

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 621.318:548.73

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ, ИНДУЦИРОВАННЫХ СЛАБЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ В ПОРОШКАХ ЖЕЛЕЗА

© 2013 г. Е. А. Скрылева, Н. Ю. Табачкова, К. Д. Щербачев, М. И. Воронова
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Проведены исследования влияния обработки в магнитном поле на структуру и химический состав порошков восстановленного железа. Используются методы просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, проведены измерения скорости коррозии. Показано, что обработка порошков в установке переменного магнитного поля при напряженности магнитного поля 0,1 Тл и частоте 21 Гц не привела к каким-либо изменениям в структуре и фазовом составе. Форма частиц порошка восстановленного железа сферическая, средний диаметр составляет 2–3 мкм, частицы покрыты аморфной оболочкой. В результате исследования химического состава поверхности частиц установлено, что оболочка представляет собой слой образовавшегося на воздухе естественного оксида/гидроксида трехвалентного железа. Разработана методика определения толщины оксидной оболочки для сферических частиц по отношению интенсивностей фотоэлектронных линий железа с нулевой валентностью и окисленного железа. Показано, что в образцах, обработанных в магнитном поле, толщина оболочки на 10–20 % меньше, чем в необработанном порошке. Обнаружено, что магнитная обработка существенно уменьшает скорость окисления порошков в агрессивной среде: чем больше время обработки, тем меньше скорость коррозии.

Ключевые слова: порошки железа, обработка в магнитном поле, структурные характеристики, химический состав, оксидная оболочка.

Введение

Влияние магнитного поля (МП) на физико-химические и механические свойства материалов — тема многих научных работ и дискуссий. Парадоксальность этого направления состоит в том, что эффекты, индуцированные магнитным полем, или магнитные структурные эффекты (МСЭ), обнаруживают как в магнитных, так и в немагнитных материалах, при этом используют довольно слабые магнитные поля (менее 1 Тл).

Движение дислокаций под действием слабых магнитных полей, получившее название магнитопластического эффекта, обнаружено в щелочно-галоидных кристаллах, алюминии, цинке, полимерах и других немагнитных материалах [1–3]. В работах [4, 5] установили увеличение интенсивности фото- и электролюминесценции монокристаллов ZnS в результате действия МП. Обнаружены изменения механических свойств (микротвердости и модуля Юнга) и электрофизических (времени релаксации фотопроводимости) приповерхностных слоев кристаллов кремния [6, 7]. Достаточно резкие и очевидные изменения кристаллографической структуры

и морфологии поверхности, вызванные МП, были обнаружены на пленках оксида марганца Mn_3O_4 , которые получали электрохимическим осаждением в условиях действия внешнего МП и без поля [8]. Также было обнаружено влияние МП на текстуру пленки NiFe, растущей на многослойной композиции CoPt/Ru/NiFe/Ta [9].

С помощью метода мессбауэровской спектроскопии получены результаты по перестройке дефектной структуры порошков магнитных оксидов Co_3O_4 и Fe_3O_4 при их обработке в вихревом МП [10, 11]. Для магнетита Fe_3O_4 установлены экспериментальные зависимости степени дефектности от времени обработки в МП, выявлен немонотонно осциллирующий характер в интервале времени 0–100 с и релаксационный переход к новому постоянному значению функции после 300 с обработки. Сделан вывод о существовании в МП сложных и очень быстрых процессов в кристаллической структуре, в результате которых необратимо изменяется дефектная структура магнетита.

Приведенные выше примеры охватывают широкий спектр самых различных материалов и свидетельствуют о наличии в них МСЭ.

Это создает перспективы получения энергоэффективного и экологически безопасного способа управления структурными характеристиками данных материалов и стимулирует исследования МСЭ в других объектах, например в порошках металлов. Практический и научный интерес с точки зрения применения и исследования МСЭ представляют нано- и микропорошки железа. Цель работы — проверка наличия любого (структурного или химического) магнитоиндуцированного эффекта в порошках железа, восстановленных из нанопорошков оксида железа в водороде и обработанных в МП в условиях, приближенных к экспериментам с магнетитом в работе [11]. Задача состояла в выработке методологии поиска и измерений тех изменений (структурных или химических), которые возникают в материале в результате магнитной обработки.

