

На правах рукописи



Волочаев Михаил Николаевич

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ТОНКИХ НАНОГРАНУЛИРОВАННЫХ ПЛЕНОК Co-ZrO_2 И
 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАНАРНОЙ
МЕТАЛЛОТЕРМИИ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» (СибГУ) и в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН).

Научный руководитель: Логинов Юрий Юрьевич, доктор физико-математических наук, профессор, проректор по научно-инновационной деятельности

Официальные оппоненты: Ситников Александр Викторович, доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», профессор кафедры физики твердого тела

Кузовникова Людмила Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент, Красноярский институт железнодорожного транспорта – филиал ФГБОУ ВО "Иркутский государственный университет путей сообщения", доцент кафедры «Математические и естественнонаучные дисциплины»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «__» _____ 2018 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета 003.075.01 при Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН), по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок – 50, стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИФ СО РАН и на сайте института <http://kirensky.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,



А.Н. Втюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Гранулированные наноконпозиты, состоящие из ферромагнитных наночастиц, встроенных в полупроводниковые (In_2O_3 , TiO_2 , ZnO , SnO_2) или диэлектрические (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2) матрицы, широко исследуются, как с фундаментальной точки зрения, так и точки зрения практических применений [1-3]. Наногранулированные пленки Co-ZrO_2 , привлекают внимание исследователей благодаря своим магнитомягким характеристикам [4], благодаря которым пленки использовались в качестве прослойки для уменьшения вихревых токов в высокочастотных DC-DC преобразователей, рассчитанных на большие токи и низкие напряжения [5]. Пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ широко исследуются благодаря ярко выраженному эффекту магнитосопротивления, достигающему 8 % в полях 12 kOe при комнатной температуре [6]. Однако, магнитные и физико-химические свойства этих наноконпозитов сильно зависят от способа получения, размера частиц, концентрации и химической связи между наночастицами и матрицей [7]. Для изготовления гранулированных наноматериалов широко используются методы мокрой химии, такие как золь-гель метод, электрохимическое осаждение, микроэмульсионный метод [8, 9], а также физические методы изготовления: магнетронное распыление, импульсное лазерное осаждение, ионная имплантация [4, 6, 10] и т. д. Однако поиск новых способов создания гибридных тонкопленочных наноконпозитов является на сегодняшний день актуальной задачей.

Металлотермические реакции между Al, Be, Mg, V, Hf, Li, Ta, Ti, Zr и оксидами SnO_2 , WO_3 , MoO_3 , CuO , V_2O_5 , I_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 широко исследуются, так как реагируют с высвобождением большого количества тепла, протекают автоволновом режиме и широко используется для получения новых материалов. Для традиционных термитных смесей, которые содержат частицы микронного размера, скорость горения составляет от нескольких сантиметров до нескольких метров в секунду. Однако нанопорошковых термитных смесях металлотермические реакции протекают в СВС-режиме со скоростями до 1 km/s и имеют высокие температуры горения (до 3500 °C). В тонкопленочном состоянии из-за отвода тепла, обусловленного наличием подложки, реакция протекает с меньшими скоростями и при более низких температурах. Поэтому одним из перспективных методов получения магнитных наногранулированных пленок является планарная металлотермия, основанная на проведении металлотермических реакций между тонкопленочными слоями реагентов (слоем оксида ферромагнитного металла и металла восстановителя) при вакуумном отжиге. При этом продукт реакции представляет собой пленку, состоящую из магнитных наногранул в оксидной матрице. Данный метод был успешно применен для изготовления наногранулированных пленок следующих составов: $\text{Fe-In}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ и Fe-ZrO_2 [11-13]. Полученные пленки состояли из наногранул со средним размером до 50 nm, распределенных в оксидной матрице, и проявляли ферромагнитные свойства. В отличие от других методов,

пленки, полученные с помощью металлотермических реакций, имеют высокую термическую и временную стабильность. Поэтому применение и развитие метода планарной металлотермии в новых тонкопленочных системах, и исследование их физических свойств является актуальным.

Однако исследования показали, что наногранулы формируются в один слой под оксидом металла восстановителя, а при толщине исходных слоев в несколько сотен нанометров ферромагнитный металл восстанавливается в виде сплошной пленки. Также для исследования таких явлений как магнитосопротивление, термоэлектрические эффекты и пр. с целью применения тонкопленочных нанокомпозитов в прикладных задачах целесообразно изготавливать многослойные наногранулированные структуры. В связи с этим исследование факторов, влияющих на размер наногранул, а также изготовление многослойных наногранулированных пленок является важной прикладной задачей для получения методом планарной металлотермии новых наноматериалов с заданными структурными и магнитными свойствами.

Цель настоящей диссертационной работы – установление особенностей структуры, магнитных и электрических свойств тонких наногранулированных пленок Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, полученных методом планарной металлотермии.

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

1. Изготовить наногранулированные пленки Co-ZrO_2 с помощью металлотермической реакции в двухслойной пленочной системе, состоящей из нанослоев Co_3O_4 и Zr , и исследовать структурные особенности, магнитные и электрические свойства полученных пленок.
2. Изготовить наногранулированные пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ с помощью металлотермической реакции в двухслойной пленочной системе, состоящей из нанослоев Co_3O_4 и Al , и исследовать структурные особенности, магнитные и электрические свойства полученных пленок.
3. Исследовать влияние условий изготовления исходных тонкопленочных реагентов (толщина исходного слоя Co_3O_4 и способ его изготовления, последовательность чередования слоев $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ и $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$) на структурные особенности наногранулированных $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленок.
4. Исследовать возможность изготовления многослойных $(\text{Co-Al}_2\text{O}_3)_n$ наногранулированных пленок методом планарной металлотермии в мультислойных пленках $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_n$, а также исследовать структурные и магнитные характеристики полученных пленок.

Научная новизна работы

1. Впервые методом планарной металлотермии между нанослоем Co_3O_4 , и нанослоем металла-восстановителя (Zr , Al) получены наногранулированные ферромагнитные пленки Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ содержащие наногранулы кобальта в оксидной матрице (ZrO_2 либо $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Показано, что восстановленный кобальт характеризуется двухфазной структурой ГЦК + ГПУ.

2. Предложен и реализован новый способ изготовления тонкопленочных прекурсоров в различной последовательности $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ либо $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$, а также многослойный прекурсор $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_n$. Наногранулированные пленки $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ полученные из таких прекурсоров содержат изолированные наногранулы ГЦК кобальта в матрице $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Благодаря предложенному способу впервые методом планарной металлотермии получены многослойные наногранулированные пленки $(\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3)_n$.
3. Показано, что форма гранул Co близка к сферической, средний размер приблизительно равен толщине исходного слоя Co_3O_4 , а сами гранулы распределены в одной плоскости.
4. Установлено, что общей особенностью наногранулированных пленок изготовленных методом планарной металлотермии является температурная зависимость электрического сопротивления полупроводникового типа с термически активированным режимом проводимости, что свидетельствует об отсутствии электрического протекания по металлическим гранулам.

