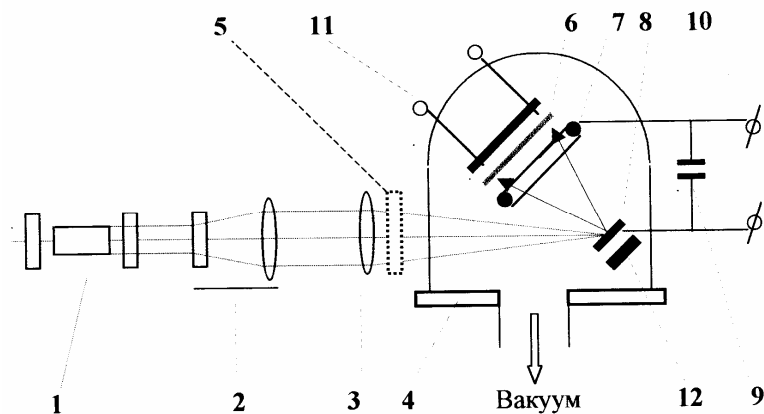
При высокоскоростных методах испарения, неупорядоченное поступление на подложку большой массы конденсирующихся частиц обуславливает высокий уровень избыточной внутренней энергии конденсата. Это создает мощную движущую силу для фазовых и внутрифазовых превращений в вакуумных конденсатах, как правило, находящихся в метастабильном состоянии. Для стабилизации такого состояния необходим быстрый отвод тепла от конденсата. Эту задачу можно решать либо путем резкого охлаждения подложки, либо применяя метод импульсного напыления с большими промежутками между импульсами (скважность). Так как массы поступающей малой порции материала и подложки не соизмеримы, то подложка в этом случае будет являться прекрасным холодильником.

Идея высокоскоростной вакуумной конденсации была реализована нами в методе импульсно-плазменного распыления (ИПР) с лазерным поджигом. Схема импульсно-плазменного распыления показана на рис.1, В этом методе лазерное излучение (1) используется для получения первичной порции пара

распыляемого металла, в которой зажигается плазма аномального тлеющего разряда между водоохлаждаемым анодом (7) и распыляемой мишенью (8) за счет энергии конденсаторной батареи (9) необходимой емкости. В этом случае каждый испаренный атом ионизируется в плазме разряда, т.е. генерирует один электрон и один атом.

Положительные ионы испаряющегося металла возвращаются вновь к мишени, ускоряясь электрическим полем, и бомбардируют мишень, выбивая новые атомы. То есть, особенностью плазмы является самоподдерживающийся характер жизни. Процесс распыления продолжается в течение времени, превышающего длительность импульса лазера примерно на 4 порядка. Так при длительности лазерного импульса $\tau_u = 10^{-8}$ с, время жизни плазмы составляет примерно $\sim 10^{-4}$ с, а область взаимодействия ионов с мишенью по сравнению с пятном сфокусированного излучения увеличивается на несколько порядков. Часть выбитых из мишени атомов в нейтральном состоянии достигает подложки, образуя пленку. При этом средняя скорость напыления при сохранении порядка величины импульсной скорости, характерного для чисто лазерного напыления ($\sim 10^5$ нм/с), возрастает более чем в 10000 раз.

Схема импульсно-плазменной установки с лазерным поджигом



1 – технологический твердотельный лазер марки ЛТИ-207; 2 – телескоп; 3 – фокусирующая линза; 4 – вакуумная установка; 5 – система сканирования; 6 – пленка на подложке; 7 – анод; 8 – мишень; 9 – схема электрического питания (конденсатор, 200 μ F); 10 – схема электрического питания (выпрямительное устройство); 11 – нагреватель подложек; 12 – постоянный магнит.

Рис.1.

Высокая импульсная скорость распыления металлов и достигнутая при этом скорость охлаждения конденсатов ($\sim 10^7$ К/с) явились необходимым условием максимального диспергирования кристаллической структуры.

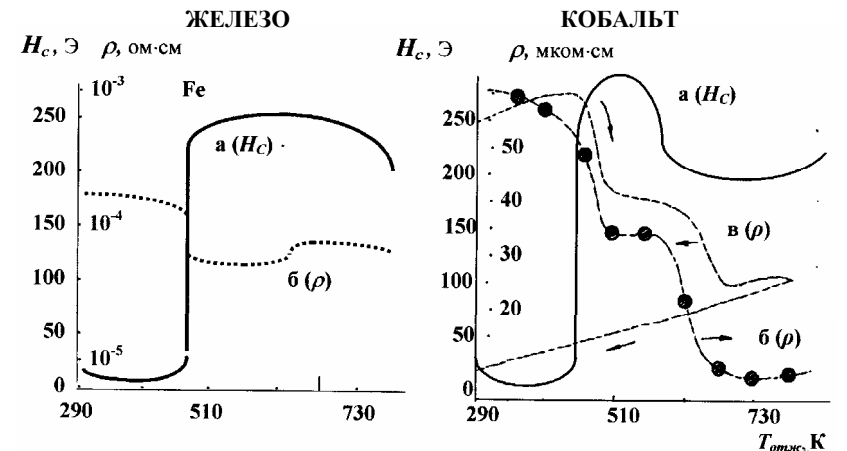
В разделе приведены оптимальные параметры процесса распыления, параметры лазерного излучения и плазмы разряда и их влияние на свойства образцов. Приведены краткие описания используемых экспериментальных методик для исследования химического состава, структуры кристаллической решетки, фазового состава и физических свойств объектов. Наиболее информативными из них оказались: рентгеновская, фотоэлектронная и Оже-спектроскопии; эффект Мессбауэра, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронно-микроскопический анализ, высокочастотные, магнитные и электрические измерения.

В третьем разделе проведено комплексное изучение образцов 3d-металлов (Co, Fe и Ni) в исходном (свежеприготовленном) состоянии, полученных методом импульсно-плазменного распыления. Образцы показывают необычные свойства. На рис.2 показаны зависимости структурночувствительных параметров (коэрцитивной силы – H_C и удельного электросопротивления – ρ) для пленок железа и кобальта от температуры отжига – $T_{отж}$. В этих зависимостях обращает на себя внимание три момента.

- Прежде всего, это метастабильный характер исследуемых образцов, когда при сравнительно небольших значениях температуры отжига или нагрева необратимо и скачкообразно (для Fe – $T_{отж} \sim 470$ К, для Co ~ 430 К) меняются измеряемые параметры.

- При этом как магнитные, так и электрические свойства модифицируются при фиксированных значениях температур. Этот факт примечателен тем, что позволил сделать теплофизические оценки процессов (превращений).

- Особенностью является также аномально низкие значения коэрцитивной силы и более высокие (примерно на два порядка) значения удельного электросопротивления в исходных пленках по сравнению с равновесным состоянием (после отжига).



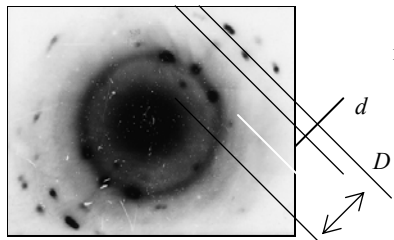
Зависимости коэрцитивной силы – H_C и удельного электросопротивления – ρ для пленок железа и кобальта в зависимости от температуры отжига и нагрева – кривая в (ρ) для пленок кобальта

Рис. 2

Отмеченные особенности являются следствием нанокристаллического состояния в образцах, комплексное изучение которого проводилось с использованием спектральных методик. Некоторые результаты измерений (конкретно для пленок Fe) показаны на рис.3, 4, 5 и 6. Так из электронограммы (рис.3) следует, что вновь образуемые фазы имеют структуру, генетически связанную с исходной наноструктурой. Размер кристаллитов нам удалось вычислить из анализа выражения для ширины рентгеновского дифракционного пика (рис.4):

$$\Delta 2\theta \text{ (рад)} = \lambda / (d \cdot \cos \theta_o),$$

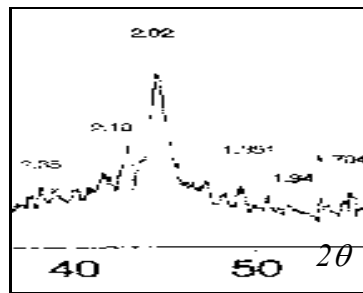
где $\Delta 2\theta$ - ширина дифракционного пика (рад); λ – длина волны рентгеновского излучения (Å); θ_o – дифракционный угол (градусы); d – размер кристаллитов (Å). При $\Delta 2\theta$, равной 6° для пленок Fe ($\lambda = 1,7482 \text{ \AA}$, $\theta_o = 45^\circ$), размер кристаллитов составляет величину 20 – 25 Å, что совпадает с данными, полученными из измерений электронной микроскопией высокого разрешения.



Рентгеновский спектр с нанокристаллической пленки Fe

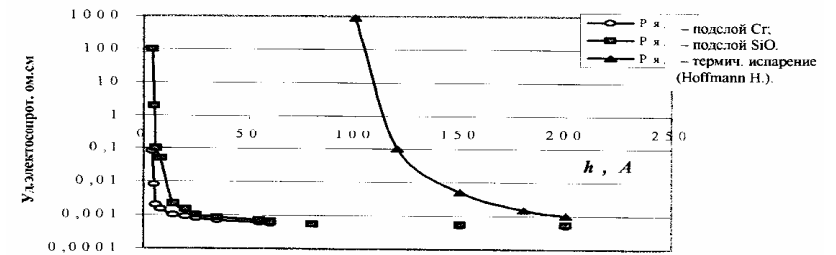
Рис. 4

Электронограмма с пленки Fe после отжига в 430 К; начальные рефлексы новой фазы
Рис.3.