Образцы и методы исследования

Порошок Fe синтезировали восстановлением порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (образец 1) водородом при температуре 900 °С. Магнитную обработку (МО) образцов восстановленного Fe проводили в установке переменного МП при напряженности 0,1 Тл и частоте 21 Гц. Время обработки составляло 40, 90 и 180 с (образцы 5, 6 и 7 соответственно). Образец 2 не обрабатывали в МП.

Исследования методом рентгеновской дифракции проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover (Bruker-AXS, Германия) в геометрии параллельного пучка. Для уменьшения вклада рентгеновской флуоресценции от атомов Fe, возникающей при облучении рентгеновским излучением с длиной волны CuK_α , измерения проводили с вторичным графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Определяли фазовый состав, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметр решетки.

Размеры частиц и структуру образцов порошков Fe исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 2100 фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Химический состав поверхности порошков Fe изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное AlK_α -излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 210 Вт. Образец для анализа готовили прессованием порошка в подложку из индиевой фольги, получали сплошной слой с линейными размерами $\sim 5 \times 5$ мм². Диаметр области анализа составлял от 0,6 до 1,1 мм. Спектры высокого разрешения (ВР) снимали при энергии пропускания анализатора 11,75 или 23,5 эВ и плотности сбора данных 0,1 или 0,2 эВ/шаг. Обработку спектров ВР проводили их аппроксимацией нелинейным методом

наименьших квадратов. Для аппроксимации спектра $\text{Fe}2p$, обусловленного атомами окисленного железа, использовали мультиплетную структуру, теоретически рассчитанную в работе [12], — GS мультиплет.

Скорость коррозии определяли в НИФХИ им. Л. Я. Карпова в электрохимической установке для непрерывного определения скорости кислородной коррозии металлических материалов.

Результаты и их обсуждение

Методом ПЭМ ВР было показано, что исходный оксид железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет порошок со средним размером частиц ~ 500 нм. Размер частиц восстановленного порошка превышает размер частиц исходного оксида и составляет в среднем 2—3 мкм при общем диапазоне от 0,1 до 5 мкм. Форма частиц порошка железа в основном сферическая, на отдельных частицах видна поверхностная аморфная оболочка (рис. 1).

На рис. 2 показаны дифрактограммы исходного порошка оксида железа и порошка после процесса восстановления. Дифрактограмма исходного порошка состоит из отражений фазы гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). На дифрактограмме, снятой с образца после процесса восстановления, присутствуют дифракционные пики, соответствующие фазе $\alpha\text{-Fe}$. Рефлексов от оксидной фазы не выявлено, что свидетельствует о полном восстановлении оксида и подтверждает аморфный характер оболочки, наблюдаемой на ПЭМ-изображениях.

В образцах восстановленного железа после МО также не было обнаружено рефлексов от других фаз, кроме $\alpha\text{-Fe}$.

В табл. 1 приведены параметры решетки и размеры ОКР исходного образца оксида железа и образцов порошков восстановленного железа до и после МО.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что в результате восстановления нанопорошка

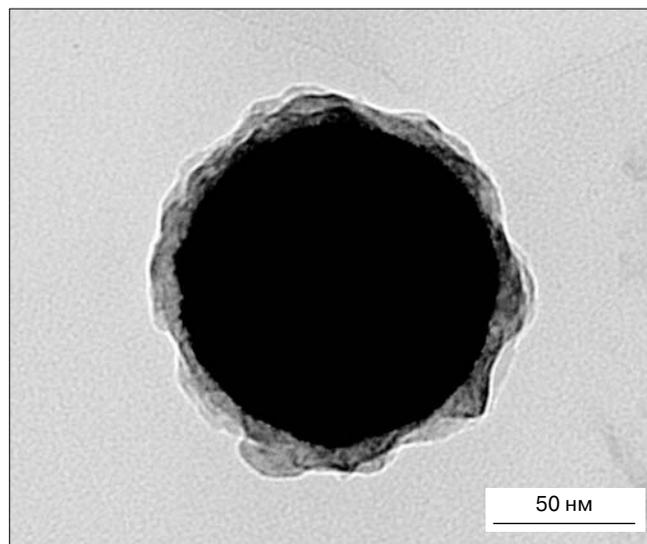


Рис. 1. Изображение частицы порошка железа с аморфной оболочкой, полученное методом ПЭМ ВР