Практическая значимость

Предложенный способ получения наногранулированных пленок может быть применен при изготовлении наногранулированных материалов для магниточувствительных элементов, элементов для устройств спинтроники и СВЧ фильтров, термоэлектрических преобразователей энергии на основе гранулированных сред, термически и износостойких каталитических покрытий и пр. Низкая температура нагрева необходимая для изготовления наногранулированных пленок $\text{Co}-\text{ZrO}_2$ предполагает возможность изготовления на основе циркония плёночных сред на гибких подложках для создания различных элементов современной “гибкой” наноэлектронники.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №16-03-00069 «Твердофазный синтез и исследование физико-химических свойств ферромагнитных нанокомпозитов» и конкурса УМНИК 15-5 Фонда содействию инновациям, договор №6652ГУ/2015, «Разработка технологии твердофазного синтеза магнито пленочных композитов $\text{Co}-\text{ZrO}_2$ и $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ »

Основные положения, выносимые на защиту

1. Метод планарной металлотермии позволяет получать наногранулированные ферромагнитные пленки $\text{Co}-\text{ZrO}_2$ и $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ содержащие наногранулы кобальта в оксидной матрице.
2. Наногранулы кобальта со структурой ГЦК + ГПУ в оксидной матрице (ZrO_2 либо $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) получаются в результате металлотермических реакций между нанослоем Co_3O_4 , полученным термическим окислением пленки Co и нанослоем металла- восстановителя (Zr , Al).
3. Магнетронное распыление кобальта в смеси газов $\text{Ar} + \text{O}_2$ и магнетронное распыление алюминия в среде чистого аргона позволяет изготавливать бислойный прекурсор в различной последовательности $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ либо $\text{Al}/$

Co_3O_4 , а также многослойный прекурсор $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_n$. Наногранулированные пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ полученные из таких прекурсоров содержат изолированные наногранулы ГЦК кобальта в матрице $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4. Форма гранул пленок изготовленных методом планарной металлотермии близка к сферической, средний размер приблизительно равен толщине исходного слоя Co_3O_4 , а сами гранулы распределены в одной плоскости.
5. Температурная зависимость электрического сопротивления наногранулированных пленок изготовленных методом планарной металлотермии характерна для полупроводникового композита с термически активированным режимом проводимости.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались на XIX Международной научно-практической конференции «Решетневские чтения» (г. Красноярск, 2015), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016), XXI Международной научно-практической конференции «Решетневские чтения» (г. Красноярск, 2017), LI школе ПИЯФ и молодежной конференции по физике конденсированного состояния (г. Санкт-Петербург, 2018),

Публикации по теме работы. Материалы диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в реферируемых зарубежных и российских научных журналах, подана 1 заявка на патент (положительное решение) а также в тезисах 4 докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в постановке целей и задач настоящей диссертационной работы, изготовлении и электронно-микроскопических исследований пленочных образцов, а также в интерпретации полученных результатов, подготовке и написанию научных работ по результатам исследований.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 147 печатных страницах, содержит 56 рисунков, 7 таблиц. Диссертация состоит из пяти глав, заключения и списка литературы из 191 наименований.

Основное содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

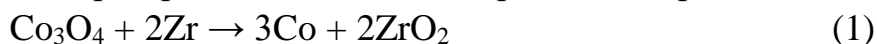
В первой главе приведен литературный обзор работ, посвященных наногранулированным пленкам, их классификации и применению. Особое внимание отведено работам по получению и исследованию физических свойств

тонких наногранулированных пленок на основе оксидных матриц, в частности Co-ZrO₂ и Co-Al₂O₃ пленок, содержащих наногранулы кобальта в ZrO₂ либо Al₂O₃ матрице. Рассмотрены основные методы и технологии получения наногранулированных тонких пленок.

Во второй главе представлено научное оборудование, методы получения и исследования тонких магнитных наногранулированных Co-ZrO₂ и Co-Al₂O₃ пленок. Описаны технологии получения исходных двухслойных пленок Co₃O₄/Zr и Co₃O₄/Al и метод изготовления наногранулированных пленок. Приводятся методики исследования особенностей протекания металлотермических реакций в Co₃O₄/Zr и Co₃O₄/Al тонких пленках. Особое внимание уделено электронно-микроскопическим методам исследования пленок и подготовки образцов для электронной микроскопии.

Третья глава посвящена получению и исследованию физических свойств наногранулированных тонких пленок Co-ZrO₂, содержащих наногранулы кобальта, распределенные в диэлектрической ZrO₂ матрице, при металлотермической реакции в Co₃O₄/Zr двухслойных пленках. Представлены результаты исследований структуры, магнитных и электрических свойств Co-ZrO₂ пленок. Изучены особенности протекания металлотермической реакции в Co₃O₄/Zr двухслойных пленках.

В разделе 3.1 представлены результаты исследований процесса изготовления Co-ZrO₂ наногранулированных пленок из двухслойных Co₃O₄/Zr тонкопленочных реагентов при протекании металлотермической реакции



в процессе вакуумного отжига исходных слоистых тонкопленочных структур с помощью магнитных и электрических измерений. На рисунке 1, а приведена температурная зависимость степени восстановления чистого кобальта от температуры отжига $\eta(T)$, которая определялась как отношение магнитного момента ($M = M_S^{\text{Co}} \cdot V$, где M_S^{Co} - намагниченность насыщения кобальта, V - объем магнитной фазы) двухслойной пленки Co₃O₄/Zr к магнитному моменту пленки Co до его окисления: $\eta(T) = M_S^{\text{Co}} \cdot V(T) / M_S^{\text{Co}} \cdot V_0 = V(T) / V_0$, где $V(T)$ - объем восстановленного кобальта после отжига при температуре T , V_0 - объем кобальта до окисления. До температуры 250 °С намагниченность насыщения была близка к нулю, что означало отсутствие реакции между слоями Co₃O₄ и Zr. Степень восстановления резко увеличилась при температуре отжига 300 °С и достигла максимума $\eta \sim 0,8$ при температуре отжига 500 °С. Это означает, что металлотермическая реакция Co₃O₄ и Zr началась при температуре 250 °С и 80 % кобальта восстановилось цирконием. При дальнейшем отжиге $\eta(T)$ не изменялась. Петля гистерезиса, полученная с пленок после отжига при температуре 500 °С (вставка на рисунке 1, а) показывает, что Co-ZrO₂ пленки обладают достаточно высокой намагниченностью насыщения ($\sim 600 \text{emu/cm}^3$)

при поле насыщения $H_s > 5000 \text{ Oe}$. Характер петли указывает, что восстановленный кобальт находится в виде случайно ориентированных ферромагнитных наногранул, а также некоторого количества суперпарамагнитных кобальтовых частиц.

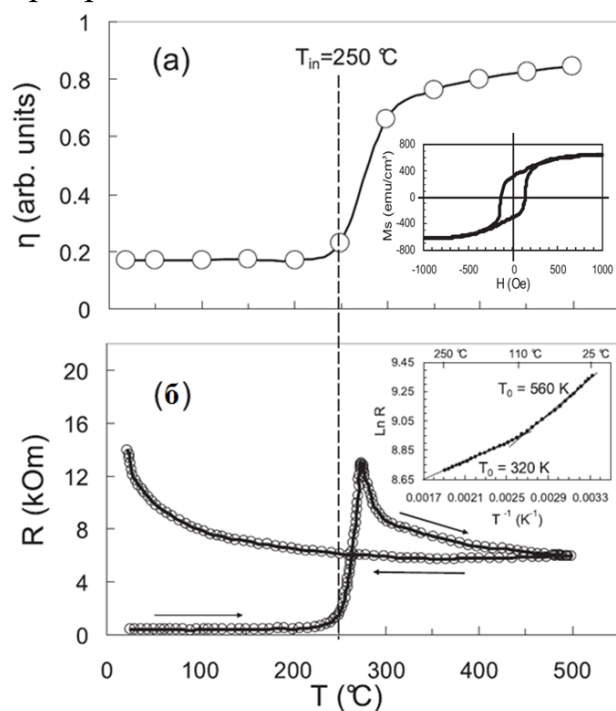


Рисунок 1. (а) График зависимости степени восстановления Co от температуры отжига T для двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ пленки. Петля гистерезиса, полученная с Co-ZrO_2 пленки, после отжига при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (вставка). (б) График температурной зависимости электрического сопротивления двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ пленки, нагретой до $500 \text{ }^\circ\text{C}$. На вставке показан график $\ln R$ от T^{-1} для образца Co-ZrO_2 при охлаждении от $250 \text{ }^\circ\text{C}$ до $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

In-situ измерения температурной зависимости электросопротивления $R(T)$ при вакуумном отжиге $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ тонких пленок, приведенные на рисунке 1, б хорошо согласуются с зависимостью $\eta(T)$. Резкое увеличение электросопротивления при температуре выше $250 \text{ }^\circ\text{C}$ связано с образованием изолирующей ZrO_2 матрицы и началом металлотермической реакции (1), а последующее его уменьшение в интервале температур $300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ связано с ростом наногранул кобальта, которые увеличивают проводимость пленки в целом. В интервале температур $400 \text{ }^\circ\text{C}$ - $500 \text{ }^\circ\text{C}$ электрическое сопротивление слабо зависит от температуры отжига, и предполагается, что реакция между Zr и Co_3O_4 была завершена при $500 \text{ }^\circ\text{C}$. При снижении температуры ниже $500 \text{ }^\circ\text{C}$, образцы стали проявлять металлическое поведение, связанное с ростом зерен Co, которое в конечном итоге сформировало перколяционный кластер в диэлектрической матрице ZrO_2 . По мере того как полученные в процессе отжига образцы Co-ZrO_2 охлаждались до температуры инициирования $T_{in} \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$, процессы после реакции продолжались и способствовали изоляции наночастиц Co в матрице ZrO_2 и началу увеличения электрического сопротивления, характерного для гранулированных тонкопленочных сред, которое описывается выражением $R(T) = R_0 \exp[(T_0/T)^n]$, где $n = 1$ соответствует термически активированному механизму проводимости [14]. Оптимальная аппроксимация экспериментальных данных для пленок Co-ZrO_2 показывает, что приведенная выше зависимость $R(T)$ справедлива для двух температурных диапазонов: $20 \text{ }^\circ\text{C}$ - $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_0 = 560 \text{ K}$, $E_{a1} = 0,048 \text{ eV}$) и $110 \text{ }^\circ\text{C}$ - $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_0 = 320 \text{ K}$, $E_{a1} = 0,0275 \text{ eV}$), изображенных как зависимость $\ln R$ от T^{-1} , приведенная

на вставке рисунка 1, б, что позволяет сделать вывод о преобладающем термически активированном механизмом проводимости в Co-ZrO_2 пленках.

Раздел 3.2 посвящен структурным исследованиям двухслойных $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ тонких пленок при вакуумном отжиге методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, включая дифракционный и элементный анализ.

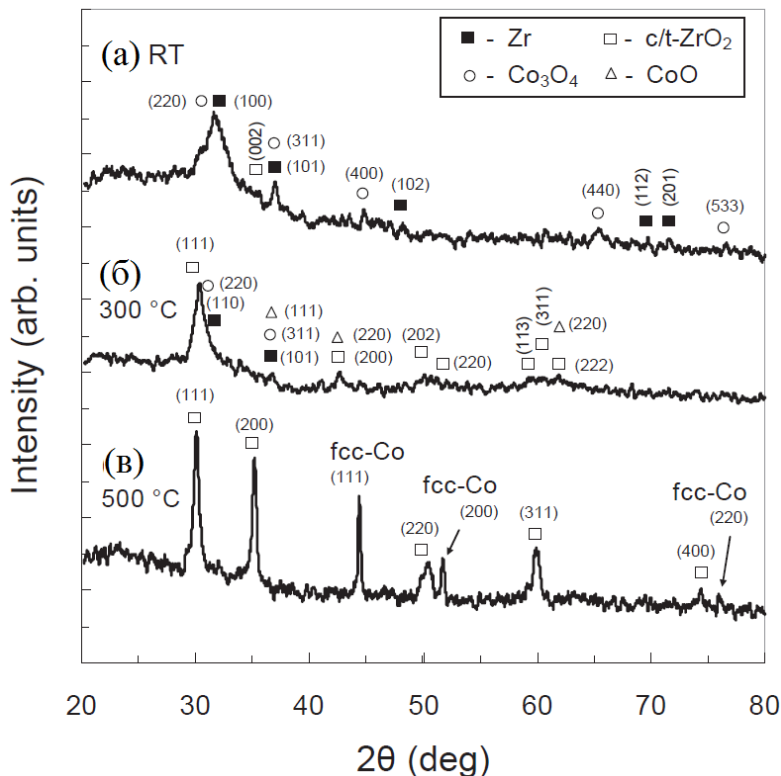


Рисунок 2. Рентгенограммы исходной двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ пленки (а), отожженной при температуре 300 °С (б) и 500 °С (в).

Результаты рентгеноструктурного анализа, представленные на рисунке 2 показывают, что исходные двухслойные пленки (рисунок 2, а) состоят из мелкодисперсного оксида кобальта Co_3O_4 и металлического Zr . После отжига при температуре 300 °С (рисунок 2, б) рефлексы от фазы Co_3O_4 исчезают и появляется пик от высокотемпературной фазы оксида циркония кубической, либо тетрагональной (c/t-ZrO_2). Рефлексов от металлического кобальта не наблюдается, поскольку на начальном этапе реакции он находится в нанокристаллическом состоянии. После отжига при температуре 500 °С (рисунок 2, в) дифрактограмма содержит четкие пики высокотемпературных фаз ГЦК кобальта и оксида циркония c/t-ZrO_2 .

Исследования структуры методами просвечивающей электронной микроскопии показали, что двухслойная пленка в исходном состоянии нанокристаллическая с характерным размером кристаллитов менее 5 nm содержит фазы Co_3O_4 и металлического Zr , что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. Однако, *in situ* дифракционные исследования пленок при отжиге в колонне микроскопа показали формирование рефлексов фазы оксида кобальта CoO , начиная с 260 °С, которые полностью исчезли при температуре 500 °С. При этом дифракционные

пики кобальта начали формироваться при температуре 400 °С и выше. Данные результаты согласуются с кривой R(T), а также показывают, что процесс получения пленок происходит с образованием CoO, как промежуточного продукта реакции (1). На рисунке 3 представлены типичные изображение структуры и картина микродифракции пленки Co-ZrO₂ после отжига при температуре 500 °С.

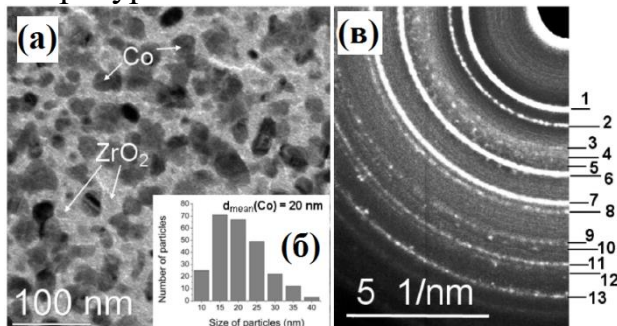


Рисунок 3. Электронно-микроскопическое изображение Co-ZrO₂ пленки (а) и картина микродифракции электронов, снятая с области 1 μm(б).

Темные области соответствуют зернам Co и области света - матрице ZrO₂. Наночастицы Co имеют сфероподобную форму и равномерно распределены в матрице. электронный дифракционный анализ показывают, что конечным продуктом реакции являются наночастицы ГПУ-Co и ГЦК-Co, встроенные в нанокристаллическую матрицу состоящую из смеси фаз высокотемпературного c/t-ZrO₂ и низкотемпературного m-ZrO₂ (таблица 1).

№	m-ZrO ₂	c/t-ZrO ₂	ГПУ-Co	ГЦК-Co
1	(-111) (111)	(111)		
2	(200)	(002) (200)		
3	(113)		(100)	
4			(002)	(111)
5	(024)		(101)	
6	(122) (221)	(202) (220)		(200)
7	(213) (312)	(311)		
8	(023) (321)			
9	(041)	(004) (400)	(110)	(220)
10	(-232)	(114)		
11	(-313)	(420)	(201)	
12	(242)	(421)		(311)
13		(511)		(222)

Таблица 1. Расшифровка дифракционной картины (рисунок 3, б)

Средний размер наногранул Co составляет 20 nm (рисунок 3, б), что превышает суперпарамагнитный критический размер, который составляет ~ 14 nm для наночастиц Co [16]. Гистограмма показывает, что образцы Co-ZrO₂ содержат некоторое количество суперпарамагнитных наночастиц Co, что согласуется с результатами магнитных измерений.

Четвертая глава посвящена исследованию тонких магнитных пленок Co-Al₂O₃, полученных методом планарной металлотермии из двухслойных пленок Co₃O₄/Al. Представлены результаты структурных, магнитных и электрических измерений, с помощью которых исследованы физические свойства Co-Al₂O₃ тонких пленок и изучены особенности протекания металлотермической реакции между тонкими слоями Co₃O₄ и Al.

Раздел 4.1 посвящен исследованиям процесса изготовления Co-Al₂O₃ наногранулированных пленок с помощью магнитных измерений и in situ измерений электросопротивления при вакуумном отжиге двухслойных Co₃O₄/Al тонких пленок для инициирования металлотермической реакции



На рисунке 4, а приведена температурная зависимость степени восстановления чистого кобальта от температуры отжига $\eta(T)$ определенная аналогично, как и для пленок Co-ZrO_2 .

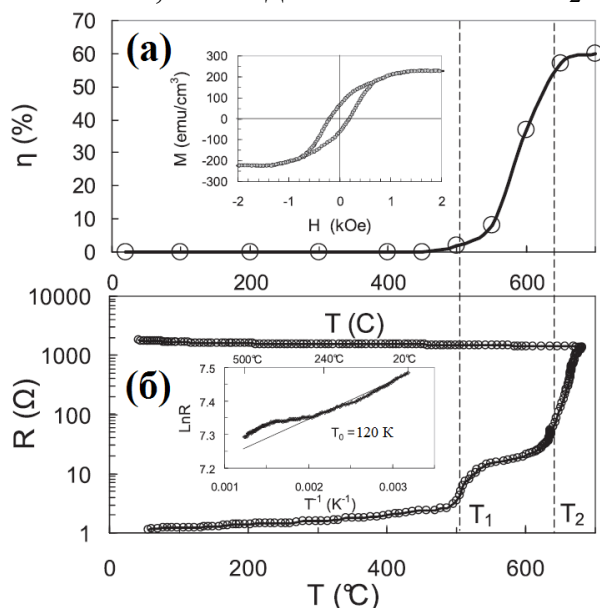


Рисунок 4. График зависимости степени восстановления Co в зависимости от температуры отжига T для двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ пленки (а). График температурной зависимости электрического сопротивления двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ пленки, нагретой до 700°C . На вставке показан график $\ln R$ от T^{-1} для образца $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ после охлаждения от 500°C до 20°C .

До температуры $\sim 500^\circ\text{C}$ намагниченность насыщения оставалась равной нулю, что указывало на отсутствие реакции между слоями Al и Co_3O_4 . По мере того, как температура отжига возрастала выше $T_1 \sim 500^\circ\text{C}$, степень восстановления стала резко возрастать до $T_2 \sim 650^\circ\text{C}$ и достигла максимума $\eta \sim 60\%$ при 700°C . Из этого следует, что металлотермическая реакция (2) имеет температуру инициирования $T_{\text{ин}} = T_1 \sim 500^\circ\text{C}$ и температуру завершения порядка 700°C , при которой происходит максимальная степень восстановления металлического кобальта (более 60%). На вставке рисунка 4, а приведена петля гистерезиса, снятая с $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленок. Форма петли, отношение $M_r/M_s \sim 0,3$ и значение поля насыщения $H_{\text{sat}} \sim 1,5 \text{ kOe}$ по сравнению с величиной коэрцитивной силы $H_c \sim 200 \text{ Oe}$ указывают что кобальт присутствует в виде однодоменных ферромагнитных частиц, не связанных обменным взаимодействием [15]. Однако в образцах присутствует и некоторое количество суперпарамагнитных частиц, которые способствуют уменьшению остаточной намагниченности и сильно увеличивают поле насыщения.

На рисунке 4, б показаны результаты *in situ* измерений электросопротивления при вакуумном отжиге $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ пленок, которые хорошо согласуются с результатами измерений $\eta(T)$. При температуре выше $T_1 = T_{\text{ин}} \sim 500^\circ\text{C}$ происходит резкое увеличение электрического сопротивления до температуры 550°C , связанное с окислением алюминия при инициировании металлотермической реакции (2), затем плавное увеличение до $T_2 \sim 650^\circ\text{C}$, связанное с ростом наногранул кобальта и резкое увеличение электросопротивления в интервале температур $650^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$, что связано с образованием изолирующей Al_2O_3 матрицы. Немонотонный характер кривой $R(T)$ указывает возможное образование промежуточных продуктов металлотермической реакции (2). Выше 700°C электрическое сопротивление и

степень восстановления практически не изменялись, что свидетельствует о завершении металлотермической реакции между Al и Co_3O_4 при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Охлаждение образцов до комнатной температуры привело к увеличению сопротивления, при этом в интервале температур $230\text{ }^\circ\text{C}$ - $20\text{ }^\circ\text{C}$ зависимость $\ln R$ от T^{-1} (вставка на рисунке 4, б) имеет линейный характер ($T_0 = 120\text{ K}$, $E_a = 0,01\text{ eV}$), что типично для термически активированного режима проводимости в гранулированных средах на основе диэлектрических матриц. Нелинейность кривой $\ln R(T^{-1})$ выше температуры $230\text{ }^\circ\text{C}$ связана с постреакционными процессами в образцах при их остывании.

В разделе 4.2 приведены результаты рентгеноструктурных исследований $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ пленок при ступенчатом вакуумном отжиге, а также структурные исследования $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ тонких пленок методами ПЭМ, включая дифракцию электронов и элементный анализ.

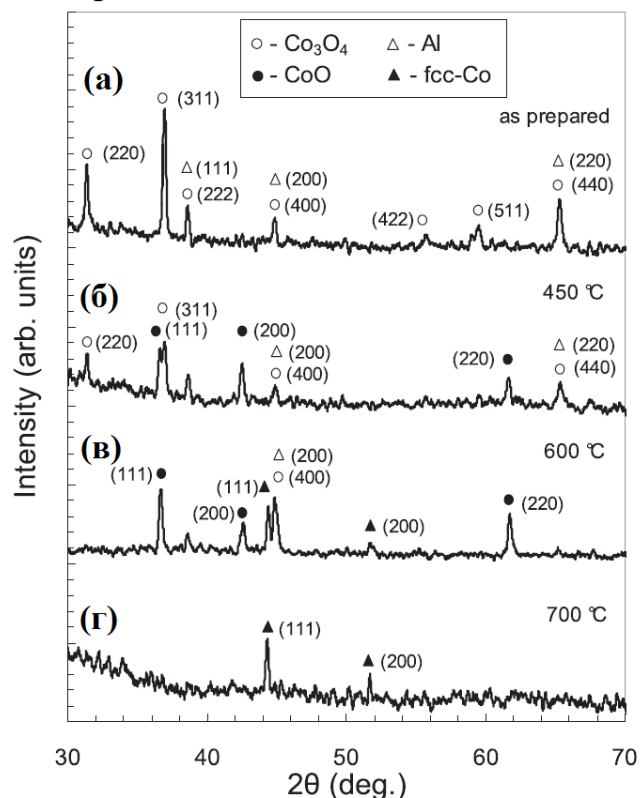


Рисунок 5. Рентгенограммы исходной двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ пленки (а), отожженной при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ (б), $600\text{ }^\circ\text{C}$ (в) и $700\text{ }^\circ\text{C}$ (г)

Дифрактограмма, полученная с исходных двухслойных пленок (рисунок 5, а) содержит рефлексы поликристаллических фаз Co_3O_4 и Al. После отжига при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность пиков от Co_3O_4 и Al снизилась, и появились пики от фазы CoO (рисунок 5, б). После отжига при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 5, в) рефлексы от Co_3O_4 исчезли, и, наряду с пиками от CoO, появились отражения (111) и (200) от высокотемпературной кубической фазы кобальта. После отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$ остались только отражения (111) и (200) от высокотемпературной фазы ГЦК-Co, что указывает на рост зерен Co, и нет явных пиков фаз ГПУ-Co и Al_2O_3 (рисунок 5, г). Таким образом, рентгеноструктурные исследования показывают, что процесс формирования

Co-Al₂O₃ пленок проходит в два этапа с образованием CoO, как промежуточного продукта металлотермической реакции (2), аналогично пленкам Co-ZrO₂.

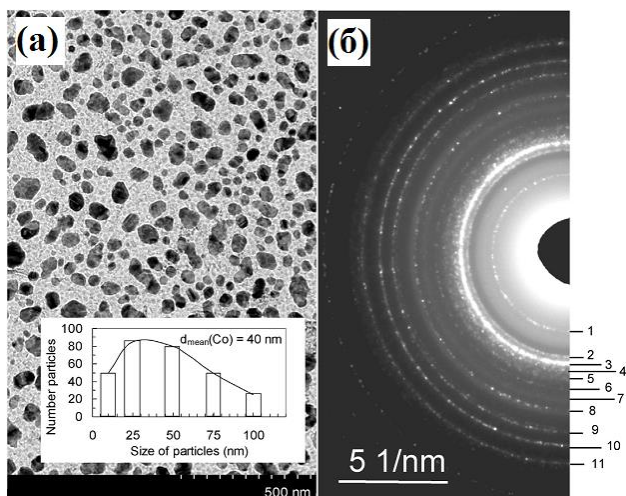


Рисунок 6. ПЭМ изображение (а) и соответствующая картина микродифракции электронов (б) Co-Al₂O₃ пленки.

Результаты ПЭМ исследований, приведенные на рисунке 6, наглядно подтверждают факт образования наногранул в пленках после отжига при 700 °С. Анализ снимков (рисунок 6, а) показывает, что наногранулы Co имеют размер 20-120 nm, средний размер ~ 40 nm (вставка на рисунке 6, а) больше суперпарамагнитного критического размера (~ 14 nm) для наночастиц Co [16], а расстояние между большинством наногранул более 20 nm, что на порядок превышает длину обменного магнитного взаимодействия (~ 2 nm) в кобальте [17]. Следует также отметить, что пленки содержали некоторое количество частиц, размером менее 15 nm, что соизмеримо с критическим суперпарамагнитным размером (~ 14 nm) частиц кобальта. Данные результаты находятся в хорошей корреляции с магнитными характеристиками пленок.

№	α -Al ₂ O ₃	ГПУ-Co	ГЦК-Co	CoAl ₂ O ₄
1				(220)
2	(104)	(100)		(311)
3	(113)	(002)	(111)	(400)
4		(101)		
5	(024)		(200)	
6	(116)			(422)
7	(211)			(511)
8	(214)			(440)
9	(1010)	(110)	(220)	(533)(622)
10	(220)			(444)
11		(201)	(311)	(642)

Таблица 2. Расшифровка дифракционной картины (рисунок 4.4)

Результаты расшифровки дифракционной картины (рисунок 6, б), приведенные в таблице 2, показали наличие дополнительной фазы AlCo₂O₄, что подтверждает неполное восстановление кобальта при металлотермической реакции (2).

Пятая глава посвящена исследованию тонких магнитных пленок Co-Al₂O₃, изготовленных из двухслойных Co₃O₄/Al и многослойных (Co₃O₄/Al)_n прекурсоров, полученных магнетронным распылением. Представлены результаты структурных и магнитных исследований полученных пленок.

В разделе 5.1 приведены технологические особенности изготовления исходных тонкопленочных реагентов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ методами магнетронного распыления.

Раздел 5.2 посвящен структурным и магнитным исследованиям $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленок, полученных из двухслойных $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ и $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$ тонкопленочных прекурсоров. Результаты ПЭМ исследований пленок, полученных из $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ слоистой системы, приведены на рисунке 7.

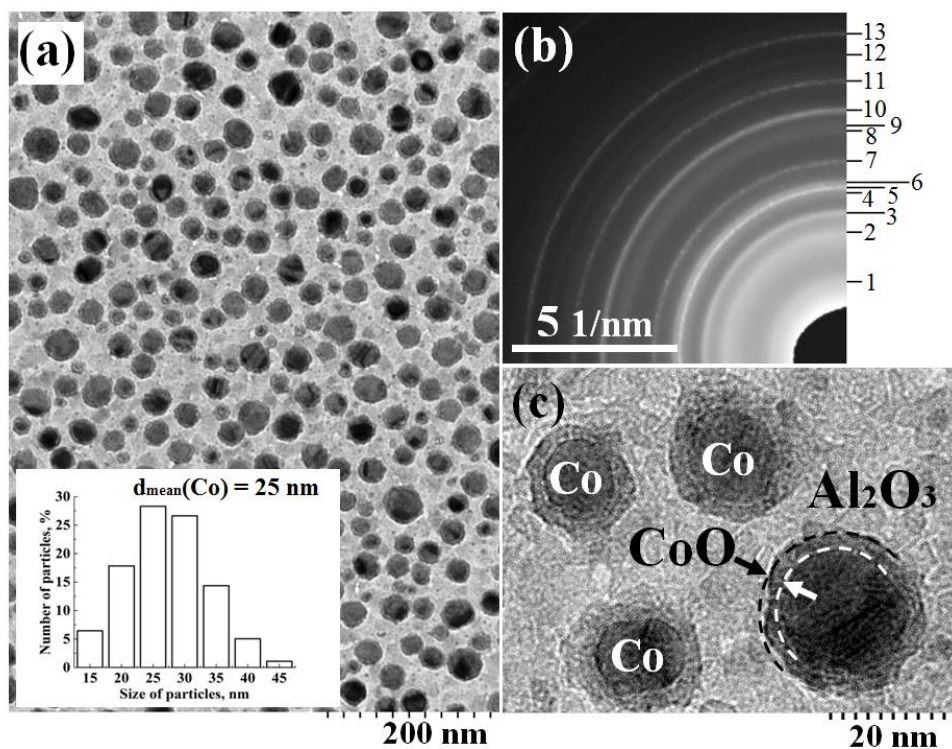


Рисунок 7. ПЭМ изображение (а), картина микродифракции (б) и ПЭМ изображение высокого разрешения (с) $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленки.

Полученные пленки (рисунок 7, а) представляют собой наногранулированную среду, содержащую изолированные наногранулы кобальта сферической формы со средним размером порядка 25 нм, равномерно распределенные в Al_2O_3 матрице. Поверхностная доля частиц, оцененная из ПЭМ изображений, составляет $\sigma \approx 0.34 \pm 0.05$

№ кольца	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ГЦК-Co	CoO
1	(111)		
2	(220)		
3	(311)		
4			(200)
5		(111)	
6	(400)		
7		(200)	
8	(511)		
9			(220)
10	(440)		
11		(220)	
12	(444)		
13		(311)	

Таблица 3. Индексация дифракционной картины (рисунок 7, б)

На рисунке 7, б приведена картина дифракции электронов, расшифровка которой (таблица 3) показала наличие высокотемпературных фаз оксида

алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ металлического ГЦК-Co, а также слабые отражения от фазы оксида кобальта CoO.

ПЭМ изображение высокого разрешения (рисунок 7, в), показывает, что частицы окружены CoO оболочкой толщиной 2–3 nm, поскольку контраст от оболочки темнее, чем от нанокристаллической Al_2O_3 матрицы, то средняя атомная масса оболочки больше чем у Al_2O_3 , что указывает на присутствие кобальта в ее составе.

На рисунке 8 приведен график зависимости среднего размера Co частиц от толщины исходного слоя Co_3O_4 . Точками обозначены экспериментальные данные, штрихпунктирная линия - аппроксимация (характер зависимости близок к линейному). Данный результат показывает возможность изготовления пленок с заданными структурными параметрами.

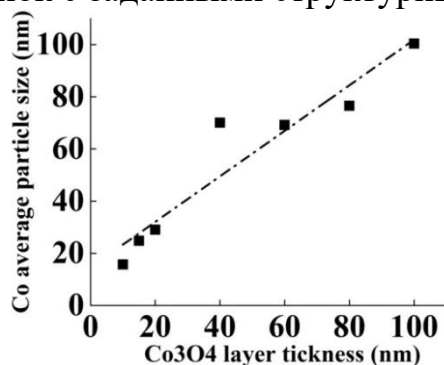


Рисунок 8. График зависимости среднего размера наногранул кобальта от толщины исходного слоя Co_3O_4 .

На рисунке 9, а приведено ПЭМ изображение поперечного среза исходной пленки $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$, на котором видны слои оксида кобальта алюминия с четким интерфейсом без признаков перемешивания. Изображение поперечного среза этой же пленки после отжига при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ показано на рисунке 9, б. Отчетливо видно образование наногранул кобальта, частично погруженных в подложку и окруженных Al_2O_3 матрицей.

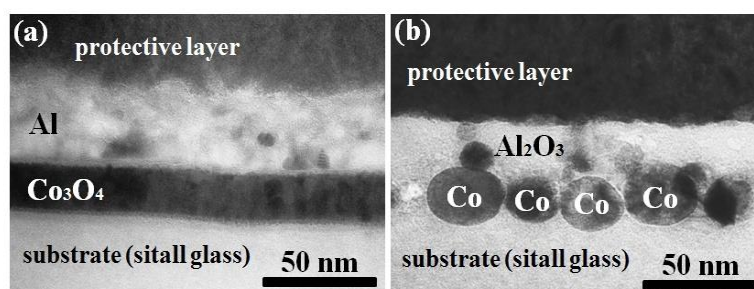


Рисунок 9. ПЭМ изображения поперечного сечения пленки $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ в исходном состоянии (а) и после отжига (б).

При напылении слоя Co_3O_4 поверх Al (рисунок 10, а) и последующем вакуумном отжиге данной структуры наногранулы кобальта формируются на поверхности слоя оксида алюминия (рисунок 10, б, в).

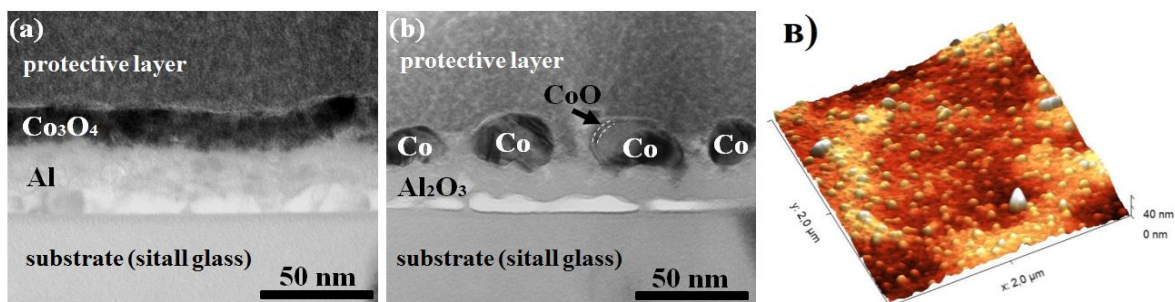


Рисунок 10. ПЭМ изображения поперечного сечения пленки Al/Co₃O₄ в исходном состоянии (а), после отжига (б), АСМ изображение поверхности Co-Al₂O₃ пленки (в)

Полученные данные подтверждают формирование изолированных наногранул равномерно распределенные по поверхности пленки. Поверхностная доля частиц, оцененная из АСМ изображения, составляет $\sigma \approx 0.31 \pm 0.05$. Возможность изготовления пленок с наногранулами на поверхности позволяет расширить область потенциального применения наногранулированных пленок в качестве каталитически активных покрытий, а поскольку частицы прочно связаны с оксидной основой, то такие покрытия будут обладать большой температурной стабильностью и износостойкостью.

На рисунке 11 приведены кривые намагничивания, снятые с Co-Al₂O₃ пленок, полученных из Al/Co₃O₄. Для пленок, полученных из Co₃O₄/Al структур, результаты магнитных измерений идентичны.

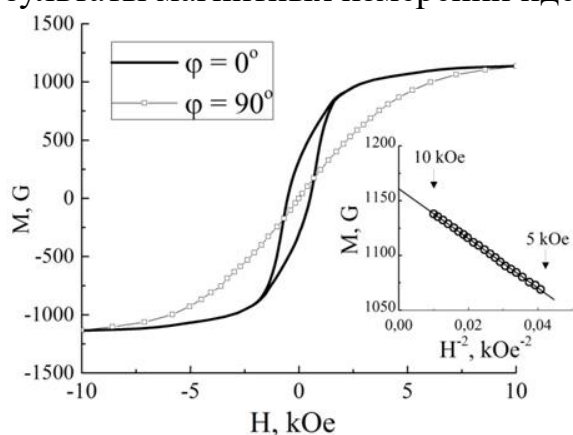


Рисунок 11. Кривые намагничивания наногранулированных пленок Co-Al₂O₃, снятые в плоскости пленки ($\varphi = 0^\circ$) и перпендикулярно пленке ($\varphi = 90^\circ$).

Увеличенное значение коэртивной силы $H_c \sim 510$ Oe характерно для ансамбля однодоменных ферромагнитных частиц, а также вблизи порога однодоменности [18]. Критический диаметр однодоменности для сферических частиц с аксиальной магнитной анизотропией определяется выражением [17]:

$$D_{\text{КР}} = \frac{72\sqrt{K}}{\mu_0 A} \quad (3)$$

A - обменная жесткость, $A_{\text{Co}} = 10,3$ pJ/m, K - константа магнитокристаллической анизотропии для ГЦК кобальта порядка $K_{\text{ГЦК-Co}} \approx 1,112 \cdot 10^6$ erg/cm³, [19] M_S - намагниченность насыщения (для кобальта $M_{S_{\text{ГЦК-Co}}} = 1400$ G). Для ГЦК кобальта $D_{\text{КР}} \approx 30$ nm (~ 70 nm для ГПУ-Co). Согласно ПЭМ исследованиями (см. рисунок 8, 9, б и 10, б) $D_{\text{КР}} > D_{\text{СР}} \approx 25$ nm, пленки преимущественно состоят из однодоменных наногранул, не связанных обменным взаимодействием, поскольку межчастичные расстояния намного превышают длину обмена (~ 2 nm). Величина намагниченности, вычисленная

приведением магнитного момента к полному объему кобальта в образце (в предположении, что Co представлен только в виде ГЦК фазы), приближается к насыщению согласно закону Акулова (линейная зависимость M от H^{-2} (вставка на рисунке 11)), справедливого для ансамбля ферромагнитных наночастиц, не связанных обменным взаимодействием [20]:

$$M = M_s \cdot \left(1 - \left(a \frac{2 \cdot K}{M_s H} \right) \right) \quad (4)$$

K – константа анизотропии гранулы, M_s – намагниченность насыщения, a – коэффициент, принимающий значение $(1/15)^{1/2}$ для одноосной анизотропии и $(2/105)^{1/2}$ для трехосной [21].

Величина намагниченности насыщения $M_s = (1160 \pm 20)$ G, полученная экстраполяцией к оси ординат (вставка на рисунке 11) меньше намагниченности насыщения чистого ГЦК Co ($M_{s_ГЦК} = 1400$ G). Таким образом, степень восстановления можно оценить как $\eta = M_s / M_{s_ГЦК} = 0.83 \pm 0.02$. Оставшийся кобальт вероятнее всего находится в оболочке гранул, состоящей из CoO. При коэффициенте $a = (1/15)^{1/2}$ константа анизотропии гранулы $K \approx 2.9 \cdot 10^6$ erg/cm³ значительно превышает величину константы магнитокристаллической анизотропии ГЦК Co. Такая ситуация характерна для наночастиц, магнитная анизотропия которых определяется эффектами поверхности (непосредственно связанными с типом матрицы) и формой частицы.

Пленки характеризуются магнитной анизотропией типа легкая плоскость, обусловленной магнитным диполь-дипольным взаимодействием гранул и поверхностной анизотропией. Константа этой магнитной анизотропии, оцененная из экспериментальных кривых намагничивания составляет $K_{\perp} = -(2.04 \pm 0.05) \cdot 10^6$ erg/cm³. В гранулированных пленках магнитная анизотропия, связанная с диполь-дипольным взаимодействием, определяется объемной долей гранул () и величиной намагниченности: $K_{\perp} = -2\pi M_s^2 \cdot v$ [22], отсюда $v = 0.24 \pm 0.05$. Полученное значение согласуется с данными ПЭМ (рисунок 7, а) и АСМ (рисунок 10, в) микроскопии.

В параграфе 5.3 приведены результаты ПЭМ и магнитных исследований Co-Al₂O₃ пленок, полученных из многослойной (Co₃O₄/Al)₁₀ тонкопленочной структуры. На рисунке 12, а представлено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения многослойной наногранулированной пленки (Co-Al₂O₃)₁₀, состоящей из десяти слоев кобальтовых наногранул, разделенных прослойкой оксида алюминия. На рисунке 12, б приведен увеличенный фрагмент пленки, показывающий, что средний размер частиц порядка 20–25 nm, а среднее расстояние между ними 5–10 nm.

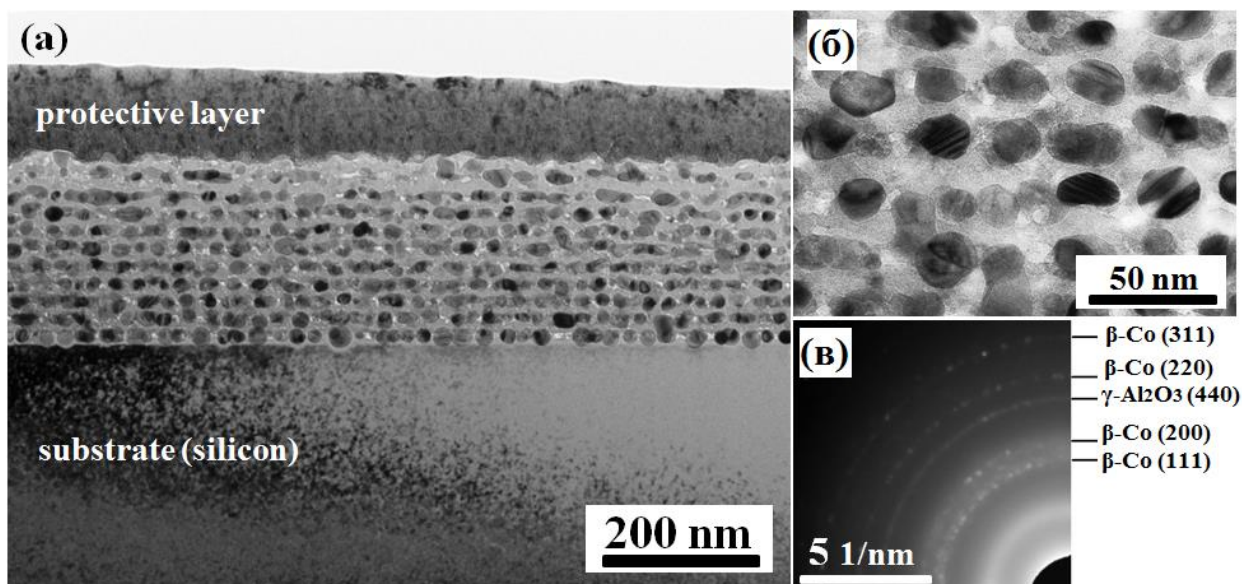


Рисунок 5.12. (а) ПЭМ изображение поперечного сечения многослойной наногранулированной $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленки. (б) Увеличенный фрагмент изображения (а). (в) Картина микродифракции, соответствующая (а).

Электроннограмма (рисунок 12, в), полученная с поперечного среза пленки содержит четкие рефлекссы ГЦК фазы кобальта и отражение (440) от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ матрицы.

Результаты магнитных измерений (рисунок 13) показали, что степень восстановления в данном случае составляет $\eta \sim 0.50$. Менее эффективное восстановление по сравнению с результатами, полученными для однослойных $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленок, по-видимому, связано с недостаточным количеством алюминия в данном многослойном образце, либо его частичным окислением в процессе осаждения.

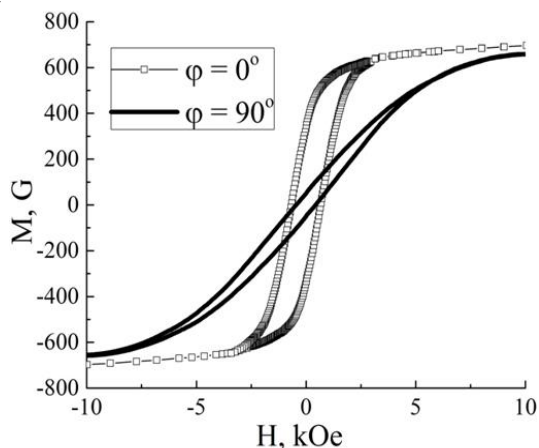


Рисунок 13. Кривые намагничивания многослойных наногранулированных пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, снятые в плоскости пленки ($\varphi = 0^\circ$) и перпендикулярно пленке ($\varphi = 90^\circ$).

Увеличение коэрцитивной силы $H_c \sim 650$ Oe, характерно для гранулированных магнитных сред с однодоменными частицами [18], а отношение $M_R/M_S \sim 0,5$ [15, 23] показывает отсутствие обменного взаимодействия между частицами, что согласуется с ПЭМ исследованиями (рисунок 5.12, а, б).

Многослойные гранулированные пленки также характеризуются магнитной анизотропией типа легкая плоскость, но в данном случае она выражена отчетливее. Константа данной магнитной анизотропии, оцененная из кривых намагничивания составляет $K_1 = -(1.58 \pm 0.04) \cdot 10^6$ erg/cm³. Эта величина ниже, чем

в однослойной пленке, так как намагниченность этого образца меньше. Однако, объемная доля гранул составляет $v = 0.58 \pm 0.05$. Это объясняет большую величину остаточной намагниченности при намагничивании вдоль плоскости пленки, поскольку большая степень заполнения гранулами должна приводить к большей прямоугольности петли гистерезиса.

Основные результаты

1. В результате металлотермических реакций между нанослоем Co_3O_4 , полученным термическим окислением пленки Co и нанослоем металла-восстановителя (Zr, Al) получены наногранулированные ферромагнитные пленки Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ содержащие наногранулы кобальта в оксидной матрице (ZrO_2 либо $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Восстановленный кобальт характеризуется двухфазной структурой ГЦК + ГПУ.
2. Предложен способ получения исходных тонкопленочных прекурсоров для изготовления наногранулированных пленок методом планарной металлотермии, состоящий в последовательном реактивном магнетронном распылении кобальта в смеси газов $\text{Ar} + \text{O}_2$ и магнетронным распылением алюминия в среде чистого аргона. Данный способ позволяет изготавливать бислойный прекурсор в различной последовательности $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ либо $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$, а также многослойный прекурсор $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_n$. Наногранулированные пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ полученные из таких прекурсоров содержат изолированные наногранулы ГЦК кобальта с малым разбросом по размерам однородно распределенные в матрице $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Благодаря предложенному способу впервые методом планарной металлотермии получены многослойные наногранулированные пленки $(\text{Co-Al}_2\text{O}_3)_n$.
3. Металлотермическая реакция между нанослоем Co_3O_4 и слоем металла-восстановителя (Zr, Al) протекает с образованием CoO как промежуточного продукта реакции. Структура и свойства пленок обладают высокой термической и временной стабильностью. Форма гранул близка к сферической, средний размер приблизительно равен толщине исходного слоя Co_3O_4 , а сами гранулы распределены в одной плоскости.
4. Общей особенностью наногранулированных пленок изготовленных методом планарной металлотермии является температурная зависимость электрического сопротивления полупроводникового типа с термически активированным режимом проводимости, что свидетельствует об отсутствии электрического протекания по металлическим гранулам. Пленки обладают высокой намагниченностью и коэрцитивной силой.

Публикации по теме диссертации

Публикации в журналах из перечня ВАК РФ

1. Myagkov, V.G. Thermite synthesis and characterization of Co-ZrO_2 ferromagnetic nanocomposite thin films / V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, S.M. Zharkov, A.A. Matsynin, M.N. Volochaev, I.A. Tambasov, G.N. Bondarenko // Journal of Alloys and Compounds –2016. – Т. 665. – С. 197- 203.

2. Myagkov, V.G. Thermite synthesis, structural and magnetic properties of Co-Al₂O₃ nanocomposite films / V.G. Myagkov, L.E. Bykova, V.S. Zhigalov, A.A. Matsynin, **M.N. Volochaev**, I.A. Tambasov, Yu.L. Mikhlin, G.N. Bondarenko // Journal of Alloys and Compounds –2017. – Т. 724. – С. 820 - 826.
3. **Волочаев, М.Н.** Структурные и магнитные характеристики однослойных и многослойных наногранулированных пленок Co–Al₂O₃, полученных методом твердофазного синтеза / **М.Н. Волочаев**, С.В. Комогорцев, В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, В.С. Жигалов, Н.П. Шестаков, Д.А. Великанов, Д.А. Смоляков, А.В. Лукьяненко, В.Б. Рачек, Ю.Ю. Логинов, И.А. Тамбасов, А.А. Мацынин // Физика твердого тела – 2018 – том 60– вып. 7– С. 1409-1415.

Патенты:

1. **Волочаев, М.Н.** Заявка на изобретение №2017128039. Способ получения тонких магнитных наногранулированных пленок // **М.Н. Волочаев**, В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Л.Е. Быкова, И.А. Тамбасов, Н.П. Шестаков, А.А. Мацынин (положительное решение).

Публикации в сборниках трудов и тезисов конференций:

1. **Волочаев М.Н.**, Жигалов В.С., Мягков В.Г. Исследование магнитных композитных пленок Co-ZrO₂ И Co-Al₂O₃, полученных методом твердофазного синтеза // Материалы XIX Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 55-летию Сиб. гос. аэрокосмич. ун-та им. акад. М. Ф. Решетнева (10–14 нояб. 2015, г. Красноярск) : в 2 ч. / под общ. ред. Ю. Ю. Логинова ; Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. – Красноярск, 2015. – Ч. 1. – С. 504-506.
2. Мягков В.Г., Жигалов В.С., **Волочаев М.Н.**, и др. Твердофазный синтез пленочных ферромагнитных нанокompозитов: структурные и магнитные свойства // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. – 2016. – С. 464.
3. **Волочаев М.Н.**, Рачек В.Б., Тамбасов И.А. и др. Структурные исследования тонких наногранулированных пленок Co–Al₂O₃, полученных методом твердофазного синтеза // Решетневские чтения: материалы XXI Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева (08–11 нояб. 2017, г. Красноярск) : в 2 ч. / под общ. ред. Ю. Ю. Логинова. – Ч. 1. – С. 607 - 608.
4. **Волочаев М. Н.**, Мягков В. Г., Тамбасов И. А. и др. Структурные и магнитные исследования многослойных наногранулированных пленок Co-Al₂O₃, полученных методом твердофазного синтеза // LI школа ПИЯФ и молодежная конференция по физике конденсированного состояния (12-17 марта 2018, Санкт-Петербург) Сборник тезисов и список участников. 2018. – С. 85.

Список цитируемой литературы:

1. Batlle X., Labarta A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2002. – Vol. 35. – R15.
2. Pucci A., Clavel G., Willinger M.-G., et al. Transition metal-doped ZrO₂ and HfO₂ nanocrystals // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009 – Vol. 113. – No. 28. – P. 12048-12058.
3. Wen T., Krishnan K.M. Cobalt-based magnetic nanocomposites: fabrication, fundamentals and applications // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – Vol. 44. – No. 39. – P. 393001(1-24).
4. Sun Yu., Sullivan C. R., Li W., et al. Soft magnetic properties of obliquely deposited Co–Zr–O films // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2007. – Vol. 43. – No. 12. – P. 4060-4063.
5. Di Y., Levey C. G., Tian R., Sullivan C. R. Microfabricated V-groove power inductors using multilayer Co–Zr–O thin films for very-high-frequency DC–DC converters // *IEEE Transactions on Power Electronics*. – 2013 – Vol. 28. – No. 9. – P. 4384-4394.
6. Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films // *Materials Science and Engineering B*. – 1995. – Vol. 31. – P. 219-223.
7. Ohnuma M., Hono K., Onodera H. e al. Microstructures and magnetic properties of Co–Al–O granular thin films // *Journal of Applied Physics* – 2000 – Vol. 87. – No 2. – P. 817-823.
8. Baikousi M., Kostoula O., Panagiotopoulos I. Magnetic/SiO₂ nanocomposite thin films prepared by sol–gel dip coating modified // *Thin Solid Films*. – 2011 – Vol. 520. – P. 159–165.
9. Fedosyuk V.M., Blythe H.I., Kasyutich O.I. Chemically-deposited CuCo granular films: an alternative rout to GMR // *Material Science Utterly*. – 1996. – Vol.26. – P.69-72.
10. Petrov D. A., Edelman I. S., Ivantsov R. D. Magneto-optics of cobalt and nickel nanoparticles implanted in SiO₂: comparative study // *Solid State Phenomena*. – 2014. – Vol. 215. – P. 214-217.
11. Myagkov V.G., Tambasov I.A., Volochaev M.N. et al. Solid state synthesis and characterization of ferromagnetic nanocomposite Fe–In₂O₃ thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014 – Vol. 612. – P. 189–194.
12. Быкова Л.Е., Мягков В.Г., Тамбасов И.А. и др. Твердофазный синтез нанокompозита ZnO–Fe₃O₄: структурные и магнитные свойства // *Физика твердого тела*. – 2015. – Том 57. – Вып. 2. – С. 366-370.
13. Myagkov V.G., Bykova L.E., Bayukov O.A. et al. Solid state synthesis and characterization of Fe–ZrO₂ ferromagnetic nanocomposite thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 636. – P. 223–228.
14. Neugebauer C.A., Webb M.B. Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films // *Journal of Applied Physics*. – 1962. – Vol. 33. – P. 74–82.

15. Stoner E. C., Wohlfarth E. P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A.* – 1948. – Vol. 240. – № 826. – P. 599-642.
16. Bean C. P., Livingston J. D. Superparamagnetism // *Journal of Applied Physics.* – 1959. – Vol. 30. – No. 4. – P. 120S-129S.
17. Skomski R. Nanomagnetism // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2003. – Vol. 15. – P. R841–R896.
18. Chen C., Kitakami O., Shimada Y. Particle size effects and surface anisotropy in Fe-based granular films // *Journal of Applied Physics.* – 1998. – Vol. 84. – No. 4. – P. 2184-2188.
19. Lee C. H., He H., Lamelas F. J., et al. Magnetic anisotropy in epitaxial Co superlattices // *Physical Review B.* – 1990. – Vol. 42. – No. 1. – P. 1066-1069.
20. Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Балаев А.Д., и др. Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe₃C, капсулированных в углеродных нанотрубках // *Физика твердого тела.* – 2007. – Том 49. – Вып. 4. – С. 700-703.
21. Iskhakov R.S., Komogortsev S. V. Magnetic microstructure of amorphous, nanocrystalline, and nanophase ferromagnets // *The Physics of Metals and Metallography.* – 2011. – Vol. 112. – Iss. 7. – P. 666-681.
22. Ignatchenko V.A., Edelman I.S., Petrov D.A. Magnetostatic fields in planar assemblies of magnetic nanoparticles // *Physical Review B.* – 2010. – Vol. 81. – P. 054419 (1-9).
23. Bertram H. N., Bhatia A. K. The Effect of Interactions on the Saturation Remanence of Particulate Assemblies // *IEEE Transactions on Magnetics.* – 1973. – Vol. MAG-9. – No. 2. – P. 127-133.