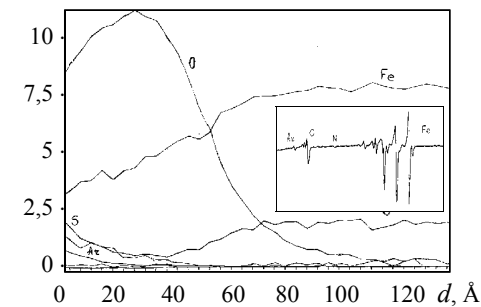
Из рис.5, на котором представлена толщинная зависимость электросопротивления, видно, что пленки становятся сплошными уже в начальной стадии конденсации (при $d < 20 \text{ \AA}$). Можно отметить, что эта величина совпадает с ранее установленным размером нанокристаллитов. Здесь же для сравнения приведена кривая зависимости электросопротивления от

толщины пленки Fe, полученной стандартной вакуумной методикой термического испарения. При этой технологии сплошность наступает при толщине пленок не менее 200 Å.



Зависимость электросопротивления от толщины пленки Fe, полученной в процессе конденсации. Здесь же приведена подобная зависимость для пленки, полученной термическим испарением И, наконец, из рис.6, на котором представлен Оже-спектр с пленки железа (вставка в рисунок) и данные по химсоставу пленки по мере ее травления ионами аргона, видно, что основной примесью составляющей является углерод. Концентрация элементов в пленках железа, полученной в вакууме $P = 10^{-6}$ мм рт. ст., рассчитанная с учетом коэффициента элементной чувствительности, с исходной поверхности и после протравливания ионами Ag на глубину 15 нм приведена в таблице 1. Эти измерения показали, что содержание С превышает предельные концентрации равновесных растворов в десятки раз, а сам углерод находится в двух состояниях (связанном и в свободном). Это видно из данных, полученных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (рис.7).

Отн.ед.



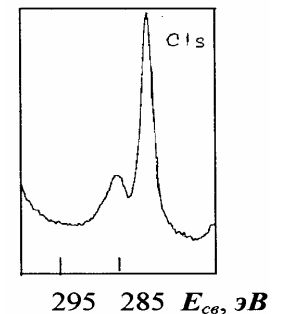
Рентгеновские фотоэлектронные пики C 1s с поверхности пленок Fe

Рис.7

Оже-спектры распределения элементов в глубину образцов:

Рис.6.

Отн.ед.



295 285 $E_{св}, эВ$

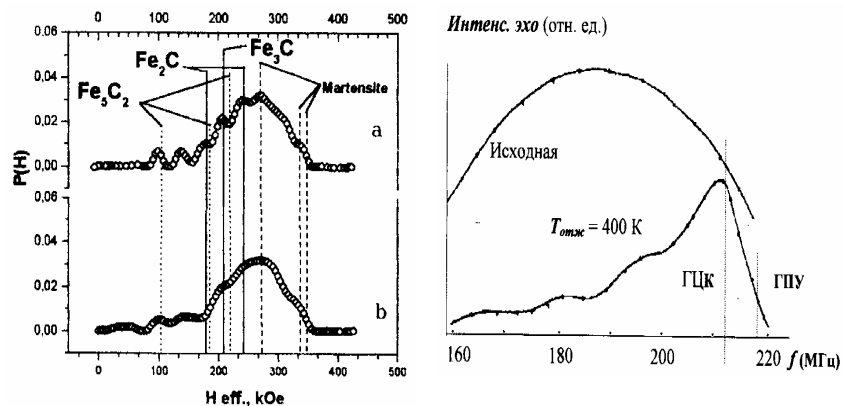
Таблица 1

Элементы	S	Ag	C	N	O	Fe
После Ag ⁺	0,007	0,23	0,008	0,012	0,748

Аналогичные результаты получены также для пленок кобальта. Анализируя приведенные данные (рис.2-7) и данные таблицы 1, можно предположить, что при использовании сверхвысоких скоростей конденсации пленок, число возникающих зародышей так велико, что радиус критического зародыша совпадает с радиусом коалесценции, и за счет этого реализуется ультрадисперсная кристаллическая структура. Таким образом, спецификой пленок переходных металлов, полученных методом ИПР, является:

- 1) мелкокристаллическая (нанокристаллическая) структура для пленок кобальта и железа (размер кристаллитов от 2,5 до 3 нм);
- 2) сплошность, начиная с толщин примерно 1,5 – 2,5 нм;
- 3) высокое содержание в пленках углерода как в связанном, так и свободном состоянии, причем большая часть С обладает повышенной энергией связи. Высокая реактивная способность паро-плазменного сгустка способствует захвату растущей пленкой большого количества углерода из остаточной атмосферы вакуумной камеры (согласно химическому анализу более 20 ат.% для Fe и более 30 ат.% для Co).

Нанокристаллическое состояние определяет специфику магнитных полей на ядрах атомов Fe и Co. На рис8 представлены функции распределения интенсивностей эффекта Мессбауэра от величины эффективного сверхтонкого поля, как с поверхностного слоя пленки, так и с глубины, начиная с 15 нм. Эти спектры можно интерпретировать как суперпозицию преобладающей нанокристаллической компоненты с магнитно расщепленными широкими пиками и маленького секстета с узкими линиями и величиной $H_{эфф} = 330$ кЭ. Основная компонента пленки в обоих представленных спектрах имеет среднюю величину сверхтонкого поля $H_{эфф} = 267$ кЭ. Такая величина поля в сплаве Fe_{100-x}C_x соответствует фазе закаленного мартенсита (аустенита – ГЦК-Fe) и содержанию углерода примерно 25 ат.%.



Функция распределения интенсивности эффекта Мессбауэра от величины $H_{эфф}$ в спектрах, полученных:

- a** – с поверхности пленки;
- b** – со всего образца

Спектры ядерного магнитного резонанса для пленок кобальта, полученных методом ИПР:

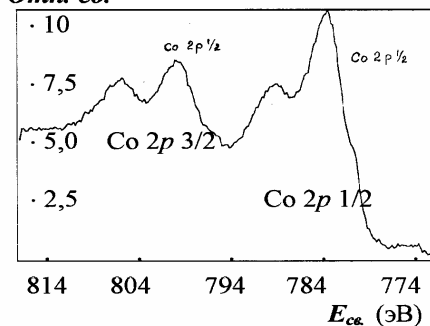
- a** – в исходном состоянии;
- b** – после отжига при $T_{отж} = 400$ К.

Рис.9.

Важной частью современных исследований является проблема магнетизма в метастабильных структурах 3d-металлов, таких как ГЦК-Fe, ГПУ-Fe, т.е. в атомных структурах термодинамически неустойчивых в обычных условиях. Оказалось, что в наших образцах ГЦК-структура имеет ферромагнитный порядок, причем это состояние удерживается собственным активационным барьером, а не внешним воздействием. Этот факт находит свое объяснение в литературе, где появление ферромагнетизма связывается с увеличением параметра решетки за счет внедренного углерода.

Растворимость углерода в переходных равновесных металлах не превышает 1%. Поэтому в работе исследовался характер распределения большого количества внедренных атомов С в матричной решетке. На рис.9 показаны спектры ЯМР в пленках пересыщенного раствора углерода в кобальте. Если предположить, что каждый внедренный атом С уменьшает частоту резонанса на 17,5 МГц ($f\text{-ГЦК} / n$), где $f\text{-ГЦК} = 213$ МГц, а $n = 12$ (число атомов ближнего порядка), то анализируя структуру спектра после отжига при 400 К, можно увидеть, что атомы кобальта в своем окружении могут иметь один, два и даже три атома углерода. В исходном состоянии углерод распределяется хаотически с большим числом его атомов в ближнем окружении нанокристаллического кобальта.

Отн. ед.



Рентгеновские фотоэлектронные пики Co 2p

Рис.10

Нанокристаллическая структура в пленках кобальта (также как и в пленках Fe), предопределяет сложную электронную структуру в валентной зоне (рис.10). Из рисунка видно, что развитая

поверхность нанокристаллитов и присутствие углерода в решетке ведет к расщеплению фотоэлектронных пиков Co 2p.

Таким образом, измерения кристаллической и атомной структуры, химического и фазового состава методами фотоэлектронной эмиссии и γ -резонанса показали, что уже в исходном состоянии пленки Fe пересыщены углеродом, являются метастабильной фазой закаленного аустенита с ГЦК-решеткой, имеют нанокристаллическую структуру. На основе данных, полученных с помощью электронной микроскопии, фотоэлектронной и Оже-спектроскопии, можно заключить, что свежеприготовленные пленки железа содержат углерод не только в виде пересыщенного твердого раствора, но и свободного графита. Форма Оже-пиков углерода в объеме пленок частично соответствует состоянию карбида железа и состоянию свободного углерода на поверхности наночастиц Fe, возможно в виде «шубы». Известно, что металлургические кластеры характеризуются высокой реактивной способностью, поэтому контакт двух кластеров приводит к их объединению и формированию макроструктуры. По-видимому, наночастицы железа в наших пленках избегают процесса коалесценции, благодаря графитовым прослойкам.

В разделе приведены подробные комплексные исследования (подобно образцам Fe) на пленках кобальта и никеля с привлечением дополнительных методик (например, ядерного магнитного резонанса и рентгеновской спектроскопии с синхротронным излучением). Получены данные измерений физических (в том числе магнитных и электрических) свойств метастабильных фаз и представлены в виде таблицы.

Описанная ситуация явилась предпосылкой необычных свойств образцов и серии фазовых и структурных превращений в результате термической релаксации (что является содержанием раздела 4).

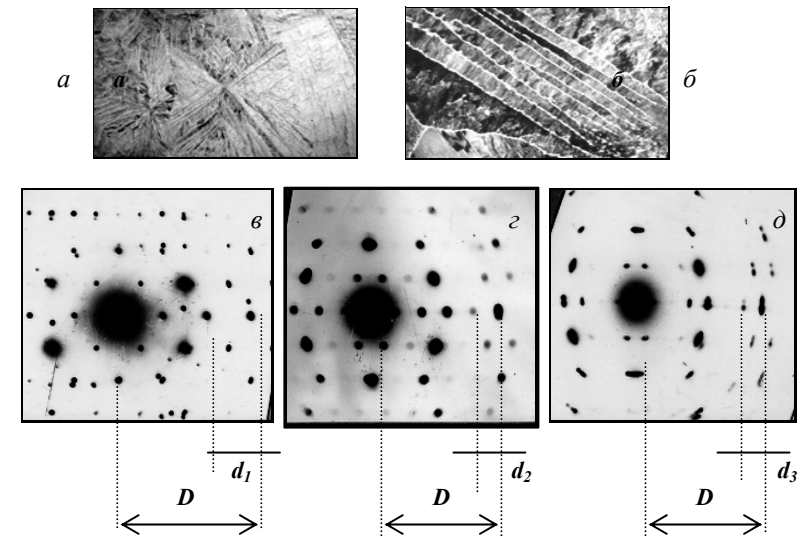
В четвертом разделе описаны эксперименты по влиянию температурных воздействий (нагрева, отжига, облучений световыми импульсами) на свойства метастабильных пленок 3d-металлов с раствором углерода. После температурной обработки в этих материалах проявляются необычные физические свойства, что связано с происходящими в них фазовыми превращениями и возникновением новых твердотельных состояний. Дело в том, что нанокристаллическая структура обуславливает чрезвычайно высокий уровень избыточной внутренней энергии конденсата, который создает движущую силу для фазовых и внутрифазовых превращений в вакуумных конденсатах при воздействии температуры. Изучение модификации наноструктуры, последовательности фазовых превращений, электрических и магнитных свойств пленок Fe, Co, Ni и их сплавов, полученных по технологии ИПР, в результате температурной релаксации является целью данной части работы.

В исследуемых образцах наиболее существенно изменяется структура. На рис.11 представлены картины дифракции электронов и фрагменты микрофотографий с пленок железа, полученные после перекристаллизации. Сам процесс после нагрева выше $T_n \sim 580$ K происходит с большой скоростью и называется «взрывной» кристаллизацией. При этом микроструктура пленок представляет собой либо сеть дендритов, растущих из центров кристаллизации под действием электронного пучка микроскопа (рис.11 *a*), либо связанную между собой и ориентированную когерентно сеть дендритов при

термообработке (рис.11 б). Механизмы образования дендритной структуры предполагают постройку кристаллических образований за счет процессов смещения, вращения уже существующих наночастиц Fe с когерентной подстройкой друг к другу и к существующим цепочкам в квазижидкой зоне. Предположение о наличии жидкой зоны на фронте волны кристаллизации в наших образцах оправдано, так как для нанокристаллических материалов характерно явление *квазиплавления*.

Электроннограммы (рис.11 в, г и д), полученные с отдельных ветвей дендритной структуры, ориентационно совпадают с электроннограммой, полученной от всего дендрита, и имеют весьма сложный вид, при этом отличаясь в зависимости от места экспозиции. Отличие заключается в том, что между двумя характерными рефлексами, расположенными на расстоянии D , укладывается разное число малых рефлексов d_1 , d_2 и d_3 (3, 5 и 7). Само число зависит от концентрации примеси углерода в кристаллографических порах и от степени упорядочения. В целом образцы характеризуются новым состоянием. При отжиге $T_{отж} = 980$ К рефлексы от новой кристаллической фазы исчезают, и образцы содержат только кристаллы α -Fe.

Микрофотографии и электроннограммы закристаллизовавшихся пленок Fe после отжига при температуре $T_{отж} = 580$ К на подложках из MgO:



a – дендритная и b – ячеисто-дендритная микроструктура. Увеличение 30 000 раз. Электроннограммы: v , g , и d с разных участков дендрита; различаются разным числом промежутков d_1 , d_2 и d_3 (3, 5 и 7), укладывающихся на расстоянии D

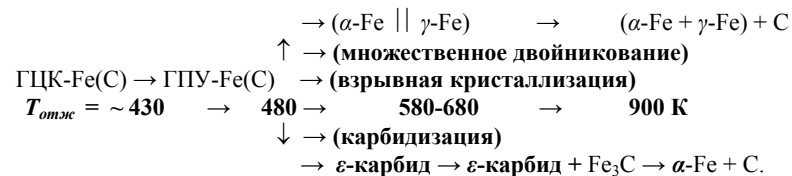
Рис.11.

Для исследования сформированного магнитного состояния, помимо структурных, применялись методики корреляционной магнитометрии (закон приближения к насыщению намагниченности) и измерения низкотемпературного хода намагниченности насыщения и высокотемпературных зависимостей J_s . При этом получены магнитные параметры, характеризующие новое метастабильное состояние, установившееся после отжига в 480 и 680 К и характеризующееся высокой коэрцитивностью. Вычисленные значения полей локальной анизотропии нового состояния втрое превышают аналогичные параметры для исходных пленок. Большая часть раздела посвящена решению вопроса об атомной структуре нанокристаллических зерен в пленках железа после взрывной кристаллизации. Высказывается предположение, что явление взрывной кристаллизации заключается в мартенситных превращениях в пленках, являющихся пересыщенным раствором углерода в матрице железа с гексагональной упаковкой. Результатом таких превращений является возможный синтез карбидных соединений с ГПУ-структурой (ϵ -карбид). Подтверждение о гексагональной плотноупакованной структуре метастабильной фазы в пленках железа получено с помощью рентгеноструктурного анализа на синхротронном источнике.

Обработка результатов рентгеновского анализа дает следующие значения параметров ГПУ-решетки отожженных образцов: $a = 2,63 \text{ \AA}$, $c = 4,46 \text{ \AA}$, $c/a = 1,696$. Объем на атом Fe, рассчитанный из этих параметров, равен $V_{атм} = 13,6 \text{ \AA}^3$. Вычисленный объем на атом железа в данных пленках более чем на 20% превышает $V_{атм}$ в термодинамически равновесном ГПУ-Fe и близок по величине к наблюдаемым значениям в быстрозакаленных метастабильных сплавах Fe-C с ГПУ-решеткой. Установленный объем на атом Fe превышает некоторую теоретически установленную величину объема ячейки Вигнера-Зейтца (равную $11,7 - 12,3 \text{ \AA}^3$), начиная с которого резко возрастает вероятность перехода в высокоспиновое состояние. Поэтому в ГПУ-Fe(C) с установленным атомным объемом на атом Fe $V_{атм} = 13,6 \text{ \AA}^3$ ферромагнитное состояние является закономерным.

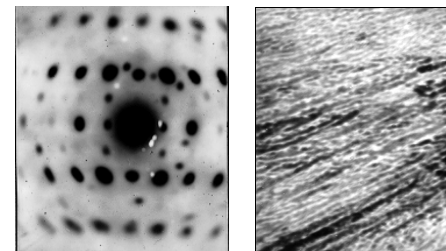
Термическая релаксация исходного ГЦК-Fe(C) (аустенита) приводит к следующим структурным, кристаллическим и фазовым превращениям по представленной схеме. Причем смена фаз происходит следуя правилу Оствальда.

Схема структурных и фазовых превращений
в зависимости от температуры отжига (последовательность 1).



По данным спектра эффекта Мессбауэра (рис.8) в основном объеме пленки содержится примерно 12 ат.% С, что соответствует формульной единице Fe_8C с ГЦК-решеткой. Последующая модернизация при $T = 430$ К связана с упорядочением атомов углерода в решетке ГПУ-Fe с той же стехиометрией. Увеличение температуры более 480 К приводит к целому комплексу структурных и фазовых превращений, при этом скачком меняются как структурозависимые, так и структуронезависимые параметры. Некоторый спад намагниченности насыщения и мессбауэровские измерения свидетельствуют, что в этом диапазоне температур идет интенсивное перераспределение углерода в металлическую решетку с одновременным его упорядочением в форме ϵ -карбидов. Стехиометрия в зависимости от условий приготовления образцов и режимов отжига соответствует примерной формульной единице $\epsilon\text{-Fe}_6\text{C}$. В этом случае содержание углерода установлено по известной из литературы зависимости намагниченности в системе Fe-C от концентрации углерода и равно ~ 22 ат.%. Образование карбидов сопровождается разрушением дендритной структуры. Отжиг при $T_{\text{отж}} = 980$ К и выше приводит к образованию равновесной объемно-центрированной решетки железа α -Fe.

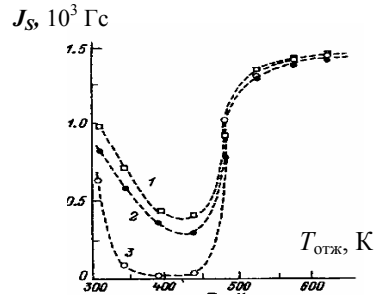
В этом разделе проведены исследования на пленках нанокристаллического кобальта, в составе которых интегрально содержалось более 30 ат.% С. Хотя в определенном смысле фазовые и структурные превращения под действием температуры были схожи с модификациями в пленках Fe(C), однако определяющая роль в фазовых превращениях принадлежит карбидам кобальта.



Электронно-дифракционные картины и микрофотографии с дендритных участков пленок кобальта

Рис.12.

На рис.12 представлены электронограммы и микрофотография с пленки кобальта, подвергнутой температурной обработке при $T_{\text{отж}} = 480$ К. Пленки, показывающие в исходном состоянии дифракцию электронов в виде гало с тремя размытыми кольцами, после термообработки имеют электронограммы, характерные для монокристаллических образцов, то есть произошла мощная перекристаллизация. Представленная на рис.12 электронограмма, является типичной электронограммой, получаемых с дендритов разной конфигурации по всей области пленки. Расшифровка электронограммы свидетельствует о наличии фазы Co_3C с орторомбической решеткой. Определенные параметры кристаллической решетки карбида Co_3C : $\mathbf{a} = 0,45$ нм, $\mathbf{b} = 0,514$ нм, $\mathbf{c} = 0,672$ нм.

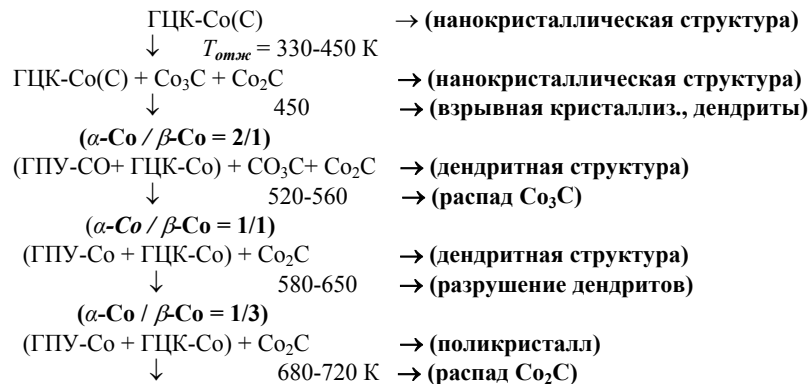


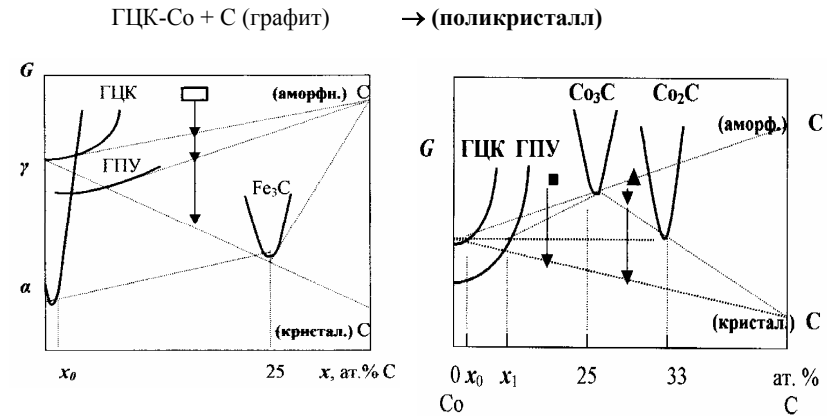
Влияние температуры подложки на намагниченность (J_s) в процессе изготовления пленок Co на подложках:

- 1 – из стекла;
- 2 – из монокристаллов MgO;
- 3 – из слюды

Согласно литературным источникам метастабильная фаза Co_3C не имеет ферромагнитного упорядочения при комнатной температуре. В связи с этим кривые намагниченности насыщения от температуры отжига меняются сложным образом, то есть по мере формирования фазы Co_3C намагниченность уменьшается, например, на подложке из слюды практически до нуля (рис.13). По мере увеличения температуры отжига намагниченность возрастает, что связано с распадом этой фазы на Co_2C и Co. Помимо намагниченности при температуре рекристаллизации при $T_{отж} = 480$ К меняются скачком все магнитные и электрические параметры. Используя температурные зависимости параметров структурных и физических свойств, данные рентгеновского и электронномикроскопического анализов, была построена по аналогии с пленками метастабильного железа схема фазовых превращений кобальта (последовательность 2). Анализируя представленные последовательности фазовых превращений для метастабильного железа и кобальта, отметим, что они отличается от аналогичных последовательностей для массивных материалов, описанных в литературе. Несомненно это является следствием нанокристаллической структуры исследуемых материалов.

Схема последовательности фазовых и структурных превращений сплава – Co + 23 ат.С при термической релаксации (последовательность 2)





Качественные фазовые диаграммы для метастабильных фаз железа (слева) и кобальта (справа) в координатах: энергия Гиббса (G) – концентрация C (x)

Рис.14.

В работе делается вывод, что движущей силой фазовых превращений в пленках Fe и Co является, помимо большой поверхностной энергии кристаллитов, присутствие в пленках аморфного растворенного углерода. На качественных диаграммах фазовых состояний в координатах: энергия Гиббса (G) – концентрация углерода (x) (рис.14) показаны возможные превращения с участием аморфного C в пленках Fe и Co. Важная роль углерода, его количества и фазового состояния на превращения в нанокристаллических образцах переходных металлов явилась предпосылкой исследований, представленных в пятом разделе работы.

Положительным итогом в этой части наших исследований следует считать гомогенность сформированных фаз в системах Co(C), Fe(C) и Ni(C) в ходе температурной релаксации, что позволило измерить свойства и, тем самым, паспортизовать их. Полученные результаты структурных, магнитных и других измерений для полученных фаз в диссертации сведены в итоговую таблицу.

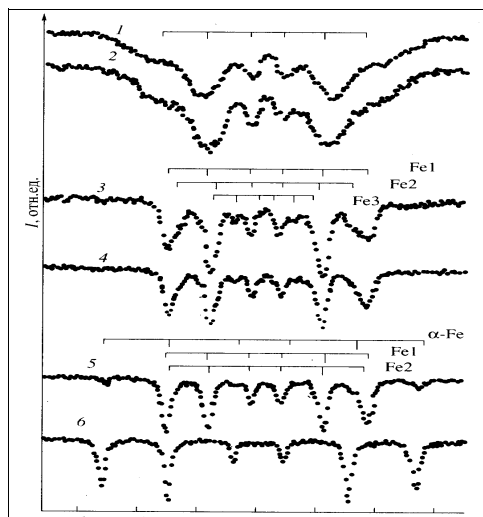
В пятом разделе, проведены эксперименты, устанавливающие зависимость превращений и свойств в нанокристаллических образцах переходных металлов от концентрации углерода в системе. В исходном состоянии пленки этих систем представляют собой пересыщенный твердый раствор углерода в металлических наночастицах, чему способствуют развитая поверхность структурных nanoобразований, их дефектность и связанные с этим высокие реакционная и каталитическая способности. Наиболее важным отличием используемой технологии является способность пленочных конденсатов аккумулировать в себе углерод, количество которого легко управляется путем создания соответствующей атмосферы из углеводородов. В этой части работы концентрация примеси изменялась за счет изменения

парциального давления паров масла в камере, совместным распылением графита и металла или распылением металлов в среде бутана с разным давлением (концентрация С определялась в объемных процентах).

Изучение свойств нанокристаллических материалов с большим содержанием углерода дает дополнительную информацию о пленочных карбидных материалах с нанокристаллической структурой. В связи с этим дальнейшая часть исследований посвящена получению и изучению большого класса сплавов и соединений типа М-С, где М обозначает Fe, Co, Ni и их сплавы, при этом особое внимание обращалось на фазовые и структурные переходы при температурной обработке. Обстоятельство, что углерод частично выделяется в виде графитовой компоненты, позволяет отнести эти материалы к классу нанокompозитных.

Структура и свойства железоуглеродистых сплавов являются предметом многочисленных исследований с давней историей, что определяется их большой практической значимостью. Дальнейшие перспективы их использования связаны с разработкой основ создания «нетрадиционных» структур и их исследования. Такие структуры получают или с помощью диффузионных процессов, сопровождающих формирование необычных однородных и гетерогенных фаз или формированием метастабильных фаз. Используемая в работе технология, позволяющая создавать значительные пересыщения примесями, высокие скорости конденсации и переохлаждения, дает возможность не только получать, но и стабилизировать метастабильные фазы переходных металлов.

В зависимости от способа внесения и от концентрации С порядок и последовательность образования метастабильных карбидных фаз и фаз высокого давления был различным и отличался от классического. Также оказалось возможным широко менять фазовый состав в системе 3d-металл – углерод, изменяя температурные условия приготовления образцов и их отжига. Возможные фазовые превращения в зависимости от перечисленных условий удалось проследить на примере пленок системы Fe-C, анализируя спектры эффекта Мессбауэра для пленок, содержащих углерод – 30 (рис.15) и 42 ат.%(рис.16).

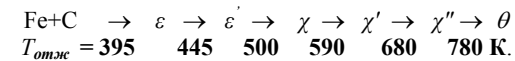


Мессбауэровские спектры пленки системы Fe-C с объемным содержанием углерода – 30 ат. %:

- 1 – исходная
- после отжига:
- 2 – 430;
- 3 – 480;
- 4 – 580;
- 5 – 700;
- 6 – 880 К

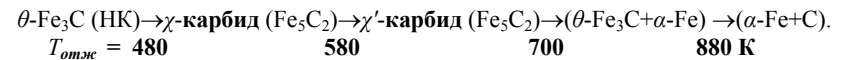
Рис.15.

При нагреве массивного железа в потоке углеродных соединений последовательность фазовых превращений, согласно многочисленным сообщениям в литературе следующая (последовательность 3):

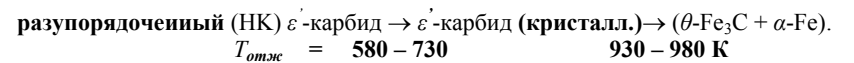


Здесь фаза ε -карбида имеет ГПУ-решетку, ε' -фаза является переходной от гексагональной к моноклинной структуре, а χ -карбид имеет моноклинную решетку. Фазы χ' и χ'' являются переходными от моноклинной к орторомбической структуре, присущей θ -карбиду (цементиту). Похожая последовательность с некоторыми отличиями, определяемыми нанокристаллической структурой, наблюдалась нами в пленках с содержанием углерода не более 25 ат.% (см. последовательность 1).

С увеличением содержания С в случае совместного распыления железа с графитом (~ 30 ат.% С) пленки конденсировались сразу в виде нанокристаллического (НК) дефектного цементита, который в процессе отжига (до 980 К) модифицировался по следующей схеме (последовательность 4):



Как видно в этой схеме порядок превращений по сравнению с классическим изменился на противоположный. Вместо классического перехода $\chi \rightarrow \theta$ (последовательность 3) наблюдался переход $\theta \rightarrow \chi$. Для пленок, полученных в среде бутана, последовательность превращений изменилась по сравнению с предыдущей, причем указанный в схеме ε' -карбид в свежеприготовленных образцах является модифицированным и находился в нанокристаллическом состоянии (последовательность 5):



Мессбауэровские спектры с пленки, полученной распылением железа, допированного Fe^{57} , в среде бутана (группа – $\text{СН}\dots$) с парциальным давлением $P_{\text{СН}} = 1 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. ($C_{\text{С}} \sim 42$ ат.%) в зависимости от $T_{отж}$.



Исх.	Поз	Пар.	Исх.	730	980 К
580		δ	0,16	0,26	0,00
	Fe1	$H_{2\phi\phi}$	230,9	217,5	330,8
730		S	0,395	0,484	0,456
		δ	0,19	0,21	0,19
930	Fe2	$H_{2\phi\phi}$	190,1	180,6	207,7
		S	0,265	0,287	0,500
980 К		δ	0,17	0,24	
	Fe3	$H_{2\phi\phi}$	159,5	166,7	
		S	0,231	0,10	
		δ	0,01	0,04	-0,01
	Fe4	$H_{2\phi\phi}$	106,7	95,7	
		S	0,109	0,111	0,044
			ε	χ	$\alpha\text{-Fe}$ θ

Рис.16.

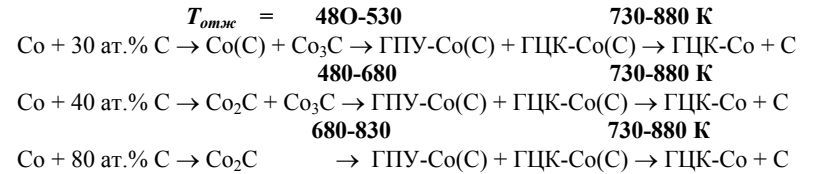
Приведенный выше порядок фазовых превращений (последовательность 5) имеет существенные отличия в стартовых характеристиках (в исходном состоянии) от переходов, как в массивном железе при легировании углеродом (последовательность 3), так и от превращений под действием температуры в пленках, полученных в высоком вакууме (последовательность 1) и в пленках, полученных совместным распылением железа и графита (последовательность 4). Тем не менее, исследуемые образцы при переходе из метастабильного состояния в равновесное проходят в основном схожие стадии превращений. Объяснения строятся с привлечением качественных фазовых диаграмм, осями которых являются концентрация примеси и энергия Гиббса.

Двойная диаграмма Co-C известна не так хорошо как диаграмма Fe-C, так как метастабильные эвтектические смеси $\gamma\text{-Co}$ и Co_3C имеют место лишь при более значительном переохлаждении, чем в случае с системой Fe-C. Тем не менее, получение и исследование метастабильных фаз в равновесии в системе Co-C в наших технологических условиях стало возможным, благодаря сверхвысоким скоростям конденсации и достигнутых степеням переохлаждения конденсата. Кроме того, имеется мало информации о другой метастабильной фазе Co_2C , которая в сущности является фазой высокого давления. В связи с технологическими трудностями изготовления карбидов кобальта в литературе существует мало сведений об их магнитных и других свойствах, и, которая, чаще всего, является противоречивой. В связи с этим изучение карбидных соединений Co является актуальной задачей.

В данной части работы, помимо традиционных методик, исследования проводились с привлечением ядерного магнитного резонанса. Порядок превращений метастабильных карбидных фаз кобальта и эвтектических смесей оформлен в виде схемы (последовательность б).

Схема фазовых превращений в пленках, полученных совместным распылением Co и графита (последовательность б).

(Система Co + (исходное состояние (кристаллич. фазы) (кристаллич. графит, ат.%) нанокристал.) эвтектика)



В зависимости от состава пленки Co-C в исходном положении имеют различный фазовый состав, в основном состоящий из смеси метастабильных карбидов. В дальнейшем уже при первичном отжиге (для разных составов температура превращений меняется от 480 до 830 К) система переходит в смесь пересыщенных растворов углерода в кобальте с разной кристаллографической сингонией. Соотношение гексагональной фазы к кубической меняется в сторону увеличения при увеличении содержания углерода. Поскольку гексагональная фаза из-за высокой кристаллографической анизотропии обладает повышенной коэрцитивностью, то, меняя объемный вес углерода в системе, можно изменять соотношения высоко- и низкокоэрцитивной фаз (рис.17).

Отжиг при температуре от 730 до 880 К переводит систему в эвтектическую, равновесную смесь кубического кобальта и графита.

Кроме выше перечисленных фазовых превращений в разделе приведены структурные, электрические и магнитные свойства образованных метастабильных фаз карбидов железа и кобальта, которые в виде итоговой таблицы представлены в диссертации.



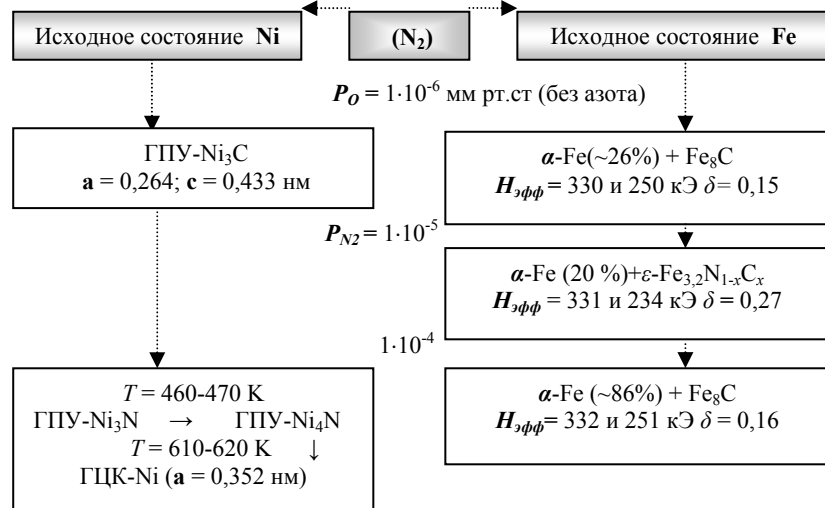
Рис. 17

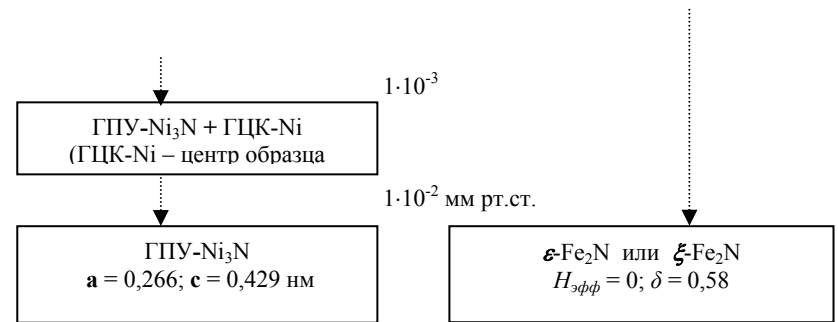
Шестой раздел посвящен изучению нанокристаллических пленок железо-азотистых и никель-азотистых соединений. Соединения 3d-металл-азот представляют интерес в плане поиска новых магнитопленочных материалов. В таких соединениях чаще всего улучшаются магнитные, механические, устойчивость к коррозии и другие характеристики. В настоящее время проводятся исследования в основном на порошках, которые после их осаждения на подложку помещают в атмосферу азотистых соединений, при этом химическая активность этих материалов сильно зависит от размеров кристаллитов. В результате получают сложные композитные образования с интересными физическими свойствами. Однако в практическом плане более интересны непрерывные конденсированные среды с высокими реактивными и каталитическими способностями.

Используя технологические возможности, были изготовлены в среде газообразного азота несколько серий нитридных метастабильных соединений. Исследованы свойства и сопутствующие явления при термических воздействиях на образцы железа и никеля. Исследовалось влияние структуры (размера частиц) на последовательность и форму структурных и фазовых превращений. Порядок фазовых превращений для Fe и Ni в зависимости от парциального давления азота (P_{N_2}) представлен в виде схемы (последовательности 7 и 8).

В схеме приводятся некоторые параметры мессбауэровских измерений для пленок системы железо-азот и параметры кристаллической решетки, а также наблюдающиеся фазовые превращения в зависимости от температуры для пленок никель-азот, полученных в вакууме $P_{N_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

Порядок превращений в пленках Fe(N₂) и Ni(N₂), полученных с разным парциальным давлением азота – последовательности 7 и 8





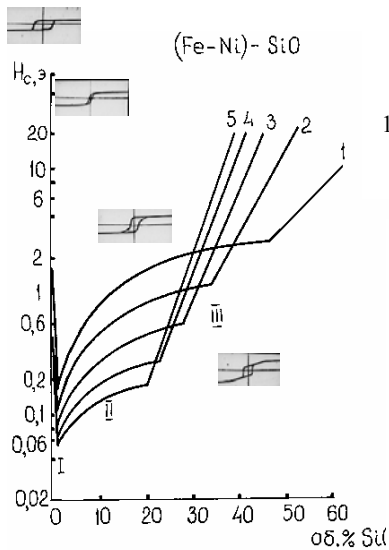
В седьмом разделе исследовались нанокomпозитные пленки системы переходной 3d-металл – диэлектрик. Согласно литературным источникам, разбавление металлов моноокисью кремния (SiO) дает весьма неожиданные результаты, при этом примесь в виде атомов кремния, ассоциированного с кислородом, может существовать в виде примеси замещения в металлических наночастицах.

Свойства, структура во многом определяются концентрацией диэлектрика. В зависимости от содержания SiO образцы имеют статус *легированных* (до 2 – 3 об.%), *разбавленных* (от 3 до 25 об.%) или *гранулированных* (от 25 до 50–60 об.%). В первых двух группах диэлектрик рассматривается как источник примесных состояний в зонной структуре металла – с одной стороны, и как центры зародышеобразования при конденсации вещества – с другой. В первом случае введение диэлектрической примеси ведет к модификации зонных спектров и как следствие к изменению фундаментальных свойств. Во втором – способствует образованию нанокристаллической структуры. В гранулированных пленках 3d-металлов особенности свойств определяются как размерами нанокристаллитов, так и эффектами взаимодействия между ними. Поэтому, наногранулированные пленочные материалы представляют интерес для решения многих фундаментальных задач магнетизма: в частности, в установлении корреляции размер наночастицы – магнитные свойства.

Микрофотографии кристаллической структуры в пленках $\text{Fe}_{1-x}(\text{SiO})_x$ с разными значениями x :



а — $x = 0$; б — $0,02$ и в — $0,12$
 Рис.18



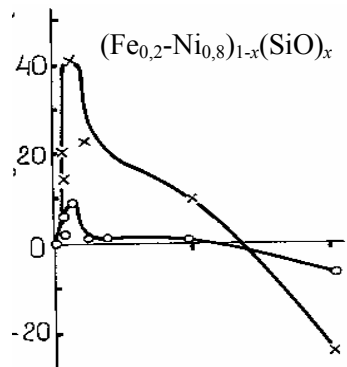
Зависимость коэрцитивной силы в пленках (Fe-Ni)-SiO от объемного содержания монооксида кремния для разных толщин: 1 — 100; 2 — 200; 3 — 300; 4 — 400; 5 — 500 нм

Рис.19.

Дисперсность кристаллической структуры растет с увеличением содержания примеси. На рис.18 представлены микрофотографии кристаллической структуры в пленках $Fe_{1-x}(SiO)_x$ с разными значениями x , из которых видно, что уже малые добавки SiO (~ 2 об.%) сильно изменяют вид кристаллической структуры. Она становится мелкодисперсной (размер зерен более чем в 10 раз становится меньше кристаллитов

Размер кристаллитов и принадлежность к статусу легированных, разбавленных или гранулированных ферромагнетиков определяет магнитные и магнитооптические эффекты, наблюдаемые в образцах. При легировании основными из них являются: увеличение намагниченности насыщения $\Delta I/J_s$, магниторезистивного эффекта $\Delta \rho/\rho$ и величины магнитооптического вращения плоскости поляризации $\Delta 2F/2F_s$, а также уменьшение величины макронапряжений σ_s , удельного электросопротивления ρ и коэрцитивной силы H_c . На рис.19 и рис.20 в качестве примеров приведены некоторые магнитные и магнитооптические параметры в зависимости от объемного содержания SiO.

$\Delta I/J_s \cdot 100 \%$, $\Delta 2F/2F_s \cdot 100 \%$



Зависимости относительного изменения намагниченности насыщения (J_s) и эффекта Фарадея ($2F$) в пленках пермаллоя состава 80%Ni-20%Fe от объемного содержания SiO:

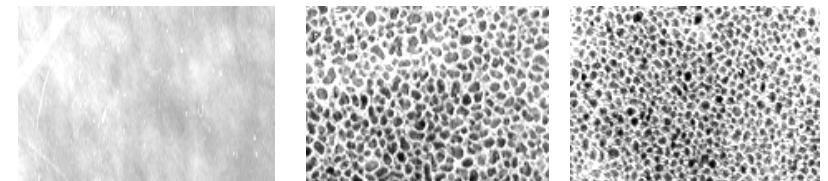
(o) — намагниченность насыщения;
 (x) — эффект Фарадея

Эксперименты показали, что диапазон составов пермаллоевых сплавов, где относительные изменения намагниченности и фарадеевского вращения имеют положительные значения, а также увеличение температуры Кюри T_C , приходится как раз на область, где пермаллой обладает свойствами сильного ферромагнетика, то есть на уровне Ферми находятся d-электроны только с поляризацией спинов против намагниченности \downarrow . В порядке обсуждения эффектов увеличения J_S и T_C был проведен модельный расчет концентрационных зависимостей намагниченности насыщения и температуры Кюри. В расчете предполагалось, что примесь (комплексы Si – O), внедряясь в кристаллическую решетку пермаллоевых нанокристаллитов, создает вокруг себя кулоновский потенциал, обусловленный ненасыщенными валентными связями, отличный от потенциала невозмущенной частицы. Экранирование этого заряда электронами d-полосы, имеющей более высокую плотность состояний на уровне Ферми, и приводит к указанным эффектам.

В разделе подробно рассмотрен переход в высококоэрцитивное состояние, который связывается с перекристаллизацией и укрупнением кристаллитов. Исследование эффекта позволило провести экспериментальные исследования по формированию низкокоэрцитивных каналов для продвижения плоских магнитных доменов (ПМД).

Наиболее интересными магнитными свойствами обладают в высокочастотном диапазоне *разбавленные* ферромагнетики. Это – малая ширина линии ферромагнитного резонанса, развитый спектр спинволнового резонанса и т.д.). Разбавленные пленки железа с концентрацией SiO от 3 до – 25 об. %, в исходном состоянии одновременно с понижением коэрцитивной силы являются изотропными в плоскости. Доменная структура в таких образцах достаточно сильно восприимчива к магнитным полям рассеяния (на магнитных носителях, головках записи и считывания информации), что позволяет регистрировать и визуализировать любую их конфигурацию на пленках, то есть преобразовывать магнитные поля рассеяния в видимое изображение. Кроме того, изученные спектральные характеристики магнитооптического эффекта Фарадея ($2F$) и оптического коэффициента поглощения (α) позволили рекомендовать пленки Fe-SiO в данной области концентраций диэлектрика в качестве магнитооптических носителей информации.

Микрофотографии до (а) и после термоотжига при $T = 550$ К (б и в)
с пленок $Fe_{1-x}(SiO)_x$ состава:



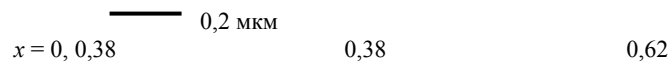
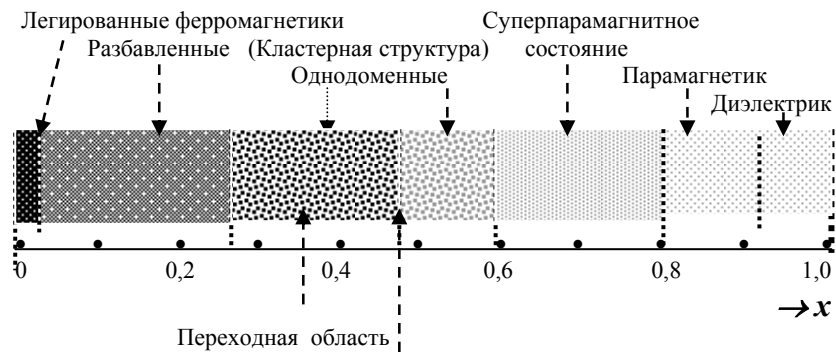


Рис.21.

В *гранулированных* пленках с содержанием SiO более 38 об.% было проведено подробное электронномикроскопическое исследование, получено изображение структур с гранулированной морфологией (рис.21), исследованы: особенности фазового перехода ферромагнетик – суперпарамагнетик - парамагнетик, процессы туннелирования в электропроводности; увеличение удельного электросопротивления при переходе через концентрацию, соответствующей пределу перколяции.

В реферируемом разделе построен примерный порядок фазовых превращений в пленочных образцах в зависимости от концентрации монооксида кремния в 3d-металлах или их сплавах $M_{1-x}(SiO)_x$, который приведен в виде схемы (*последовательность 9*).

Порядок фазовых превращений в системах $M_{1-x}(SiO)_x$
в зависимости от x (*последовательность 9*)



Порог перколяции

В восьмом разделе подробно исследованы эффекты нанокристаллического состояния, в частности, процессы синергетики и самоорганизации в нанопозиционных образцах переходных металлов, насыщенных углеродом. Показано, что за счет высокой энергозагруженности структуры, высокой концентрации дефектов, наличия межкристаллитных зон в нанокристаллических образцах наблюдаются процессы, которые проходят самоорганизовано. Дело в том, что по мере уменьшения размера кристаллических образований (масштабов структурной гетерогенности) возрастает роль межкристаллитных областей (интерфейсов). Границы раздела, его субструктура, дислокационная структура – основной дефект НСМ. Поэтому при увеличении количества границ раздела увеличивается свободная (избыточная) межфазная энергия. Это, в свою очередь, влечет за собой не только значительные изменения физических свойств, но и изменение топологических свойств системы, которые выражаются в формировании различного рода макронеоднородностей типа пространственных сеток, полей напряженности, диссипативных структур, фракталов и т.д. Материалы с нанокристаллической структурой с их высокой дефектностью в межзеренных областях по своей природе являются *неравновесными* объектами. Неравновесное состояние становится причиной необычного коллективного поведения ансамбля межзеренных дефектов. Указанная гипотеза используется нами для интерпретации ряда эффектов в исследуемых образцах наноконпозиционных материалов с нанокристаллической структурой.

Обсуждаются следующие эффекты: взрывная кристаллизация; явления множественного двойникового, фрактального окисления, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, осциллирующего типа отслоения и т.д. Высказаны ряд предположений и моделей наблюдаемых эффектов. В частности, предполагается присутствие впереди фронта распространения процессов высокотемпературной зоны квазиплавления, характерного для нанокристаллических материалов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Результаты исследования особенностей магнитных свойств, структуры, фазовых состояний и их превращений в нанокристаллических и нанофазных пленках, полученных:

- 1) совместным испарением ферромагнитных металлов и диэлектрика (монооксида кремния);
- 2) сверхбыстрой конденсацией переходных металлов (железо, никель, кобальт) в газовой среде углеродсодержащих паров, либо азота – обобщены в следующих выводах.

1. Синтезированы пленки гранулярных ферромагнитных металлов (Fe, NiFe) во всем диапазоне объемных долей металла, в которых в качестве изолирующей диэлектрической фазы впервые использовалась моноокись

кремния. Изучены магнитные, электрические и магнитооптические свойства синтезированного нанокompозита и обнаружены характерные особенности этих свойств:

- вблизи порога протекания (53 об.% металла), где осуществляется резкое увеличение удельного электросопротивления и обращение в нуль его температурного коэффициента, а также трансформация ферромагнитного состояния системы в суперпарамагнитное;
- в области ~ 70 об.% металла, где происходит переход атомной структуры металла от кристаллической к аморфной, сопровождаемый уменьшением константы обменного взаимодействия в 1,5 раза;
- в области малых добавок монооксида кремния (2-3 об.%), приводящих к формированию нанокристаллического состояния металла, проявляющего себя в значительном уменьшении величины коэрцитивной силы (в 10-15 раз) и ширины линии ферромагнитного резонанса (\sim на 20 %).

2. Обнаружено, что малые добавки монооксида кремния в сплаве NiFe пермаллоевой концентрации, помимо формирования нанокристаллического состояния, приводят к увеличению намагниченности насыщения сплава (на 10 %), уменьшению величины удельного электросопротивления (в 1,2 – 1,3 раза) и к увеличению магнитооптических и магниторезистивных эффектов (на 40 и 25 %, соответственно).

3. Разработан и создан комплекс технологического оборудования для импульсно-плазменного распыления в вакууме металлических мишеней, включающий оригинальный способ создания и сохранения в течение $\sim 10^{-4}$ с пароплазменного сгустка распыляемого металла и позволяющий:

- вести конденсацию пленки металлов со скоростями роста $\sim 10^4$ нм/с за импульс за счет быстрой и дискретной подачи пароплазменных сгустков на подложку, что на три порядка превышает обычные скорости термической конденсации;
- получать конденсаты в нанокристаллическом состоянии, осуществляя формирование сплошного покрытия металла уже при толщине слоя 1 – 2 нм;
- проводить напыление металлов в ионизированной контролируемой атмосфере различных паров и газов, что позволило получать их пересыщенные твердые растворы;
- осуществлять регулируемую закалку со скоростями охлаждения конденсата $\sim 10^7$ К/с, что позволило получать и сохранять метастабильные состояния в образцах при температурах выше комнатной.

4. Изучено влияние физико-технологических параметров процесса конденсации в предложенной технологии (степени вакуума, скорости конденсации, температуры подложки, толщины пленки) на фазовое и структурное состояние синтезированных конденсатов.

Установлено:

- пленки железа толщиной до 100 нм, полученные в вакууме 10^{-9} мм рт.ст. на неподогреваемых подложках, характеризуются нанофазной структурой, составленной из равных объемных долей ферромагнитного феррита (ОЦК – Fe) и метастабильного парамагнитного аустенита (ГЦК – Fe);

- пленки железа толщиной до 150 нм, сконденсированные в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. на неподогреваемые подложки, представляют собой ферромагнитные, нанокристаллические, пересыщенные твердые растворы с углеродом, характеризующиеся ГЦК структурой. Содержание углерода превышает 20 ат.% (четырёхкратное пересыщение ГЦК-Fe углеродом), что указывает на высокую химическую активность конденсата металла;
 - пленки никеля, сконденсированные в аналогичных условиях, представляют собой нанокристаллический метастабильный ГПУ карбид Ni_3C ;
 - пленки кобальта, сконденсированные при этом же вакууме, представляют собой нанофазную систему из пересыщенного ГЦК-Co(C) и метастабильных карбидов кобальта. Так пленки, полученные: на неподогреваемые подложки, либо на подогреваемые до $50\text{ }^\circ\text{C}$, состоят из пересыщенного ГЦК-Co(C) и метастабильного карбида Co_3C , подогреваемые до $150\text{ }^\circ\text{C}$ – из метастабильных карбидов Co_3C и Co_2C , подогреваемые до $250\text{ }^\circ\text{C}$ и выше – из нанокристаллического кобальта и графита.
 - пленки железа и никеля, сконденсированные в газообразной среде бутана или азота, представляют собой карбидные ($\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$) или нитридные ($\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$) гомогенные фазы с нанокристаллической структурой.
5. Установлено, что в результате нагревания исходных наноконденсатов в них реализуются многочисленные фазовые и структурные превращения, подчиняющиеся обобщенному правилу ступеней Оствальда-Палатника, что позволяет получать новые метастабильные атомные структуры в конденсатах. Так при нагревании железных наноконденсатов осуществляется следующая цепь структурных превращений: ГЦК-Fe(C) \rightarrow ГПУ-Fe(C) \rightarrow карбидные соединения \rightarrow ОЦК-Fe(C) + C. Однако порядок и последовательность этих превращений, а также их температуры зависят от содержания углерода в системе и от размера наночастиц.
6. Для метастабильных пересыщенных твердых растворов железа ГЦК-Fe(C), ГПУ-Fe(C) измерены основные структурные и, впервые, основные магнитные характеристики – намагниченность насыщения, константа обменного взаимодействия, температура Кюри, константа магнитной локальной анизотропии. Установлено, что отношение этих фундаментальных магнитных параметров для синтезированных полиморфных модификаций железа близко к отношению аналогичных параметров, описывающих магнитную систему полиморфных фаз кобальта. Показано, что ферромагнетизм метастабильных ГЦК- и ГПУ-фаз Fe(C) обусловлен их пониженной плотностью по сравнению с термически стабильным ГЦК и ГПУ железом. Величина объема на атом Fe в этих фазах составляет $\sim 13\text{ \AA}^3$.
7. Для синтезированных метастабильных карбидных фаз железа, кобальта и никеля $\epsilon\text{-Fe}_x\text{C}$ ($x = 2 - 8$), $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, $\chi'\text{-Fe}_5\text{C}_2$, $\epsilon\text{-Ni}_3\text{C}$, Co_3C и Co_2C определены основные параметры атомной кристаллической решетки, а также основные магнитные характеристики – намагниченность насыщения, константа обменного взаимодействия, температура Кюри, поле локальной анизотропии, величины сверхтонких полей эффекта Мессбауэра, параметры ядерного магнитного резонанса и СВЧ-свойств. Для систем Fe – C, Co – C

построены качественные фазовые диаграммы в координатах: концентрация углерода – энергия Гиббса.

8. Проведено исследование физических свойств в синтезированных, метастабильных нитридных фазах типа ϵ -Fe₃N, ϵ -Fe₄N, ϵ -Ni₃N, ϵ -Ni₄N, ζ -Fe₂N. В этих гомогенных нитридных фазах измерены структурные и магнитные параметры. Установлены особенности синтеза фазы ϵ -Ni₃N и определены условия реализации фазового перехода ϵ -Ni₃N \rightarrow ϵ -Ni₄N.

9. Исследованы эффекты, обусловленные нанокристаллическим состоянием в пленках 3d-металлов, которое обладает большим количеством запасенной энергии. Обнаружены и изучены эффекты:

- взрывной перекристаллизации наноструктуры в дендритную;
- множественного двойникования в нанокристаллических пленках железа и кобальта;
- образования фрактальной структуры при окислении, структурной перестройке;
- реализации отслоений синусоидального характера;
- самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе нанокристаллический ферромагнетик – моноокись кремния (SiO) или кремний (Si).

Все указанные процессы реализуются с высокими скоростями, а фронт процесса характеризуется температурой, достаточной для квазиплавления нанокристаллических материалов.

10. Разработанная технология и материалы обладают большими потенциальными возможностями для практического использования в устройствах магнитоэлектроники и в настоящее время некоторые из них уже нашли практическое применение. Для магнитомягких материалов наиболее широкие разработки проведены при создании магниточувствительных элементов датчиков слабого магнитного поля. Для ряда материалов получены авторские свидетельства на изобретения и они могут быть рекомендованы:

- магнитожесткие с гранулированной морфологией и слабой обменной связью между наночастицами в качестве носителей памяти для продольной записи или в качестве магнитооптических сред;
- с увеличенным магниторезистивным эффектом для применения в устройствах считывания;
- магнитостатические свойства металл-диэлектрических слоев позволяют визуализировать поля рассеяния от битов информации, от магнитных неоднородностей и т.д., что позволяет осуществлять контроль за состоянием магнитных сред.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Жигалов В.С., Кононов В.П., Фролов Г.И., Яковчук В.Ю. Вакуумная технология получения тонких магнитных пленок // Препринт № 406-Ф, 1987, Красноярск, Институт физики СО АН СССР, 47 с.

2. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Польский А.И., Поздняков В.Г. Исследование электропроводности в нанокристаллических пленках кобальта // ФТТ, 1996, Т. 38, № 4, С. 1208-1213.
3. Жигалов В.С., Фролов Г.И., Квеглис Л.И. Нанокристаллические пленки кобальта, полученные в условиях сверхбыстрой конденсации // ФТТ, 1998, Т. 40, № 11, С. 2074-2079.
4. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Мальцев В.К. Влияние температуры на структурные превращения в нанокристаллических пленках кобальта // ФТТ, 2000, Т. 42, № 2, С. 326-328.
5. Квеглис Л.И., Лисица Л.И., Жарков С.М., Басько А. Л., Мыгниченко С.В., Жигалов В.С., Фролов Г.И. Масштабная инвариантность структуры при взрывной кристаллизации аморфных пленок Со // ПОВЕРХНОСТЬ, Рентг., синхротрон. и нейтронные исследования, 1998, № 7, С. 112-117.
6. Жарков С.М., Жигалов В.С., Фролов Г.И. ГПУ фаза в пленках никеля // ФММ, 1996, Т. 81, В. 3, С. 170-173.
7. 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.
8. Фролов Г.И., Баюков О.А., Жигалов В.С., Квеглис Л.И., Мягков В.Г. Электронномикроскопические и мессбауэровские исследования сверхрешетки в пленках железа // Письма в ЖЭТФ, 1995, Т. 61, № 1, С. 61-64.
9. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Квеглис Л.И., Жарков С.М., Баюков О.А., Басько А.Л. Структура и магнитные свойства нанокристаллических пленок железа // ФММ, 1999, Т. 88, № 2, С. 85-89.
10. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Жарков С.М., Яруллин И.Р. Пленки железа с микрокластерной структурой // ФТТ, 1994, Т. 36, № 4, С. 970-972.
11. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Столяр С.В., Прокофьев Д.Е., Жигалов В.С. Структура и магнитные свойства нанокристаллических конденсатов Fe, полученных методом импульсно-плазменного испарения // ФММ, 1999, Т. 88, № 3, С. 56-65.
12. Novakova A.A., Gan'schina E.A., Kiseleva T.Yu., Rodin L.R., Zhigalov V.S. Magnetic and structural state of thick iron film // Moscow Intern. Symp. on Magnetism, Abstr. of reports, 1999, Москва, МГУ, (23P3-3) P. 213-215.
13. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Столяр С.В., Прокофьев Д.Е., Жигалов В.С., Балаев А.Д. Правило ступеней Оствальда в пленках метастабильных нанокристаллических сплавов Fe-C, полученных методом импульсно-плазменного испарения // Письма в ЖЭТФ, 1999, Т. 70, В. 11, С. 727-32.
14. Исхаков Р.С., Столяр С.В., Чеканова Л.А., Артемьев Е.М., Жигалов В.С. Фазы высокого давления в нанокристаллических пленках Со(С), полученных методом импульсно-плазменного испарения // Письма в ЖЭТФ, 2000, Т. 72, В. 6, С. 457-462.
15. Iskhakov R.S., Stoljar S.V., Prokofev D.E., Komogortsev S.V., Zhigalov V.S., Artem'ev E.M., Chekanova L.A. Structure transformation in Fe-C, Co-C,

Ni(Fe)-C nanocrystalline films // Abstr. Euro-asian symposium "TRENDS IN MAGNETISM", Ecaterinburg, 2001, P. 218.

16. Жигалов В.С., Баюков О.А., Исхаков Р.С., Фролов Г.И. Исследование фазовых переходов в пленках Fe-C. // ФММ, 2002, Т. 93, № 3, С. 1-8.

17. Жигалов В.С., Фролов Г.И., Мягков В.Г., Жарков С.М., Бондаренко Г.В. Исследование нанокристаллических пленок никеля, осажденных в атмосфере азота // ЖТФ, 1998, Т. 68, № 9, С. 136-138.

18. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Баюков О.А. Фазовый состав нанокристаллических пленок железа, осажденных в атмосфере азота // ФТТ, 1999, Т. 41, В. 10, С. 1819-1821.

19. Жигалов В.С., Фролов Г.И., Баюков О.А. Свойства нанокристаллических пленок 3d-металлов, полученных в среде азота // В матер. конф. «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы», Красноярск, 1999, С. 127-128.

20. Кононов В.П., Жигалов В.С. Тигельный испаритель для получения однородных тонких пленок // ПТЭ, 1975, № 1, С. 235-236.

21. Жигалов В.С. Физические свойства пленок системы (Fe-Ni)-SiO // Кандидатская диссертация, 1982, 116 с.

22. Хрусталева Л.И., Фролов Г.И., Жигалов В.С., Поздняков В.Г., Хрусталева Л.И., Звезгинцев С.А. Ферромагнитный резонанс в пленках $Fe_{1-x}(SiO)_x$, $Co_{1-x}(SiO)_x$. // В кн. "Магн. свойства кристалл-х и аморфных материалов", Иркутск, ГПИ, 1985, С. 155-157

23. Жигалов В.С., Фролов Г.И. Напряжения в керметных пленках системы (Fe-Ni) $_{1-x}$ (SiO) $_x$ // ФММ, 1978, Т. 45, В. 6, С. 1289-1291.

24. Фролов Г.И., Жигалов В.С. Коэрцитивная сила пленок системы (Fe-Ni) $_{100-x}$ (SiO) $_x$ // ФММ, 1975, Т. 40, В. 3, С. 518-523.

25. Саланский Н.М., Жигалов В.С., Фролов Г.И. Коэрцитивная сила разбавленных пленок пермаллоя // В кн. "Научное приборостроение для физических исследований", Ч. 2, Красноярск, 1975, С. 34-38.

26. Жигалов В.С., Фролов Г.И., Величенко П.П. Магнитные и электрические свойства пленок (Fe-Ni) $_{100-x}$ (SiO) $_x$ // В кн. «Физика магнитных пленок», Иркутск, 1975, С. 106-110.

27. Жигалов В.С., Федоров Ю.М., Фролов Г.И. Эффект увеличения намагниченности и фарадеевского вращения в пермаллоях, разбавленных диэлектриком // ФММ, 1977, Т. 44, В. 6, С. 1303-1305.

28. Фролов Г.И., Польский А.И., Жигалов В.С., Середкин В.А. Новые магнитопленочные материалы и их применение // В кн. «Физика твердого тела. Биофизика», 1982, Красноярское кн. изд-во, С. 62-65.

29. Ерухимов М.Ш., Жигалов В.С., Фролов Г.И. Температурное поведение намагниченности пермалловых сплавов при наличии примесных атомов // ФММ, 1980, Т. 49, В. 6, С. 1210-1215.

30. Середкин В.А., Ерухимов М.Ш., Жигалов В.С., Яковчук В.Ю. Каналы продвижения ПМД Fe-SiO и NiFe-NiFeMn // В кн. «Магнитные материалы для радиоэлектроники», 1982, Красноярск, С. 56-69.

31. Середкин В.А., Жигалов В.С. Кристаллическая структура и

магнитооптические свойства пленок системы Fe-SiO // В сб. «Высокочастотные свойства магнитных пленок», Красноярск, 1978, С. 112-117.

32. Балаев А.Д., Жигалов В.С., Поздняков В.Г., Хрусталев Б.П. Магнитные свойства аморфных пленок $Fe_{100-x}(SiO)_x$ // В кн. «Магнитные материалы для радиоэлектроники», 1982, Красноярск, С. 185-196.

33. Жигалов В.С., Фролов Г.И., Фиш Г.И. Намагниченность насыщения и величина обменного взаимодействия в пленках пермаллоя, разбавленных SiO. // В кн. «Высокочаст. свойства магн. пленок», Красноярск, 1978, С. 62-66.

34. Исхаков Р.С., Прокофьев Д.Е., Чеканова Л.А., Жигалов В.С. Концентрационные неоднородности, стимулированные нанокристаллическим состоянием пленок сплавов Ni-Fe-P и Ni-Fe-C. Исследование методом спин-волнового резонанса // Письма в ЖТФ, 2001, Т. 27, В. 8, С. 81-89.

35. Исхаков Р.С., Столяр С.В., Чеканова Л.А., Жигалов В.С. Исследование пространственных флуктуаций намагниченности в метастабильных нанокристаллических пленках сплавов на основе Fe методом спин-волновой спектроскопии // ФТТ, 2001, Т. 43, В. 6, С. 1072-1075.

36. Мягков В.Г., Квеглис Л.И., Жигалов В.С., Фролов Г.И. Дендритная кристаллизация аморфных пленок железа // Изв. РАН, сер. физ., 1995, Т. 59, № 2, С. 152-156.

37. Мягков В.Г., Жигалов В.С., Жарков С.М. Фрактальное окисление аморфных пленок железа. ДАН, 1996, Т. 346, № 5, С. 612-615.

38. Мягков В.Г., Квеглис Л.И., Жигалов В.С., Фролов Г.И. Морфологические нестабильности при взрывной кристаллизации пленок железа // Поверхность, 1994, № 1, С. 105-109.

39. Мягков В.Г., Жигалов В.С., Середкин В.А. Осциллирующие нестабильности при распространении отслоений в тонких пленках // ДАН, 1999, Т. 366, № 4, С. 472-474.

40. Баженов С.Л., Мягков В.Г., Жигалов В.С., Волынский А.Л. Энергия отслоения нанометрового покрытия от жесткой подложки // ДАН, 2002, Т. 382, № 6, С. 761-764.

41. Мягков В.Г., Жигалов В.С., Быкова Л.Е., Мальцев В.К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках // ЖТФ, 1998, Т. 68, № 10, С. 58-62.

42. Мягков В.Г., Жигалов В.С., Быкова Л.Е., Бовина А.Ф., Бондаренко Г.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицида никеля в двухслойных пленках нитрида никеля и монооксида кремния // Изв. РАН, неорг. материалы, 1999, Т. 35, № 5, С. 600-603.

43. Фролов Г.И., Жигалов В.С. Новые материалы для устройств магнитной памяти // Материалы Междунар. научно-практической конф. «САКС-2001», Красноярск, 2001, С. 207-208.

44. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Жарков С.М., Киргизов В.В. Наногранулированные пленочные материалы для устройств памяти со сверхплотной магнитной записью // Intern. BAIKAL scien. conf. «MAGNETIC MATERIALS», Irkutsk, 2001, P. 79.

45. Отчет по теме № 8104 за 1981 г. рукопись, рук. В.В. Поляков, 45 с.

46. Отчет по теме № 8104 за 1982 г. рукопись, рук. В.В. Поляков, 50 с.

47. Отчет по теме № 8301 за 1983 г. рукопись, рук. В.В. Поляков, 52 с.
48. Отчет по теме № 8308 за 1984 г. рукопись, рук. В.В. Поляков, 44 с.
49. Отчет по теме № 8301 за 1985 г. рукопись, рук. В.В. Поляков, 21 с.
50. Отчет по теме № 8301 за 1986 г. рукопись, рук. В.В. Поляков, 36 с.
51. *Жигалов В.С.* Лазерные технологии. Учебное пособие, САА, г. Красноярск, под ред. Лепешева А.А., 1999, 115 с.
52. А.с. 658990 СССР. Способ изготовления магнитооптического элемента и ферромагнитный материал для его осуществления. / Середкин В.А., *Жигалов В.С.*, Фролов Г.И. – от 28 декабря 1978 г
53. А.с.589627 СССР. Сплав для тонких магнитных пленок на основе железа / *Жигалов В.С.*, Середкин В.А., Фролов Г.И.– опубл. в Б.И., 1978, № 3.
54. А.с. 656365 СССР. Сплав на основе никеля для магнитных пленок. / *Жигалов В.С.*, Фролов Г.И., Кан С.В., Киселев Н.И. от 14 декабря 1978 г.
55. А.с. 792978 СССР. Сплав для магнитных пленок на основе железа. / Середкин В.А., Гринин Э.Ф., *Жигалов В.С.*, Фролов Г.И. – от 1. 09. 1980 г.

Подписано в печать 23.06.03 г.
Формат 60×85/16. Гарнитура Таймс. Уч. изд. л. 1,5.
Усл. Печ. Л. 2. Тираж 100. Заказ № 41

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН