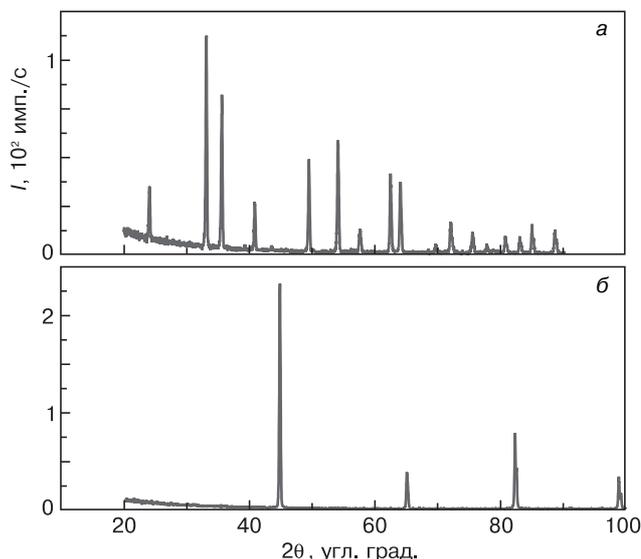


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходного порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а) и восстановленного порошка $\alpha\text{-Fe}$ (б)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получается чистое железо, параметр решетки которого с учетом неопределенности эксперимента соответствует табличному значению по базе данных ICDD PDF-2 ($a = 0,28664$ нм). Методом рентгеновской дифрактометрии было установлено, что прошло полное восстановление железа, и на выходе получился порошок с размером ОКР ~ 90 нм. Значительное расхождение данных по размеру частиц в порошках по данным ПЭМ и по размерам ОКР говорит о том, что размер ОКР характеризует внутреннюю структуру частиц, т. е. средний размер нанокристаллитов.

Различия в кристаллической структуре между образцами порошков до и после МО не обнаружены.

На обзорных спектрах, полученных методом РФЭС, всех четырех образцов восстановленного железа присутствуют интенсивные линии кислорода. Анализ спектров ВР Fe2p показал, что железо на поверхности окислено. Энергия связи максимумов спектров 2p_{3/2} составляла 710,8 эВ, что характерно для ионов Fe³⁺. Спектры восстановленного железа по форме и положению пиков подобны тем, которые были получены на исходном порошке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Отличие состоит в небольшом наплыве с низкоэнергетической стороны спектра, который наиболее выражен в об-

Структурные параметры порошков Fe, восстановленных из нанопорошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Образец	Материал	Длительность обработки в МП, с	Параметры решетки, нм	Размер ОКР, нм
1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	—	$a = 0,50345 \pm 0,00004$ $c = 1,3741 \pm 0,0001$	70 ± 2
2	$\alpha\text{-Fe}$	—	$a = 0,28662 \pm 0,00008$	90 ± 2
5		40	$a = 0,28659 \pm 0,00007$	91 ± 3
6		90	$a = 0,28660 \pm 0,00006$	91 ± 4
7		180	$a = 0,28658 \pm 0,00007$	90 ± 3

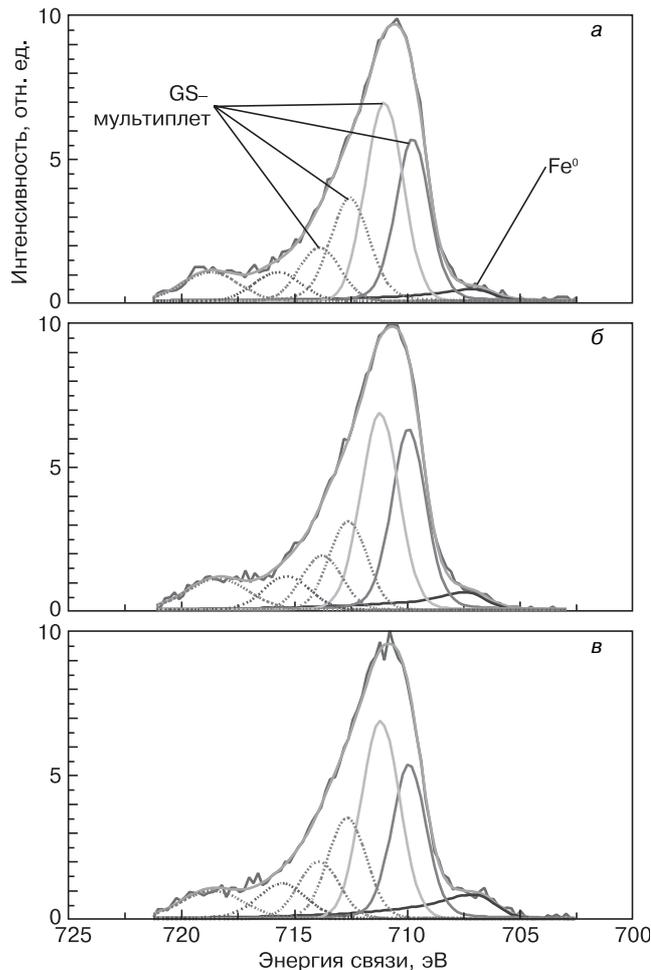


Рис. 3. РФЭС-спектры Fe2p_{3/2} образцов восстановленного железа: а — образец 2 до МО; б, в — образцы 5 и 7 после МО в течение 90 и 180 с соответственно

разце после МО и который связан с металлическим железом. Для выявления спектра от Fe⁰ аппроксимировали пик 2p_{3/2}. Часть спектра Fe2p_{3/2}, обусловленную атомами окисленного железа, аппроксимировали GS-мультиплетом, состоящим из четырех пиков (709,9, 710,9, 712,5 и 713,8 эВ), сателлита 718,5 эВ и пика поверхностной структуры 715,5 эВ. Использование такого метода аппроксимации [12] связано с уширением пика из-за сильной связи между 2p дыркой и неспаренными 3d электронами в состояниях Fe³⁺ и Fe²⁺ с высоким значением спина. Для пика от металла использовали смесь функций Гаусса и Лоренца с добавлением асимметрии.

Таблица 1

Результаты аппроксимации представлены на рис. 3. На всех приведенных на рис. 3 спектрах, кроме пиков окисленного железа, которые можно отнести к Fe³⁺ в оксиде и гидроксиде железа, присутствует асимметричный пик Fe⁰ от металлического железа. Это означает, что ядро частиц порошка состоит из железа с нулевой валентностью, а оболочка

состоит из окисленного железа. Это означает, что ядро частиц порошка состоит из железа с нулевой валентностью, а оболочка

представляет собой оксид/гидроксид трехвалентного железа, и толщина покрытия оксидом не превышает глубину зондирования РФЭС.

Различить оксид и гидроксид можно по спектрам кислорода $O1s$. Гидроксильные группы в $FeOOH$ дают пик кислорода на 531 эВ, а оксидный пик расположен на 530 эВ. В спектрах $O1s$ образцов до и после МО присутствуют оба пика, кроме того, можно выделить и пик малой интенсивности (532,1—532,5 эВ), который связывают с адсорбированными группами $-OH$. Исходя из этих данных, можно предположить слоистую структуру окисленного слоя: $Fe_2O_3 + FeOOH$.

Сравнение образцов до и после МО разной длительности выявило хотя и слабую, но различимую тенденцию роста доли пика Fe^0 с увеличением времени обработки. Одновременно с этим было замечено изменение соотношения пиков, соответствующих оксидным и гидроксильным группам кислорода, $I(OH^-)/I(O^{2-})$: при увеличении доли пика Fe^0 отношение $I(OH^-)/I(O^{2-})$ также возрастало. В табл. 2 приведены отношения интенсивностей $I(Fe^0)/I(Fe_{ox})$ и $I(OH^-)/I(O^{2-})$ для всех четырех образцов. Исключение в общей тенденции уменьшения доли окисленного железа в образцах после МО составил образец 6: в нем не выявлено изменений по сравнению с образцом до обработки.

Непонятное увеличение отношения $I(OH^-)/I(O^{2-})$ в образцах с увеличенной долей металла удалось объяснить после анализа результатов работы [13] по изучению окисления железа в парах воды, там наблюдали похожие тенденции. Реактивные гидроксильные группы покрывают оксид сверху, в процессе окисления они теряют водород, и кислород связывается с металлом. Чем толще оксид, тем меньше соотношение $I(OH^-)/I(O^{2-})$.

Максимальное увеличение доли Fe^0 получено в образце 7 с самой длительной МО: среднее значение $I(Fe^0)/I(Fe_{ox})$ увеличилось в 2,7 раза, но, насколько при этом изменилась толщина оболочки окисленного железа.

Интенсивность фотоэлектронной линии экспоненциально затухает с увеличением глубины залегания атомов, из которых эмитируются соответствующие этой линии фотоэлектроны. В общем случае плоскопараллельной модели «подложка — сплошной слой» интенсивности фотоэлектронных линий элемента i от подложки и элемента j от слоя можно определить выражениями [14]

$$I_i^B = N_i^B \lambda_i^B \cos \theta \exp\left(-\frac{d}{\lambda_i^S \cos \theta}\right); \quad (1)$$

$$I_j^S = N_j^S \lambda_j^S \cos \theta \exp\left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_j^S \cos \theta}\right)\right]; \quad (2)$$

где I_i^B, I_j^S — интегральные интенсивности спектров элементов i и j соответственно; N_i^B, N_j^S — атомная плотность элемента i в объеме (подложке) и элемен-

Таблица 2

Отношение интенсивностей пиков в спектре $Fe2p_{3/2}$ и $O1s$ в образцах восстановленного железа

Образец	Длительность МО, с	$I(Fe^0)/I(Fe_{ox})$	$I(OH^-)/I(O^{2-})$
2	—	0,02–0,04	0,65
5	40	0,04–0,06	0,75
6	90	0,02–0,04	0,65
7	180	0,07–0,09	1,25

Обозначения: Fe_{ox} — все пики окисленного железа.

та j в слое соответственно; λ_i^B, λ_i^S — средняя длина свободного пробега фотоэлектронов (эмиссия из атомов элемента i) в подложке и в слое; λ_j^S — средняя длина свободного пробега фотоэлектронов (эмиссия из атомов элемента j) в слое; θ — угол между нормалью к поверхности образца и направлением на анализатор.

Из отношения интенсивностей I_j^S и I_i^B , зная значения λ в подложке и слое легко определить толщину слоя.

В рассматриваемом случае такой подход невозможен, так как объекты — порошки, которые, по данным ПЭМ, состоят из сферических частиц. Из различных участков поверхности частицы электроны выходят в направлении анализатора под разными углами к поверхности. Формулы (1) и (2) для определения интенсивности сигнала необходимо проинтегрировать по различным углам θ . В работе [15], посвященной определению толщины верхних слоев изогнутых поверхностей, предложено сделать это численно, разделяя поверхность верхней полусферы на множество сегментов с присущим им средним углом.

Авторы настоящей работы использовали другой прием, который значительно упростил интегрирование. Так же, как и в работе [15], за основу геометрической модели брали плотноупакованные сферы, состоящие из ядра и оболочки, но делили сферу не на сегменты, а на кольца с одинаковым углом θ , плоскостями, перпендикулярными к направлению на анализатор. То есть, по сути, повторили метод интегрирования сферы Архимеда, при котором кольца на сфере, отсекаемые равноудаленными плоскостями, имеют одинаковую площадь независимо от их радиуса. Тогда $\cos \theta = y/R$, где y — координата вдоль оси из центра сферы на анализатор; R — радиус сферы. Интенсивности фотоэлектронных линий элемента i от ядра частицы и элемента j от оболочки определяются выражениями

$$I_i^B = \frac{1}{2\pi R^2} \int_0^R 2\pi R N_i^B \lambda_i^B \cos \theta \exp\left(-\frac{d}{\lambda_i^S \cos \theta}\right) dy; \\ = \frac{N_i^B \lambda_i^B}{R^2} \int_0^R y \exp\left(-\frac{Rd}{y \lambda_i^S}\right) dy; \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 I_j^S &= \frac{1}{2\pi R^2} \int_0^R 2\pi R N_j^S \lambda_j^S \cos\theta \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_j^S \cos\theta}\right) \right] dy = \\
 &= \frac{1}{R^2} \int_0^R N_j^S \lambda_j^S y \left[1 - \exp\left(-\frac{Rd}{y\lambda_j^S}\right) \right] dy = \\
 &= \frac{N_j^S \lambda_j^S}{R^2} \left[\int_0^R y dy - \int_0^R y \exp\left(-\frac{Rd}{y\lambda_j^S}\right) dy \right] = \\
 &= \frac{N_j^S \lambda_j^S}{R^2} \left[R - \int_0^R y \exp\left(-\frac{Rd}{y\lambda_j^S}\right) dy \right]. \quad (4)
 \end{aligned}$$

В качестве I_j^S и I_j^B берем интегральные интенсивности компонент спектра Fe2p: $I(\text{Fe}_{\text{ок}})$ и $I(\text{Fe}^0)$ соответственно. Средняя длина свободного пробега электронов λ зависит от кинетической энергии фотоэлектронов и от плотности матрицы. В рассматриваемом случае, когда величина химического сдвига между положениями линий Fe^0 и $\text{Fe}_{\text{ок}}$ не превышает нескольких эВ, кинетические энергии фотоэлектронов, эмитированных из атомов окисленного и неокисленного металла, фактически равны и равны λ_i и λ_j соответственно.

Расчеты λ по известной формуле TPP-2M [16] с помощью программы QUASES-Tougaard IMFП для матриц Fe и Fe_2O_3 дают значения для ядра $\lambda^B = 1,362$ нм и для оболочки $\lambda^S = 1,653$ нм. Подставив значения λ , плотности атомов железа в ядре и оболочке, определенные через молекулярные массы и плотности железа и его оксида, значение $R = 1$ мкм

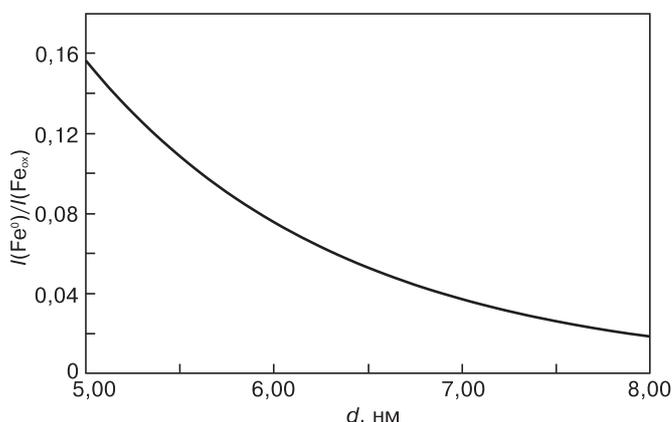


Рис. 4. Зависимость $I(\text{Fe}^0)/I(\text{Fe}_{\text{ок}})$ от толщины оболочки для сферической частицы с радиусом 1 мкм

Таблица 3

Результаты измерений скорости коррозии образцов восстановленного железа

Образец	Длительность МО, с	Скорость коррозии, 10^{-3} мА/г
2	—	10,0
5	40	8,5
6	90	7,5
7	180	4,0

(по данным ПЭМ), получили численную зависимость $I(\text{Fe}^0)/I(\text{Fe}_{\text{ок}})$ от толщины оболочки.

На рис. 4 показан участок этой зависимости, ограниченный интересующими нас значениями $I(\text{Fe}^0)/I(\text{Fe}_{\text{ок}})$. Как видно из табл. 2, значения $I(\text{Fe}^0)/I(\text{Fe}_{\text{ок}})$ меняются в диапазоне от 0,02 до 0,09, а толщина оболочки — от 7,8 до 5,8 нм. Диапазон толщин в образце 2 составил 6,9—7,8 нм, в образце 5 — 6,3—6,9 нм и в образце 7 — 5,8—6,1 нм. Толщина оксида в образцах 5 и 6, обработанных в МП (40 и 180 с), оказалась меньше, чем в образце 2 без МО, на 10 и 20 % соответственно.

Конечно, получены некие усредненные по площади анализа значения толщин. Диаметр области анализа при съемке спектров составлял 1,1 мм, на такой площади находится огромное множество частиц порошка с разными диаметрами и различными толщинами оболочки. Магнитные свойства порошка железа мешали проведению детального исследования структуры частиц в электронном микроскопе, но различия в толщине оболочек наблюдались.

Учитывая определенную условность предложенной модели (гладкая сфера и сплошная оболочка, плотная упаковка и др.) и относительную погрешность определения относительных интенсивностей компонент спектра Fe2p (~30 %), можно было бы не считать полученные результаты по уменьшению толщины естественного оксида в результате МО значимыми, если бы не результаты измерения скорости коррозии.

В отличие от естественного поверхностного окисления, к которому чувствителен метод РФЭС, используемый метод измерения скорости коррозии характеризует принудительное окисление порошка в агрессивных средах. Это окисление носит как поверхностный, так и объемный характер. Результаты, представленные в табл. 3, показывают явное уменьшение скорости коррозии после МО: чем больше длительность обработки, тем меньше скорость коррозии.

В целом полученные авторами данные по относительной интенсивности пиков Fe^0 в спектре Fe2p3/2 (см. табл. 2) коррелируют с данными табл. 3, за исключением образца 6. Однако изменения интенсивности окисления, наблюдаемые при естественном окислении поверхности, значительно меньше, чем при объемном принудительном окислении. Возможно, это связано с тем, что, как было показано выше, частицы порошка имеют внутреннюю структуру нанокристаллитов, по границам которых интенсивно происходит принудительное окисление.

Анализируя результаты по естественному окислению поверхности на воздухе, нельзя не отметить, что образцы до момента измерений прошли несколько стадий изготовления, обработки и хранения: 1) восстановление в водороде; 2) извлечение из реактора на воздух; 3) хранение в герметичной таре; 4) магнитная обработка на воздухе; 5) хранение в герметичной таре;

б) измерения. Промежуток времени между 2-й и 6-й стадией составлял 3—4 дня. Очевидно, что основной процесс окисления произошел уже на 2-й стадии, последующее окисление протекает более медленно. Вероятно, именно на этом этапе окисления произошли те изменения, которые были зафиксированы методом РФЭС и которые логично связать с действием МП.

Заключение

Установлено, что порошок железа, полученный восстановлением из нанопорошков α -Fe₂O₃, представляет собой чистую фазу α -Fe с размером ОКР = 90 нм. Обработка порошков в МП не привела к каким-либо изменениям в структуре и фазовом составе.

Установлено, что частицы порошка представляют собой сферические частицы, покрытые аморфной оболочкой, химический состав оболочки — Fe₂O₃/FeOOH.

Разработана методика определения толщины оболочки по отношению интенсивностей фотоэлектронных линий Fe⁰ и Fe_{ок} для сферических частиц.

Толщина оболочки в исходном образце порошка железа составила 6,9—7,8 нм, в образцах после обработки значения толщин оказались меньше на 10 % (40 с МО) и 20 % (180 с МО). Так как толщина естественного оксида характеризует интенсивность процесса окисления на воздухе, то можно предположить, что обработка в МП замедляет процессы окисления.

Исследования скорости коррозии показали, что МО уменьшает скорость окисления в агрессивной среде: чем больше время обработки, тем меньше скорость коррозии.

Библиографический список

1. Al'shic, V. I. Magnitoplasticheskii effekt: osnovnye svoistva i fizicheskie mehanizmy / V. I. Al'shic, E. V. Darinskaya, M. V. Kol-daeva, E. A. Petrzhik // Kristallografiya. – 2003. – Т. 48, N 5. – P. 838—867.
2. Golovin, Yu. I. Magnitoplastichnost' tverdyh tel / Yu. I. Golovin. – М.: Mashinostroenie-1, 2003. – 107 p.

3. Morgunov R. B. Spinovaya mikromehanika v fizike plastichnosti / R. B. Morgunov // UFN. – 2004. – Т. 174, N 2. – P. 131—153.
4. Golovin, Yu. I. Vliyanie magnitnogo polya na plastichnost', foto- i elektroluminescenciyu monokristallov ZnS / Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, A. A. Baskakov, M. V. Badylevich, S. Z. Shmurak // PZhETF. – 2004. – Т. 69, vyp. 2 – P. 114—118.
5. Golovin, Yu. I. Vliyanie magnitnogo polya na intensivnost' elektroluminescencii monokristallov ZnS / Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, A. A. Baskakov, S. Z. Shmurak // FTT. – 1999. – Т. 41, N 11. – P. 1944—1947.
6. Koplak, O. V. Magnitomehanicheskii effekt v pripoverhnostnykh sloyakh kremniya Cz-Si / O. V. Koplak, A. I. Dmitriev, R. B. Morgunov // FTT. – 2012. – Т. 54, Iss. 7. – P. 1350—1355.
7. Makara, V. A. Vliyanie slabogo magnitnogo polya na mikromehanicheskie i elektrofizicheskie harakteristiki kremniya dlya solnechnoi energetiki / V. A. Makara, O. A. Korotchenkov, L. P. Steblenko, A. A. Podolyan, D. V. Kalinichenko // FTP. – 2013. – Т. 47, Iss. 5. – P. 652—657.
8. Lee, J. D. Magnetic field effects on the surface morphology of Mn-oxide / J. D. Lee, H. S. Kim, S. Y. Jeong, K. H. Kim, J. J. Lee, B. Y. Ahn, S.-H. Na, S.-K. Lim // J. Korean Phys. Soc. – 2007. – V. 51, N 3. – P. 1109—1112.
9. Kim, J.-S. The effect of an applied magnetic field on the (111) texture of a NiFe layer for perpendicular magnetic recording media / J.-S. Kim, S.-H. Na, S.-K. Lim // J. Korean Phys. Soc. – 2012. – V. 61, N 1. – P. 93—96.
10. Chibirova, F. Kh. Magnetic effects in Co₃-XO₄ defect films from the data of emission Mössbauer spectroscopy / F. Kh. Chibirova // Phys. solid state. – 2001. – V. 43, N 7. – P. 1291—1298.
11. Chibirova, F. H. Osobennosti perestroiki defektnoi struktury magnetita v vihrevom magnitnom pole po dannym messbau-rovskoi spektroskopii / F. H. Chibirova // ZhFH. – 2008. – Т. 82, N 9. – P. 1—3.
12. Grosvenor, A. P. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds / A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre // Surf. Interface Anal. – 2004. – V. 36. – P. 1564—1574.
13. Grosvenor, A. P. Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES / A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre // Surf. Sci. – 2004. – V. 572. – P. 217—227.
14. Stervoedov, A. N. Osobennosti primeneniya rentgenovskoi fotoelektronnoi spektroskopii dlya opredeleniya tolshiny ul'tratonkih plenok / A. N. Stervoedov, V. M. Beresnev, N. V. Sergeeva // FIP FIP PSE. – 2010. – Т. 8, N 1. – P. 88—92.
15. Mohai, M. Calculation of overlayer thickness on curved surfaces based on XPS intensities / M. Mohai, I. Bertoti // Surf. Interface Anal. – 2004. – V. 36. – P. 805—808.
16. Tanuma, S. Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials / S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn // Ibid. – 1988. – V. 11. – P. 577—589.

Авторы выражают благодарность сотруднице НИФХИ им. Л. Я. Карпова Г. Н. Маркосян, проводившей измерения скорости коррозии, и сотруднику НИТУ МИСис А. Ф. Боруну за разработку методики определения толщины покрытия на сферических частицах порошка по данным РФЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 14.513.11.0006).

Исследования структуры и химического состава проводили на оборудовании центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСис.