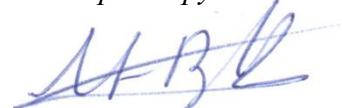


Министерство образования и науки Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «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).

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д-р. физ-мат. наук, профессор
Ю. Ю. Логинов

Красноярск - 2018

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Обзор литературы.....	13
1.1. Классификация нанокompозитных материалов	13
1.2. Наногранулированные тонкие пленки	16
1.2.1. Наногранулированные тонкие пленки на основе органических матриц	17
1.2.2. Наногранулированные тонкие пленки на основе металлических матриц.....	19
1.2.3. Наногранулированные тонкие пленки на основе оксидных матриц....	25
1.3. Методы получения тонкопленочных наногранулированных композитов на основе оксидных матриц	37
1.3.1. Физические методы получения наногранулированных пленок.....	37
1.3.2. Химические методы получения наногранулированных пленок.....	44
Глава 2. Методы получения и исследования образцов	51
2.1. Методы получения образцов	51
2.2. Методы исследования образцов	58
2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия	58
2.2.2. Атомно-силовая микроскопия	69
2.2.3. Рентгеноструктурный анализ.....	70
2.2.4. Магнитометрические методы	75
2.2.5. Электрические измерения	77
Глава 3. Структура, магнитные и электрические свойства наногранулированных Co-ZrO ₂ тонких пленок	80
3.1. Изготовление наногранулированных Co-ZrO ₂ тонких пленок.....	80
3.2. Структурные и магнитные исследования	84
3.3. Выводы к главе 3	94
Глава 4. Структура, магнитные и электрические свойства наногранулированных Co-Al ₂ O ₃ тонких пленок.....	95

4.1. Получение наногранулированных Co-Al ₂ O ₃ тонких пленок.....	95
4.2. Структурные и магнитные характеристики наногранулированных Co-Al ₂ O ₃ тонких пленок	103
4.3. Выводы к главе 4.....	107
Глава 5. Структурные и магнитные особенности наногранулированных Co-Al ₂ O ₃ пленок, изготовленных из двухслойных и многослойных Co ₃ O ₄ /Al прекурсоров, полученных магнетронным распылением	109
5.1 Технологические особенности изготовления пленок.....	109
5.2. Однослойные наногранулированные Co-Al ₂ O ₃ пленки: структурные и магнитные характеристики	111
5.3. Структура и магнитные характеристики многослойных наногранулированных Co-Al ₂ O ₃ пленок.....	121
5.4. Выводы к главе 5.....	125
Основные выводы	127
Список литературы	128

Введение

Гранулированные нанокompозиты, 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 кОе при комнатной температуре [6]. Однако, магнитные и физико-химические свойства этих нанокompозитов 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 нанокompозитов является на сегодняшний день актуальной задачей.

Металлотермические реакции между Al, Be, Mg, B, Hf, Li, Ta, Ti, Zr и оксидами SnO_2 , WO_3 , MoO_3 , CuO , Bi_2O_3 , 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: Fe-In₂O₃, Fe₃O₄-ZnO и Fe-ZrO₂ [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 – исследование 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 плёнок.
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 плёнок.
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” наноэлектроники.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №16-03-00069 «Твердофазный синтез и исследование физико-химических свойств ферромагнитных нанокomпозитов» и конкурса УМНИК 15-5 Фонда содействию инновациям,

договор №6652ГУ/2015, «Разработка технологии твердофазного синтеза магнитопленочных композитов Co-ZrO₂ и Co-Al₂O₃»

Основные положения, выносимые на защиту

1. Метод планарной металлотермии позволяет получать наногранулированные ферромагнитные пленки Co-ZrO₂ и Co-Al₂O₃ содержащие наногранулы кобальта в оксидной матрице.
2. Наногранулы кобальта со структурой ГЦК + ГПУ в оксидной матрице (ZrO₂ либо α -Al₂O₃) получаются в результате металлотермических реакций между нанослоем Co₃O₄, полученным термическим окислением пленки Co и нанослоем металла-восстановителя (Zr, Al).
3. Магнетронное распыление кобальта в смеси газов Ar + O₂ и магнетронное распыление алюминия в среде чистого аргона позволяет изготавливать бислойный прекурсор в различной последовательности Co₃O₄/Al либо Al/Co₃O₄, а также многослойный прекурсор (Co₃O₄/Al)_n. Наногранулированные пленки Co-Al₂O₃ полученные из таких прекурсоров содержат изолированные наногранулы ГЦК кобальта в матрице γ -Al₂O₃.
4. Форма гранул пленок изготовленных методом планарной металлотермии близка к сферической, средний размер приблизительно равен толщине исходного слоя Co₃O₄, 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), ЛП школе ПИЯФ и молодежной конференции по физике конденсированного состояния (г. Санкт-Петербург, 2018),

Публикации по теме диссертации. 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.

Публикации в журналах из перечня ВАК РФ

1. Myagkov, V.G. Thermite synthesis and characterization of Co-ZrO₂ 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.
4. **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.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в постановке целей и задач настоящей диссертационной работы, изготовлении и электронно-микроскопических исследованиях 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 четвертой главе описаны исследования 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.

Пятая глава посвящена исследованию особенностей тонких наногранулированных 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.

Заканчивается диссертация изложением основных выводов и списком цитируемой литературы.

Глава 1 Обзор литературы

1.1. Классификация нанокompозитных материалов

Одной из основных задач материаловедения является развитие способов изготовления материалов с заданными структурными характеристиками, которые обеспечивают требуемые свойства. Очень скоро стало понятно, что однокомпонентные материалы не могут сочетать в себе широкий спектр требуемых физических свойств. Так появились *композитные (композиционные) материалы (КМ)* — это материалы, состоящие из двух и более компонентов: матрицы (связующего) и армирующих элементов (наполнителей). Композитные материалы можно разделить по форме армирующих наполнителей (рисунок 1.1) на три основных типа: с армирующими частицами, с армирующими волокнами и слоистые.

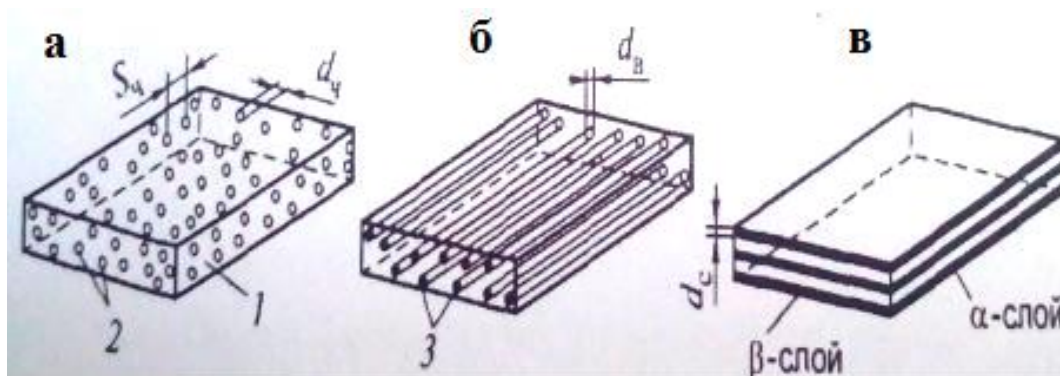


Рисунок 1.1. Структура и типы композитных материалов: 1 — матрица; 2 — армирующая частица; 3 — армирующее волокно диаметром d_b ; d_c — толщина слоя в слоистом α - β композите; $S_{ч}$ — расстояние между частицами [14].

Компонент, непрерывный во всем объеме композиционного материала, называется матрицей, а композит, прерывистый и разъединенный в объеме, называется арматурой или армирующим элементом. Понятие «армирующий» означает «введенный в материал с целью изменения его свойств» [14].

Современные композитные материалы можно классифицировать по многим признакам (рисунок 1.2), но, тем не менее, все композиты обладают общими свойствами. Они не встречаются в природе в том виде, в котором их создал человек. При их создании человек опирается на свойства, которые необходимо получить от материала в машиностроении, поэтому КМ

представляют собой искусственно созданные материалы с заранее заданными физическими свойствами [14].



Рисунок 1.2. Классификация композитных материалов [14].

К наноструктурам, согласно определению ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), относят объекты, размер которых находится в интервале от 1 до 100 nm в одном и более измерениях. Наноматериалы, состоящие из наноструктур, или содержащие наноструктурные элементы, обладают уникальными свойствами (механическими, оптическими, магнитными, электропроводящими и др.), нехарактерными для данных материалов в равновесном массивном состоянии.

Таким образом *нанокомпозитные материалы* (НКМ) - композитные материалы с размерами армирующих элементов до 100 nm, хотя бы в одном направлении.

Нанокомпозитные материалы появились в качестве альтернативы ранее изучаемым и используемым микрокомпозитным и монокристаллическим материалам, поскольку они позволили преодолеть ряд ограничений, связанных с синтезом и контролем за элементным составом и стехиометрией

[15]. Ряд исследователей считает их одним из основных материалов 21 века с точки зрения сочетания уникальных свойств, ненаблюдаемых в обычных композиционных материалах [16], при том, что первые публикации посвященные нанокompозитам, появились лишь в начале 1992 года [17].

На сегодняшний день НКМ - это довольно широкий класс материалов, имеющий различные применения практически во всех сферах жизнедеятельности человека, начиная от промышленности, заканчивая медициной. Поэтому далее акцент будет сделан только на тонкопленочные нанокompозиты: их классификацию, области применения и методы изготовления.

По определению тонкие пленки - это тонкие слои материала, толщина которых находится в диапазоне от моноатомного слоя до нескольких микрометров. Таким образом *тонкопленочные нанокompозиты* (или *нанокompозитные тонкие пленки*) - это слой НКМ толщина которого много меньше остальных геометрических параметров. В большинстве случаев именно толщина оказывает непосредственное влияние на значимые макроскопические свойства тонкопленочных нанокompозитов (ТНК). По физическим свойствам матрицы ТНК разделяются на:

1. ТНК на основе металлических (проводящих) матриц;
2. ТНК на основе органических матриц;
3. ТНК на основе оксидных (диэлектрических) матриц.

По форме включений нанокompозитные тонкие пленки по аналогии с КМ можно разделить на:

1. Наногранулированные тонкие пленки, включения в которых представляют собой гранулы, нанометровых масштабов;
2. ТНК с нитевидными включениями;
3. Слоистые ТНК.

К слоистым ТНК можно отнести структуры со сверхрешетками, например InGaAs/GaAsSb [18], CoSi/MnSi [19], Fe/PbTiO₃/Fe [20] и пр. Такие структуры активно исследуются для создания на их основе устройств

микроэлектроники [18], спинтроники [20], магнитных сенсоров [21] и пр. ТНК с нитевидными включениями обычно представляют собой нанотрубки (чаще всего углеродные) или нановолокна в органической [22] либо в оксидной [23] матрице. Потенциальные области применения таких материалов достаточно широки: катализ [24], опреснение воды [25], электроника [26], сенсорика [27] и пр.

Поскольку тематика диссертации касается нанокompозитных пленок, включения в которых представляют собой магнитные гранулы, то дальнейший обзор будет посвящен преимущественно магнитным наногранулированным тонким пленкам (НТП), а также областям их применения и методам изготовления.

1.2. Наногранулированные тонкие пленки

Как упоминалось выше *наногранулированные тонкие пленки* (НТП) - тонкопленочные нанокompозитные материалы, в которых армирующий материал представляет собой гранулы, размерами от единиц до сотен нанометров. По физическим свойствам матрицы НТП можно на три основных группы:

1. НТП на основе органических (полимерных) матриц;
2. НТП на основе металлических (проводящих) матриц;
3. НТП на основе оксидных (диэлектрических) матриц.

На сегодняшний день получен и исследован широкий спектр наногранулированных пленок различного состава. Особый интерес представляют пленки с наногранулами ферромагнитных металлов (Fe, Co, Ni), либо с наногранулами, в состав которых входят ферромагнитные металлы (CoPd, FePt, CoFe и пр.), поскольку такие пленки обладают рядом уникальных магнитных свойств, таких как гигантское магнитосопротивление, гигантский эффект Холла, туннельное магнитосопротивление [28, 29]. Но основной акцент в обзоре все же будет сделан на НТП на основе оксидных (диэлектрических) матриц.

1.2.1. Наногранулированные тонкие пленки на основе органических матриц

Полимерные нанокомпозиты являются привлекательными материалами для многих областей науки и техники, благодаря их выгодным механическим (эластичность, гибкость и т. д.), оптическим (многие полимеры прозрачны в видимом диапазоне) свойствам, а также биологической совместимости и простоте обработки. Различные компоненты электронных устройств, таких как диоды [30], органические светоизлучающие диоды [31], транзисторы [32], нанопроволоки [33], а также фотоприемники, фотоэлементы и солнечные элементы [34] могут быть изготовлены с использованием этих материалов. Кроме того, опубликован ряд работ по магнитным, магниторезистивным свойствам полимерных нанокомпозитов [35, 36] и для создания устройств спинтроники. В этих исследованиях особый интерес представляют структуры спиновых клапанов [37]. Устройства, использующие эффект гигантского (или туннельного) магнитосопротивления, обычно представляют собой трехслойные системы. Немагнитный слой зажат между магнитотвердыми и магнитомягкими слоями. На основе таких структур могут быть созданы магниторезистивные ячейки памяти, а также сканирующие магнитные головки для жестких дисков высокой плотности. Следует отметить, что полимерные материалы часто используются как немагнитный промежуточный слой [35]. Однако использование единого нанокомпозитного материала со встроенными магнитными частицами в приложениях с двойным клапаном представляется технологически перспективным. Следует отметить, что наногранулированные тонкопленочные материалы с концентрацией наполнителя вблизи порога перколяции очень обнадёживают для электроники и сенсорных применений из-за их крайней чувствительности к внешним воздействиям [38].

Одной из последних работ в данной области можно отметить статью [39], в которой получены наногранулированные пленки Ni-поли-пара-ксилилен методом низкотемпературного парофазного со-осаждения и полимеризации.

Процесс состоит из двух этапов. Первая стадия представляет собой совместную конденсацию пара Ni и мономера пара-ксилилена на подложке, охлажденной до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Во время осаждения в камере поддерживался вакуум 10^{-5} Torr. На второй стадии процесса при медленном нагреве со-конденсата до комнатной температуры происходит полимеризация пара-ксилилена в поли-пара-ксилилен и агрегация никелевых кластеров и атомов в наночастицы.

Результаты ПЭМ исследований полученных пленок представлены на рисунке 1.3. При объемной концентрации никеля 5% гранулы находятся ниже порога перколяции, средний размер гранул составляет порядка 5 nm, при объемной концентрации никеля 30% (рисунок 1.3, б) размер гранул порядка 10 nm, толщина прослоек 1-2 nm.

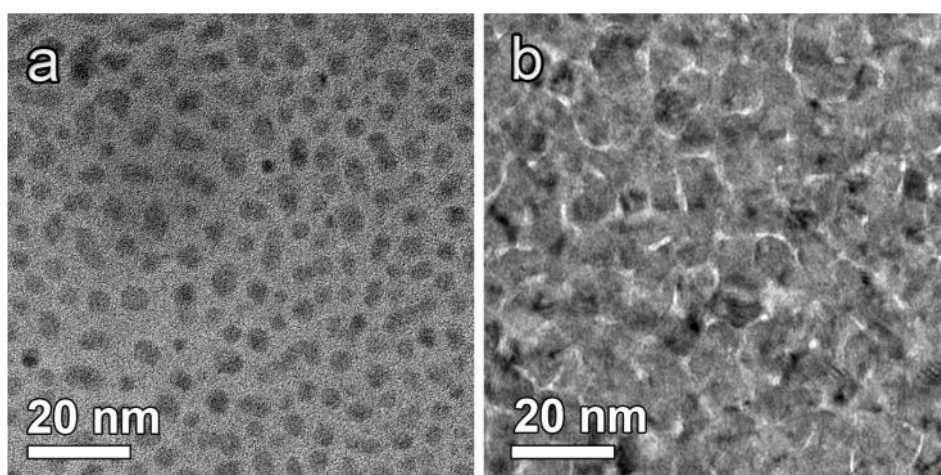


Рисунок 1.3. ПЭМ изображение тонких пленок Ni-поли-пара-ксилилен с объемной концентрацией Ni 5% (а) и 30% (б) [39].

Другим не менее важным и интересным направлением использования НТП на основе полимерных матриц - применение их в био- и медицинских приложениях. В основном в качестве наногранул используются наночастицы серебра, применение таких материалов - антибактерицидные покрытия. Такие материалы имеют также высокую биосовместимость [40].

Общие подходы к внедрению наночастиц Ag в полимерную включают либо смешивание предварительно сформированных наночастиц с цепями полимерной матрицы (*ex situ*), либо формирование и рост наночастиц внутри матрицы (*in situ*) [41, 42]. Последний способ включает восстановление солей

Ag либо обычными восстановителями [43], либо самим полимером в конкретных условиях реакции [42, 44]. Захват наночастиц Ag полимерной матрицей (*in situ* или *ex situ*) сильно влияет на размер и дисперсность наночастиц [45]. Стратегия *ex situ* индуцирует агломерацию затравочных наночастиц Ag перед их переносом на матрицу [41, 45]. Во время *in situ* формирования НТП при использовании восстанавливающего агента, полимер может эффективно защищать наночастицы от агрегации [43].

Также стоит отметить использование НТП на основе полимерных матриц в качестве газовых сенсоров [46, 47], фотокатализаторов [48] и пр.

Поскольку тенденция современного развития техники идет в сторону замещения металлов полимерами, то НТП на основе полимерных матриц является весьма перспективным направлением для исследователей.

1.2.2. Наногранулированные тонкие пленки на основе металлических матриц

Широкий интерес к НТП на основе металлических матриц возник в конце 80-х годов XX века, после открытия эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) А. Фертом и П. Грюнбергом в 1988 году на сверхрешетках (001)Fe/(001)Cr. Хотя имеются и более ранние работы по исследованию гранулированных пленок на основе металлических матриц. Например С. L. Chien и др. [49] показали, что в Fe_xCu_{1-x} (где x принимает значения от 0 до 1, с шагом 0,05) тонких пленках образуются метастабильные твердые растворы по всему диапазону концентраций, что нехарактерно для данной системы в массивном состоянии. При этом в диапазоне $0,6 < x < 0,75$, образуется двухфазная пленка ГЦК-ОЦК, при $x < 0,6$, пленки имеют ГЦК структуру, при $x > 0,75$ ОЦК структуру. Метастабильные твердые растворы Fe-Cu распадались при нагреве, выше температуры 500 К. J. R. Childress и др. [50] показали, что отжиг метастабильных растворов Fe_xCu_{1-x} приводит к увеличению коэрцитивной силы до 500 Ое (тогда как коэрцитивная сила технически чистого железа составляет несколько эрстед), при температуре

отжига 350 °С, а также распаду раствора и формированию ОЦК гранул железа размером порядка 15-20 nm. Дальнейший отжиг приводит к укрупнению гранул до 60 nm, их отдалению друг от друга и уменьшению коэрцитивной силы. Установлено, что максимальную коэрцитивную силу имеют пленки составом Fe₄₅Cu₅₅, дальнейшее увеличение содержания железа также приводит в ее уменьшению. Данные работы стали основой для будущих исследований эффекта ГМС в подобных структурах и поиска материала с наибольшим эффектом. Главными кандидатами стали наногранулированные пленки составов Co-Cu, Fe-Ag, Co-Ag и Fe-Cr, содержащие магнитные наногранулы в парамагнитной матрице [51].

Так в 1992 году John Q. Xiao и др. обнаружили большое отрицательное магнитосопротивление в гранулированных пленках Co-Cu порядка 18% в полях 50 kOe и температуре измерения 5 K. Таким образом, авторы показали, что эффект ГМС не ограничивается многослойными пленками, и может быть получен в гранулированных средах [52]. Большой эффект ГМС в гранулированных пленках возникает из спин-зависимого рассеяния на границе раздела [53]. По сравнению с многослойными системами гранулированные пленки получили большее внимание у исследователей из-за простоты методов приготовления и геометрической изотропности, что было очень важно для практического применения. Последующие исследования были сосредоточены на изучении магнитоэлектрических эффектов в Co-Cu [54], Co-Ag [55], Fe-Ag [56] и пр., поскольку компоненты не образуют стабильных твердых растворов, в отличие от Fe-Cr, потому что свободная поверхностная энергия материала гранул больше свободной поверхностной энергии материала матрицы. Рассматривая систему Co-Cu, свободная поверхностная энергия Co (2.71 J/m²) в полтора раза превышает эту же энергию для Cu (1.93 J/m²), что способствует сегрегации кобальта в медной матрице. Теплота образования соединения из Co и Cu является положительной величиной (+13 kJ/g·atom), что препятствует возникновению прочных химических связей между этими элементами [57]. Однако при их

одновременном осаждении вакуумными методами в процессе перемешивания адатомов образуются метастабильные твердые растворы, поскольку несоответствие параметров решетки для ГЦК Со и ГЦК Си составляет всего 2%. В отличие от массивных образцов в пленочном состоянии Со в присутствии меди формируется именно с такой кристаллической решеткой [58, 59].

При нагреве метастабильные твердые растворы распадаются с выделением кобальтовых гранул, аналогично пленкам Fe-Cu [50]. Если нагрев кратковременный и не слишком интенсивный, например, в процессе осаждения, то кобальт выделяется в ультрадисперсном (кластерном) состоянии. Если после осаждения проводят еще дополнительный отжиг пленок (двухстадийная технология), то при этом в результате процесса переконденсации часть кобальтовых гранул увеличивается в размере за счет более мелких соседей. Конечный размер гранул зависит от общей концентрации кобальта в пленке, температуры и длительности отжига. Выбранный состав пленок и метод их формирования определяют размерность системы и, соответственно, ее магнитные свойства. В работе [60] авторы показали, что "гранулированные сплавы" Со-Cu, сформированные по одностадийной технологии, при концентрации кобальта более 40 at.% являются ферромагнитными, при концентрации кобальта 30 at.% они проявляют парамагнитные свойства в диапазоне температур от 200К и выше, а при концентрации кобальта менее 10 at.% являются парамагнитными при всех температурах. Магниторезистивные исследования пленок Со-Cu, показывают, что максимум $\Delta R/R$ наблюдается при содержании Со ~ 25 % [61]. Режимы отжига также влияют на магнитные и магниторезистивные характеристики пленок Со-Cu, наилучший результат $\Delta R/R(\text{отж})$ достигается при температуре отжига 400 °С [62].

Максимальные значения на зависимостях $\Delta R/R(\text{отж})$ отражают состояния с оптимальной микроструктурой. Одним из наиболее важных параметров в этом отношении является плотность гранул. На начальных стадиях отжига

увеличение ГМС в первую очередь связано с ее ростом за счет распада метастабильного твердого раствора. При высокотемпературной термической обработке главную роль в структурных превращениях начинает играть коагуляция гранул. Некоторое возрастание $\Delta R/R$, по-видимому, происходит вследствие увеличения среднего размера суперпарамагнитных гранул, так как они более эффективно намагничиваются. Однако в результате наблюдается рост среднего расстояния между гранулами, что приводит к уменьшению вероятности прохождения электронов проводимости не испытывающих теплового рассеяния между магнитными частицами.

Для пленок Co-Ag наличие максимума на зависимостях $\Delta R/R$ (*totj*), как и на зависимостях от концентрации кобальта, обусловлено аналогичными структурными особенностями, приведенными на рисунке 1.4, где показаны типичные ПЭМ изображения тонкой пленки Co-Ag [63] с объемной долей кобальта 9,6 % после осаждения и отжига при температуре 300 °С в течение часа.

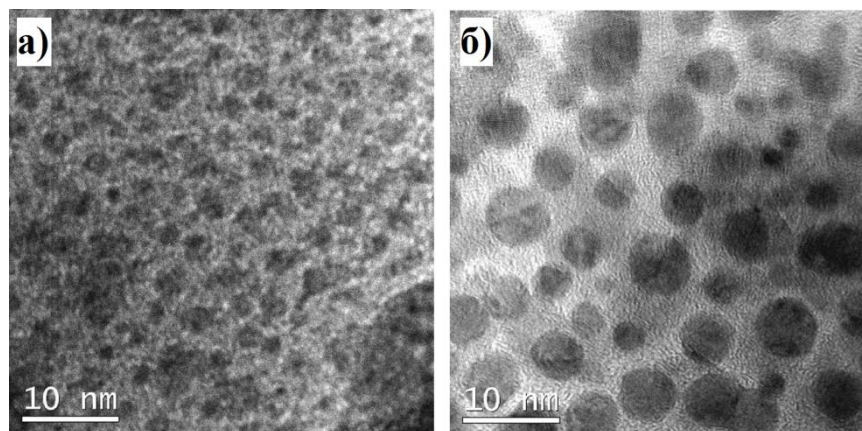


Рисунок 1.4. ПЭМ изображения НТП Co-Ag в исходном состоянии (а) и после отжига при 300 °С в течение часа (б) [63].

В свежесажженном образце (рисунок 1.4, а) частицы не могут быть четко видны из-за образования очень мелких кластеров и метастабильного твердого раствора. Однако после отжига при 300 °С на ПЭМ изображениях отчетливо видны гораздо более крупные частицы (рисунок 1.4, б), что указывает на то, что Co и Ag хорошо разделены. Кобальтовые наногранулы имеют сферическую форму с распределением по размеру от 2 до 6 нм.

Данные микроскопические особенности очень аналогичны более ранним результатам исследований [64].

С точки зрения методов изготовления, получение данных материалов довольно просто. Один из способов - это двухстадийная технология, по которой получали пленки Fe-Cu, Co-Cu, Co-Ag, исследованные в работах [53-64]. Первая стадия - одновременное распыление двух компонентов, например железа и меди, магнетронным распылением на подложку, охлажденную до температуры жидкого азота, реже при комнатной температуре. Таким образом получается метастабильный твердый раствор. Вторая стадия процесса - термический отжиг при различных температурах, в результате которого происходит распад метастабильного раствора с образованием изолированных гранул железа, либо кобальта в медной, или серебряной матрице. При этом размер гранул, следовательно и свойства пленок будут зависеть от температуры отжига.

Если же компоненты образуют стабильный твердый раствор, например как Fe-Cr, то использование описанного выше способа получения наногранулированных пленок, для таких систем не подходит. В данном случае применяют другие способы изготовления НТП. Так, например, Xiong-Zhi Wang и др. [51] получали НТП Fe-Cr методом осаждения и самоорганизации железных частиц, покрытых оболочкой хрома. При этом наногранулы железа получали методом конденсации из газовой среды в аргоновой плазме, затем частицы потоком аргона просеивались через фильтр, покрывались оболочкой хрома, распыляемого магнетронным способом и собирались на вращающуюся подложку в гранулированную пленку. К способам получения гранулированных Fe-Cr пленок можно отнести также ионную имплантацию железа в хромовую подложку, как было сделано в работе [65].

Помимо физических способов изготовления НТП на основе металлических матриц, широко применяются и химические методы. Так в работах В. М. Федосюка [9, 66, 67] гранулированные пленки Co-Cu получали методом

электроосаждения. Использовался следующий состав электролита в g/l: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 30, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 3,3, H_3BO_3 - 6,6, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 23,3, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 10-30 [66]. Состав исследованных образцов задавался изменением концентрации $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в электролите. Осаждение велось при кислотности электролита $\text{pH}=6,0$, температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ и катодной плотности тока $i_k=5\text{ mA/cm}^2$. При этом эффект ГМС достигал 5 % при 5 К и полях 12 кЭ. Преимущество данного метода - это возможность изготовления наногранулированных пленок из полностью растворимых компонентов. В работе [68] методом электроосаждения были изготовлены НТП Co-Re, компоненты которых полностью взаимно растворимы. Для получения пленок использовали электролит следующего состава в g/l: $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 30, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 3,3, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 23,3, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 150, NaReO_4 - 0-10.

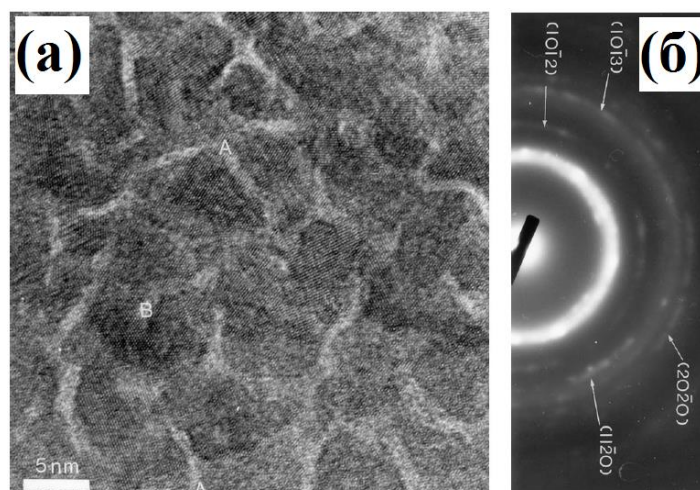


Рисунок 1.5. ПЭМ изображения высокого разрешения (а) и картина микродифракции (б) пленки $\text{Co}_{50}\text{Re}_{50}$, полученной методом электроосаждения [68].

ПЭМ исследования пленки $\text{Co}_{50}\text{Re}_{50}$ (рисунок 1.5) наглядно подтверждают, что пленка имеет гранулированную структуру. Фазовый состав пленки, определенный из дифракционной картины (рисунок 1.5, б), указывает на существование двух ГПУ решеток, принадлежащих кобальту и рению, что показывает отсутствие формирования твердого раствора Co-Re [68].

1.2.3. Наногранулированные тонкие пленки на основе оксидных матриц

Первоначально гранулированные материалы, содержащие металлические гранулы в оксидной матрице, также известные как металлокерамики, использовались в качестве электрических резисторов из-за их высоких удельных сопротивлений и низких температурных коэффициентов удельного сопротивления. Первые результаты в области получения и исследования наногранулированных тонких пленок в оксидной матрице были сделаны еще в 60-х годах XX века. Например, В. Abeles и др. [69] получили НТП $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ методом термического испарения алюминия в атмосфере кислорода, при давлении порядка 10^{-4} Торр, с целью повышения температуры критического перехода проводник-сверхпроводник. При этом размер гранул составлял порядка 40 Å. Впоследствии, с появлением и развитием технологии ионного и магнетронного распыления тонких пленок, были получены и исследованы пленки различных составов. Первая обзорная работа по изготовлению и исследованию НТП, написанная В. Abeles и др. [70] датируется 1975 годом, в которой гранулированные металлические пленки (толщиной 50-200000 Å) были получены с со-распылением металлов (Ni, Pt, Au) и изоляторов (SiO_2 , Al_2O_3), где объемная доля металла x изменялась от $x = 1$ до $x = 0,05$. Авторами предложена классификация пленок по объемной доле металлических гранул x , которая определяет физические свойства пленок. Существуют три различных структурных режима в гранулированных металлах:

1. Металлический режим: когда объемная доля металла x велика, металлические зерна касаются и образуют металлический континуум с диэлектрическими включениями. В металлическом режиме сохраняются явления, зависящие от переноса электронов. Например, гранулированный Ni-SiO_2 демонстрирует объемный ферромагнетизм при $0,7 < x < 1$ [71, 72]. Однако свойства, зависящие от электронного свободного пробега, сильно изменяются из-за сильного рассеяния электронов от диэлектрические включения и границы зерен. Например, электропроводность уменьшается на

порядок от ее кристаллического значения, а температурный коэффициент удельного сопротивления (ТКС), хотя и положительный, намного меньше, чем в чистых металлах [70].

2. Диэлектрический режим: структура гранулированных пленок в этом режиме является инверсией металлического режима в том смысле, что небольшие изолированные металлические частицы диспергируются в диэлектрическом континууме.

3. Переходный режим: это режим, в котором происходит структурная инверсия между металлическим и диэлектрическим режимами. В переходном режиме диэлектрические включения становятся взаимосвязанными для формирования лабиринтной структуры, которая с последующим уменьшением x постепенно распадается на отдельные металлические частицы, диспергированные в диэлектрическом континууме. Электропроводность в этом режиме обусловлена перколяцией по металлической лабиринтной структуре и туннелированием электронов между изолированными металлическими частицами. ТКС меняет знак (становится отрицательным) при композиции и температуре, где вклад в электропроводность, обусловленный термически активированным туннелированием, становится сравнимым со вкладом, связанным с перколяцией [70].

Основное направление работ В. Abeles и др. в 60-70-х годах связано с поиском высокотемпературных сверхпроводников, и именно в этом ключе проходили исследования гранулированных пленок, описанных в работе [70]. Однако магнитные НТП также стали активно исследоваться в это же время. J. I. Gittleman и др. [72] впервые исследовали электрические и магнитные характеристики пленок Ni-SiO₂. Было показано, что пленки обладают магнитосопротивлением порядка 1% при комнатной температуре и величине магнитного поля 270 Oe, наилучшими показателями обладают пленки с объемной долей SiO₂ порядка 50%. В работе [73] впервые зафиксировано

явление суперпарамагнетизма в гранулированных пленках Ni-SiO₂ и Ni-Al₂O₃.

В 80-е годы активно стали изучать магнитные НТП с железными и кобальтовыми гранулами. В статье S. Sarzilai и др. [74] были исследованы магнитные и транспортные характеристики пленок Co-SiO₂ в диапазоне объемной концентрации наногранул кобальта от 20 до 80 %. Установлено, что пленки имеют отрицательное магнитосопротивление на уровне 2,2% при комнатной температуре и приложенном поле 1 кОе для объемной доли гранул кобальта 41% [74]. Температура блокировки линейно зависит от объемной доли гранул в диапазоне от 20 до 50%. Отрицательно магнитосопротивление обнаружено также и в НТП Fe-Al₂O₃ [75], величина его составила 2% при комнатной температуре. Стоит также отметить факт увеличения коэрцитивной силы в гранулированных пленках Fe-SiO₂ при объемной доли гранул вблизи порога перколяции (объемная доля железных гранул составляла порядка 50-55%), описанный в работе [76], которая достигала 2,5 кОе при температуре 2 К и 500 Ое при комнатной температуре, при этом максимум коэрцитивной силы при уменьшении температуры смещался в сторону меньших концентраций железных гранул. Порог перколяции наступал при объемной доле железа 60% [76].

В последнее время, с появлением новых магнитных материалов, а также методов их изготовления, получены и исследованы НТП различных составов. Матрицами чаще всего служат SiO₂ [76-82, 104] и Al₂O₃ [83-88]. Хотя в последние несколько лет интерес к пленкам на основе SiO₂ матрицы заметно ослаб. Реже используются TiO₂ [89, 90, 105], ZrO₂ [4, 5, 13, 91-94, 104-111], а также полупроводниковые оксиды, такие как ZnO [12, 95, 96] и In₂O₃ [11, 97, 98]. В качестве материала для магнитных гранул используется железо, кобальт, никель, их твердые растворы, например FeCo [77, 90], FeNi [80] а также тройные соединения, такие как FeCoV [78, 79, 82], FeCoZr [83, 86] и др. Интересным также является получение и исследование гранулированных пленок для устройств высокоплотной магнитной записи. Материалы в

устройствах магнитной записи должны обладать магнитожесткими характеристиками. Одним из таких кандидатов является структура $L1_0$ -FePt. Несмотря на то, что большинство работ посвящено пленкам FePt в углеродной матрице [99, 100], поскольку при таком составе получаются самые лучшие результаты по монодисперсности, размеру FePt наногранул и магнитным свойствам (рисунок 1.6) имеются также работы по гранулированным пленкам FePt-SiO₂ [101] и FePt-TiO₂ [102]. На рисунке 1.6 приведены ПЭМ изображение FePt-C с объемной долей углерода 29 % и кривые намагничивания в плоскости пленки (красная линия) и перпендикулярно плоскости пленки (черная линия).

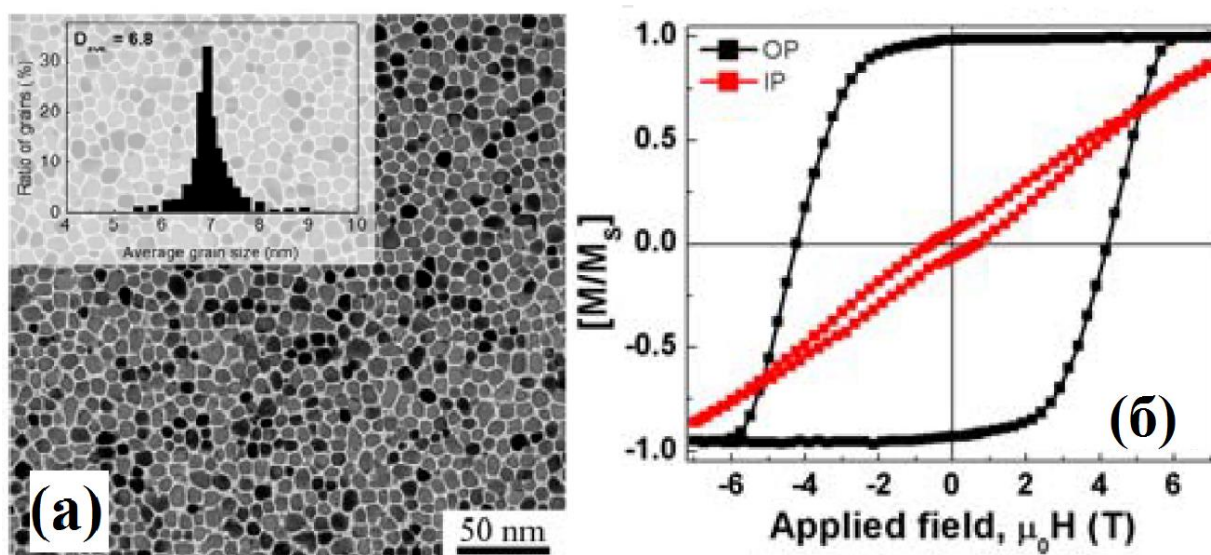


Рисунок 1.6. ПЭМ изображение (а) и кривая намагничивания (б) наногранулированной пленки FePt-C [103].

Средний размер наногранул составляет всего 6,8 nm, при этом разброс по размерам не превышает 4 nm (вставка на рисунке 1.8, а). Кривые намагничивания показывают, то пленка обладает коэрцитивной силой порядка 4 Тл (40 кЭ) имеет ярковыраженную перпендикулярную анизотропию, с легкой осью намагничивания, перпендикулярную плоскости пленки (рисунок 1.8, б). При этом отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения близко к единице, что является хорошим показателем для применения таких структур в устройствах магнитной

записи. Плотность записи для такой пленки может составить порядка Тбит/см² [103].

Поскольку настоящая диссертация все же посвящена получению и исследованиям НТП Co-ZrO₂ и Co-Al₂O₃, то подробно рассмотрим работы по исследованию данных тонкопленочных материалов.

Наногранулированные пленки Co-ZrO₂ стали активным предметом для изучения с начала XXI века. Анализ литературы показал, что данные структуры исследовали только несколько групп ученых, и публикаций, касаемых получения и характеристики НТП Co-ZrO₂ около двадцати. S. Ohnuma и др. [94] впервые изготовили и исследовали пленки приблизительного состава Co₆₀Zr₁₀O₃₀, полученные высокочастотным магнетронным распылением составной мишени Co-Zr в атмосфере Ar + O₂. На рисунке 1.7 приведено ПЭМ изображение полученной пленки, на котором наблюдается наногранулированная структура, частицы Co, имеют относительно небольшую дисперсность по размерам с диаметром несколько nm [94].

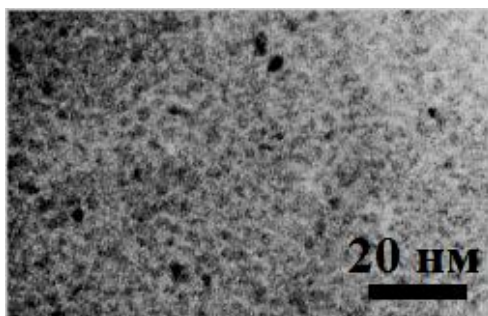


Рисунок 1.7. ПЭМ изображение пленки Co₅₈Zr₁₁O₃₁ [81].

Пленки обладали магнитомягкими свойствами, с полем анизотропии порядка 150 Oe, коэрцитивной силой менее 3 Oe и высокой намагниченностью насыщения более 9 kG. Удельное электросопротивление пленок составляло порядка 1 mΩ cm [94].

В 2003 году В. J. Nattink и др. [104] методом импульсного лазерного осаждения получили пленки, состоящие из нанометровых частиц Co, встроенных в изолирующую матрицу ZrO₂, стабилизированную 7 мол.% Y₂O₃. Объемная доля кобальта составляла 37%. После осаждения пленки

отжигались при температуре 575 °С. Результаты ПЭМ исследований отожженных пленок представлены на рисунке 1.8. Пленка представляет собой наногранулированный материал с высокой объемной долей частиц и малой дисперсностью их размеров, изображение высокого разрешения (вставка на рисунке 1.8) показывает что частицы имеют кристаллическую структуру, матрица - аморфную. Средний размер гранул 17 nm. В исходном состоянии средний размер гранул составлял 3 nm.

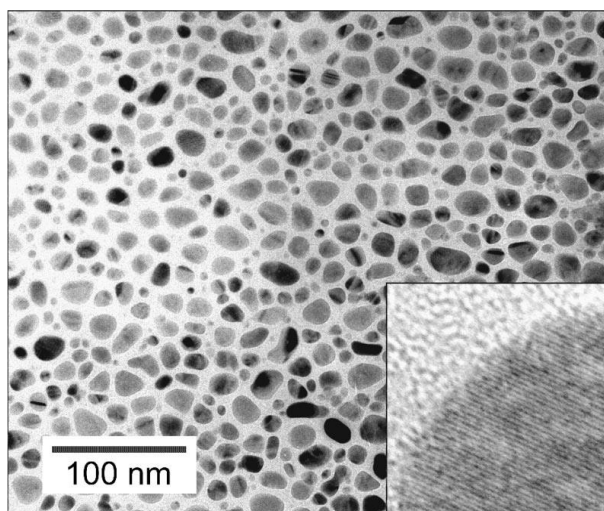


Рисунок 1.8. Светлопольное ПЭМ изображение отожженного образца, отображающее распределение частиц Co в стабилизированной Y_2O_3 матрице ZrO_2 [104].

Позже этой же группой авторов были получены и исследованы структурные, магнитные и электрические свойства $Co-ZrO_2$ пленок в диапазоне объемной концентрации кобальта $0,06 < x < 0,67$ [105-109].

На рисунке 1.9 приведены ПЭМ изображения пленок $Co-ZrO_2$ при $x = 0,25$ (рисунок 1.9, а) и $x = 0,35$ (рисунок 1.9, б).

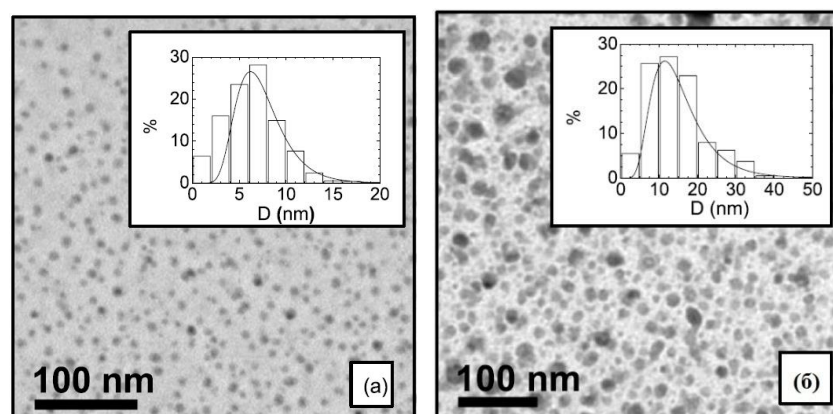


Рисунок 1.9. ПЭМ изображение пленок $Co-ZrO_2$ при $x = 0,25$ (а) и $x = 0,35$ (б) [109].

При концентрации кобальта $x = 0,25$, средний размер частиц составляет 7,4 nm, частицы имеют более сферическую форму и меньшее отклонение от среднего размера, при концентрации кобальта $x = 0,35$, средний размер частиц составляет 15,5 nm [109].

Исследования электрических свойств пленок показало, что удельное сопротивление падает с увеличением температуры при объемной концентрации кобальта $0,13 < x < 0,45$, при этом температурная зависимость сопротивления описывается выражением $\exp[2\sqrt{(B/k_B T)}]$ при температурах ниже 220 К, где $B = 25,3$ мэВ для $x = 0,37$ [104], $B = 2,3$ мэВ для $x = 0,42$ [105], что соответствует туннельному режиму проводимости. Порог перколяции наступает при $x \approx 0,45$ [106]. Величина электросопротивления от объемной концентрации кобальта изменяется от $\rho = 2 \cdot 10^9$ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ при $x = 0,13$ до $\rho = 5 \cdot 10^2$ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ при $x = 0,67$ [106]. Особенности температурно-частотных характеристики пленок [104, 109] объясняются с позиции конкуренции между сопротивлением туннелирования между частицами и емкостью и неплохо описываются моделью трехмерной случайной сети R-C цепей, в которой R соответствует гранулам кобальта, а C - прослойкам ZrO_2 .

Исследования магнитных характеристик пленок Co-ZrO_2 от концентрации кобальта, представленные в работах [105, 107], показывают, что кривые охлаждения в нулевом поле демонстрируют характерные особенности узкого распределения частиц. Положение пика на кривых перемещается от 5 К при $x = 0,15$ до 36 К при $x = 0,42$ [105, 107], при этом при $x \leq 0,27$ температура Кюри-Вейса близка к нулю, что указывает на незначительные взаимодействия между частицами, при $x > 0,3$ имеет положительный знак, что свидетельствует о доминирующем антиферромагнитном характере межчастичных взаимодействий. Также пленки обладают отрицательным магнитосопротивлением туннельного типа (ТМР). Максимальный эффект ТМР наблюдался для пленок с $x = 0,37$ на уровне 6% при комнатной температуре и полях 50 кЭ [107].

В работе [110] показано, что отжиг приводит к изменению как структурных, так и электрических свойств пленок. На рисунке 1.10 приведены результаты in-situ ПЭМ исследований пленок при отжиге в колонне микроскопа.

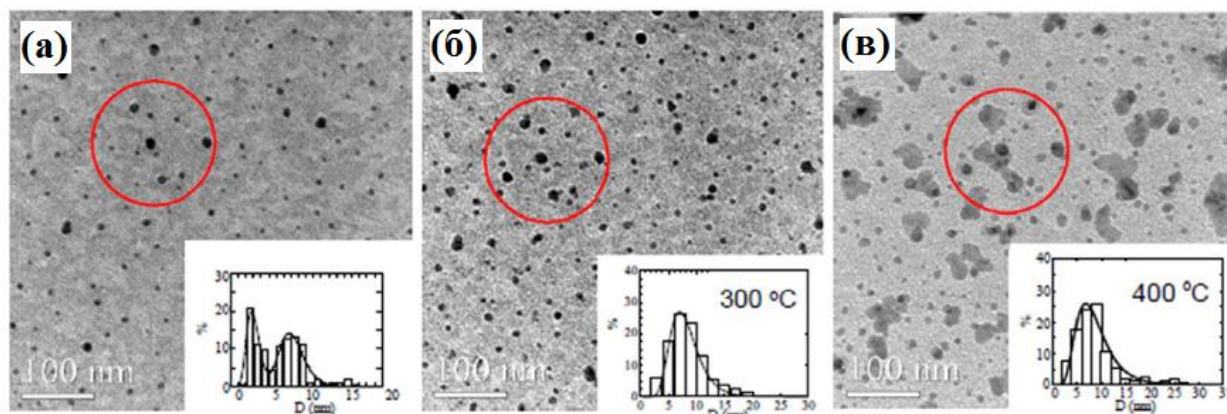


Рисунок 1.10. In-situ ПЭМ исследования пленок при отжиге в колонне микроскопа: исходный образец (а), отжиг 300 °С (б), отжиг 400 °С (в) [110].

Объемная доля кобальта составляла 29%. Гистограммы распределения (вставки на рисунке 1.10) показывают, что произошла сегрегация новых мелких частиц и рост ранее существовавших. Эти микроструктурные изменения имеют решающее значение для электрических свойств пленок на переменном токе: дисперсионная область проводимости смещается на более высокие частоты, а ее наклон уменьшается с ростом температуры отжига почти до полного исчезновения. ПЭМ исследования показали, что отжиг вызывает появление небольших близкорасположенных частиц, которые слишком малы, чтобы обеспечить емкостную проводимость между ними, но достаточно близки друг к другу для обеспечения туннельных каналов при термически активированных носителях заряда. А численное моделирование с использованием модели случайных RC цепей воспроизводит экспериментальные результаты и обеспечивает физические параметры, которые совместимы со структурными особенностями, наблюдаемыми с помощью ПЭМ [110].

Также исследованием пленок Co-Zr-O занимались и другие группы ученых. Например, Yuqin Sun и др. [4, 111] аналогично исследованиям

Ohnuma и др. [94] методом магнетронного распыления в смеси газов $\text{Ar}+\text{O}_2$ составной мишени $\text{Co}_{85}\text{Zr}_{15}$ получили пленки Co-Zr-O , обладающие как магнитомягкими характеристиками с магнитной анизотропией типа легкая плоскость (см. рисунок 1.11, а) с коэрцитивной силой несколько эрстед и полем анизотропии порядка 150 Ое, так и пленки со страйповой структурой, кривые намагничивания которых приведены на рисунке 1.11, б. При этом пленки, обладающие магнитомягкими свойствами имели гранулированную структуру, в то время как пленки со страйповой доменной структурой обладали также столбчатой кристаллической структурой [4]. Этот факт подтверждают результаты растровой [111], просвечивающей и магнитосиловой [4] микроскопии.

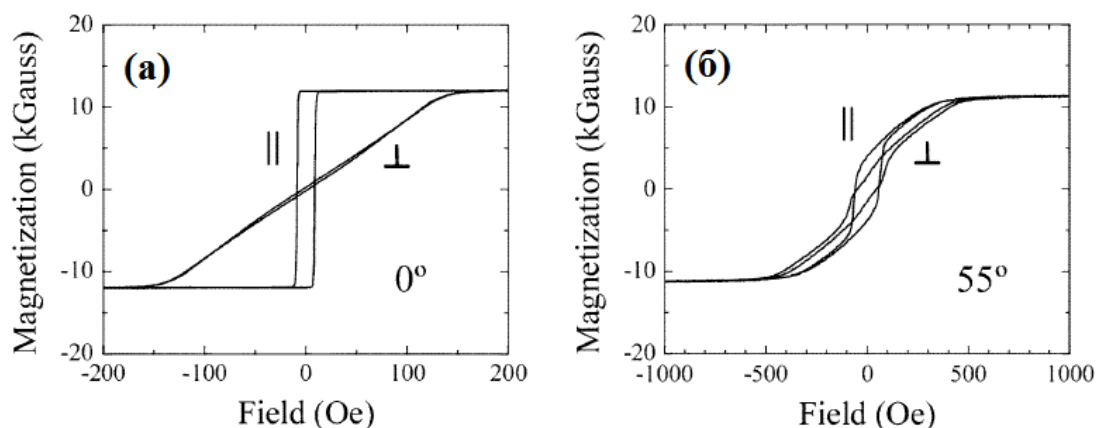


Рисунок 1.11. Кривые намагничивания пленок Co-Zr-O , полученный при нормальной осаждении (а) и под углом 55° (б) [4].

В работе [111] предполагаемые причины возникновения магнитомягких характеристик связаны с режимами изготовления пленок и как следствие морфологией структуры. В работе [4] показано, что наклон подложки относительно мишени при получении пленок приводит к формированию столбчатой структуры и следовательно исчезновению магнитомягких характеристик с анизотропией типа легкая плоскость. Однако, если Co-Zr-O слои чередовать с тонкими прослойками ZrO_2 в пленках снова проявляют магнитомягкие свойства, даже при напылении на наклонные подложки.

С точки зрения практических применений, благодаря своим магнитным характеристикам Co-Zr-O гранулированные пленки использовались при

создании высокочастотных DC-DC преобразователей, рассчитанных на большие токи и низкие напряжения как прослойки для уменьшения вихревых токов [5].

Наногранулированные пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ в отличие от Co-ZrO_2 , активно исследуются уже с 80-х годов XX века. Первые работы [112, 113] посвящены изучению оптических свойств пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, как перспективного материала для фототермических преобразователей солнечной энергии в ИК диапазоне. Структурные исследования пленок, представленные в вышеупомянутой работе [113], показали, что пленки содержат частицы кобальта ГПУ фазы, размером несколько нм. Лучшие структурные характеристики (равномерность распределения частиц в матрице и разброс частиц по размерам) показали пленки с содержанием объемной доли кобальта 30%. Порог перколяции возникал при объемной доле кобальта порядка 25-30 %, в то время как в работе [114] пороговое содержание кобальта 15-20 %, при этом проводимость носит туннельный характер.

Как и все НТП на основе оксидных матриц пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ характеризуются наличием эффекта туннельного магнитосопротивления. Первая работа по исследованию данного эффекта написана Н. Fujimori и др. [6] для пленок $(\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{1-x}\text{O}_x$ $x \approx 30$ at. %, полученных методом высокочастотного распыления мишеней $\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ и $\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ в атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$. При комнатной температуре в полях 12 кОе, величина магнитосопротивления достигала 8 %, удельное сопротивление пленок составляло порядка 10^5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. При этом пленки проявляли суперпарамагнитное поведение с полем насыщения порядка 16 кОе, намагниченностью насыщения 610 emu/cm^3 .

Микроструктура таких пленок, приведенная на рисунке 1.12, исследована в работе [115]. Пленки получали аналогичным способом, что и в работе [6], но распылением мишени состава $\text{Co}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$.

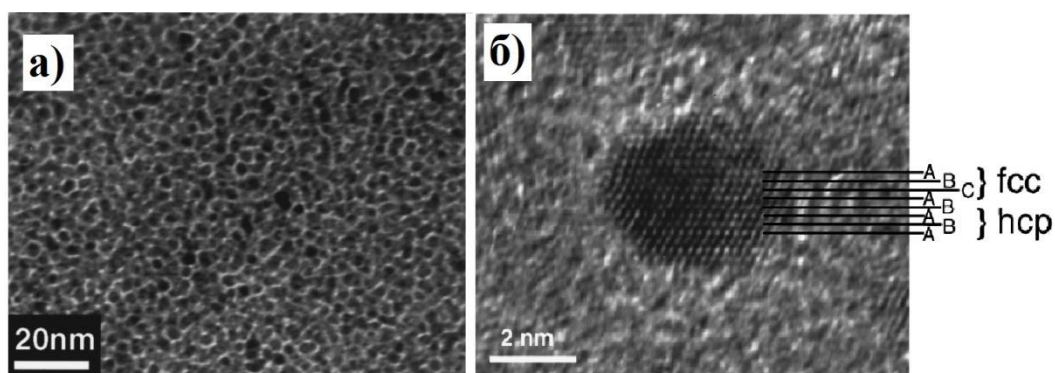


Рисунок 1.12. ПЭМ изображение пленки Co-Al-O (а), и изображение высокого разрешения наногранулы Co (б) [115].

Средний размер частиц порядка 2-3 nm, расстояние между частицами 3-4 nm. Дифракционный анализ образцов показал наличие как ГПУ, так и ГЦК кобальта, а также оксида кобальта CoO. В более поздней работе М. Ohnuma и др. [7] показали, что в зависимости от состава образцов наблюдалось три типа гранулированных микроструктур: 1) гранулированная структура с металлическими частицами в оксидной матрице; 2) гранулированная структура с оксидными включениями в металлической матрице; 3) их смесь. Микроструктура пленок схематично представлена на рисунке 1.13.

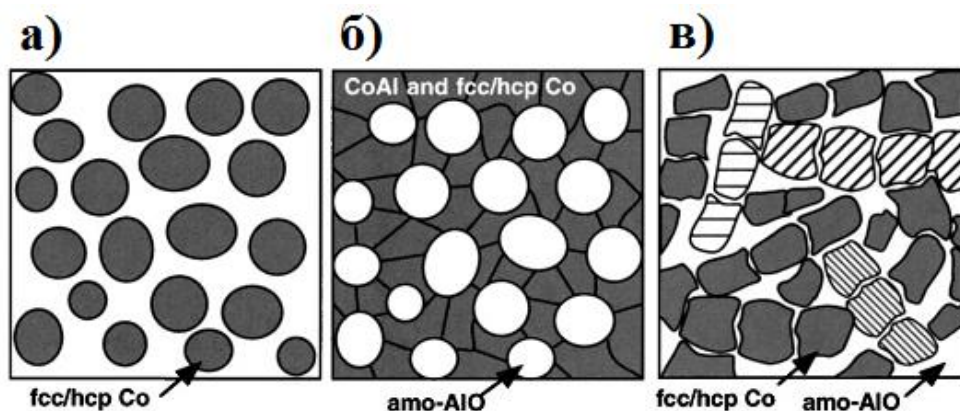


Рисунок 1.13. Схематическое изображение микроструктурных особенностей пленок Co-Al-O с различными свойствами [7].

Для первого типа пленок (рисунок 1.13, а) характерно суперпарамагнитное поведение, эффект туннельного магнитосопротивления, достигающий 9% для пленок состава $\text{Co}_{46}\text{Al}_{17}\text{O}_{37}$, удельное сопротивление таких пленок порядка $10^5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Второй тип пленок (рисунок 1.13, б) характеризуется малым удельным сопротивлением порядка $10^2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, ферромагнитными свойствами при комнатной температуре с коэрцитивной силой порядка 50

Oe, а также малым содержанием кислорода. Третьему типу пленок (рисунок 1.13, в) присущи магнитомягкие свойства (коэрцитивная сила порядка 6 Oe), низкое удельное сопротивление порядка нескольких сотен $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

В пленках Co-Al₂O₃, полученных осаждением кобальта и Al₂O₃ величина магнитосопротивления достигала 5% в полях 10 kOe при комнатной температуре и 8,5 % при 77 K [116]. Удельное сопротивление пленок порядка $7\cdot 10^5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Величины магнитосопротивления того же порядка (5-7%) получены в тонкопленочных образцах Co-Al₂O₃, исследованных в работах [117-119]. При этом максимальные показатели магнитосопротивления наблюдаются в пленках с концентрацией кобальта вблизи порога перколяции, аналогично другим типам наногранулированных структур.

Также в работах [88, 117] сообщается об эффекте положительного магнитосопротивления в слабых полях, достигающего значения в 1,5 %. Такой эффект наблюдается только в узкой области концентраций кобальта вблизи порога перколяции. Авторы полагают, что причина данного явления связана с присутствием в структуре перколяционных композитов как кластеров, так и изолированных гранул со значительно различающимися величинами магнитной анизотропии и наличием диполь-дипольного взаимодействия между кластерами и ближайшими к ним гранулами [117].

1.3. Методы получения тонкопленочных наногранулированных композитов на основе оксидных матриц

В настоящее время разработано немало методик получения наногранулированных пленок. Условно методы можно разделить на химические и физические. Под химическими методами получения подразумеваются такие методы, в которых хотя бы на одной из стадий изготовления происходят химические реакции с образованием новых веществ. К химическим методам получения наногранулированных тонкопленочных композитов прежде всего относится золь-гель метод, который широко используется для получения нанокompозитов различных составов. Менее известные методы это спрей-пиролиз, микроэмульсионный метод, электроосаждение, сонохимический синтез. Самыми распространенными физическими методами получения наногранулированных пленок являются ионно-лучевое распыление и магнетронное со-осаждение. Менее популярными являются термическое испарение, ионная имплантация, реактивное распыление, а также метод лазерной абляции (импульсно-лазерное осаждение). В данном разделе рассмотрено краткое описание каждого метода, его достоинства и недостатки. Также отдельное внимание уделено методу планарной металлотермии, который применялся для изготовления наногранулированных пленок Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, исследованию которых и посвящена настоящая работа.

1.3.1. Физические методы получения наногранулированных тонких пленок.

Метод совместного испарения заключается в одновременном испарении металла и оксида другого металла. Поскольку большинство оксидов термостойкие, то резистивный способ испарения для таких материалов не подходит, поэтому используются электронно-лучевые испарители. По данным электронной микроскопии, приведенным в работе [113], полученные

таким способом пленки представляли собой металлокерамический композит, состоящий из частиц нанометровых размеров различной, преимущественно вытянутой формы, случайным образом встроенных в оксидную матрицу. Одним из существенных преимуществ данного метода является использование более высокого вакуума (давление остаточных газов – 10^{-6} – 10^{-11} Torr).

Однако термическое испарение имеет и недостатки, к которым относятся недостаточное сцепление пленок с подложкой, сложность адекватного переноса состава многокомпонентных материалов в пленку и трудности при испарении диэлектриков, а также неоднородность металлических частиц по форме, размеру, их агрегация в процессе осаждения. Указанные недостатки не способствовали широкому распространению данной методики для получения наногранулированных пленочных сред.

Ионная имплантация. Метод введения атомов примесей в поверхностный слой пластины или эпитаксиальной пленки путём бомбардировки его поверхности пучком ионов с высокой энергией (10—2000 КэВ), получивший широкое развитие с 70-х годов XX века и применяется в основном для легирования полупроводников, а также в металлургии (азотирование поверхности). Основное преимущество данного метода - возможность внедрения любого элемента периодической системы практически в любую матрицу с концентрацией, значительно превышающей термодинамический порог растворимости внедряемой примеси. Превышение порога растворимости обуславливает формирование наноразмерных частиц имплантируемой примеси в тонком приповерхностном слое облученной подложки [120]. На рисунке 1.14 приведены ПЭМ изображения поперечных срезов наногранулированных структур, полученных имплантацией ионов Ni^{+} и Co^{+} с энергией 40 кэВ в подложку SiO_2 .

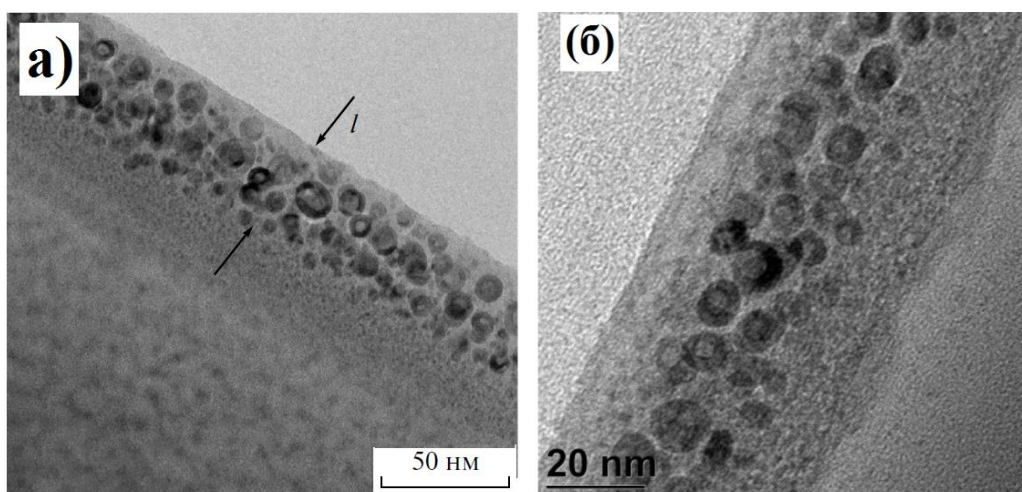


Рисунок 1.14. ПЭМ изображение поперечных срезов наногранулированных структур, полученных имплантацией ионов Ni^+ (а) и Co^+ (б) в подложку SiO_2 . [10, 120]

Наногранулы распределены хаотично с большим разбросом по размеру, также на снимках под слоем наногранул можно заметить более контрастный подслой, вероятнее всего состоящий из субнанометровых частиц имплантированного металла. При этом данные структуры обладают плохой термостабильностью, отжиг приводит к сильной агломерации наногранул [121]. Также к недостаткам метода можно добавить высокотехнологичность оборудования для ионной имплантации.

Магнетронное распыление. Это целый класс методов, получивших широкое применение для создания тонкопленочных покрытий в силу простоты использования, относительно невысокой стоимости, а также возможности распыления практически любых кристаллических веществ.

Предшественником магнетронного распыления является ионное распыление материала мишени, которое происходит в тлеющем разряде инертного газа (как правило, аргона) (давление 10^{-2} - 10^{-4} Torr). Под действием высокого электрического напряжения положительные ионы аргона ускоряются в сторону состоящей из распыляемого материала мишени, которая имеет отрицательный электрический потенциал. Бомбардируя мишень, ионы Ar выбивают атомы материала, которые осаждаются на подложку.

Метод ионного распыления имеет ряд недостатков: проблема стабильного удержания плазмы, проблемы распыления плохопроводящих мишеней, загрязнение получаемых пленок аргоном. Для того, чтобы уменьшить данные нежелательные эффекты необходимо снижение рабочего давления газа с одновременным использованием специальных приемов для поддержания устойчивого тлеющего разряда. Одним из таких приемов является введение в область заряда магнитного поля, в результате чего реализуется метод магнетронного распыления [28]. При этом ускоряющее электрическое напряжение, прикладываемое к мишени, может быть, как постоянным (распыление на постоянном токе – DC), так и переменным высокочастотным (радиочастотное распыление – RF). Использование последней разновидности наиболее эффективно, так как применение переменного электрического поля стимулирует горение плазмы и позволяет распылять диэлектрические мишени, снимая с них экранирующий положительный заряд [28]. Рассмотрим все разновидности получения НТП с применением методик ионного и магнетронного распыления.

Реактивное магнетронное распыление сплавных мишеней. Метод основан на распылении мишени, состоящей из сплава, например CoAl, различного состава в смеси газов Ar + O₂. При этом варьируя соотношение кислорода и аргона можно добиться сильного окисления алюминия и слабого окисления кобальта в процессе осаждения пленки. Таким образом получается композитная пленочная среда, состоящая из частиц кобальта, оксида кобальта в матрице из аморфного оксида алюминия. Данным способом получены пленки, исследуемые в работах [6, 7, 94, 110, 115]. Типичные изображения микроструктуры приведены на рисунке 1.15.

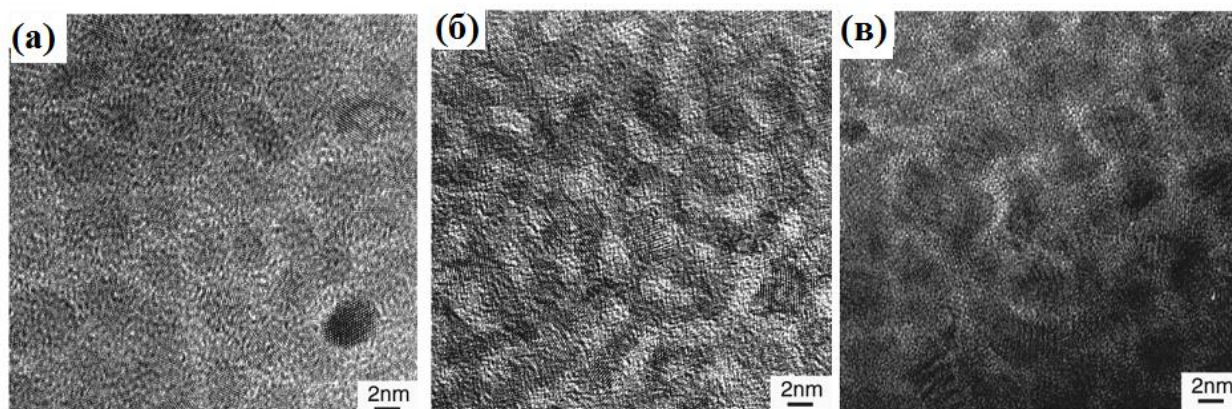


Рисунок 1.15. ПЭМ изображения микроструктуры пленок Co-Al-O с суперпарамагнитными свойствами ($\text{Co}_{52}\text{Al}_{20}\text{O}_{28}$) (а), ферромагнитными свойствами ($\text{Co}_{61}\text{Al}_{26}\text{O}_{13}$) (б) и магнитомягкими свойствами ($\text{Co}_{63}\text{Al}_{13}\text{O}_{24}$) (в) [7].

Свойства полученных пленок были описаны выше. К недостаткам данного метода стоит отнести частичное окисление кобальта, неполное окисление алюминия в процессе осаждения, низкую повторяемость результатов, специальное мишени требуемого состава.

Магнетронное (ионное) распыление составных (мозаичных) мишеней. Суть метода состоит в распылении мишени, состоящей из пластины одного материала, на поверхности которой равномерно располагаются небольшие пластины другого компонента. Такие мишени используются как в композициях металл-металл, так и при применении радиочастотного распыления в композициях металл-диэлектрик, а определение номинального состава мишени осуществляется из соотношения площадей распыляемых поверхностей. Таким способом пленки различных составов получали еще в 70-х годах В. Abeles и др. [70] высокочастотным ионным распылением. После с широким появлением магнетронных систем напыления, данный метод стал одним из наиболее популярных для изготовления наногранулированных сред [28].

Метод одновременного распыления (сораспыление) заключается в одновременном осаждении на подложку материалов из двух источников. Хорошее перемешивание распыляемых материалов осуществляется благодаря тому, что два атомно-молекулярных потока от источников

пересекаются еще до того, как они попадут на подложку. В рамках данного способа относительное изменение скоростей распыления исходных материалов позволяет варьировать состав пленок.

Микроструктура и свойства пленок, получаемых как сораспылением, так и распылением из составной мишени идентичны [117, 118]. Однако метод сораспыления позволяет изменять концентрацию материала без нарушения вакуума, а также изготавливать пленки с градиентом концентрации, что невозможно сделать с мозаичной мишенью. На рисунке 1.16 приведены структурные характеристики пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, полученных сораспылением мишеней Co и Al_2O_3 .

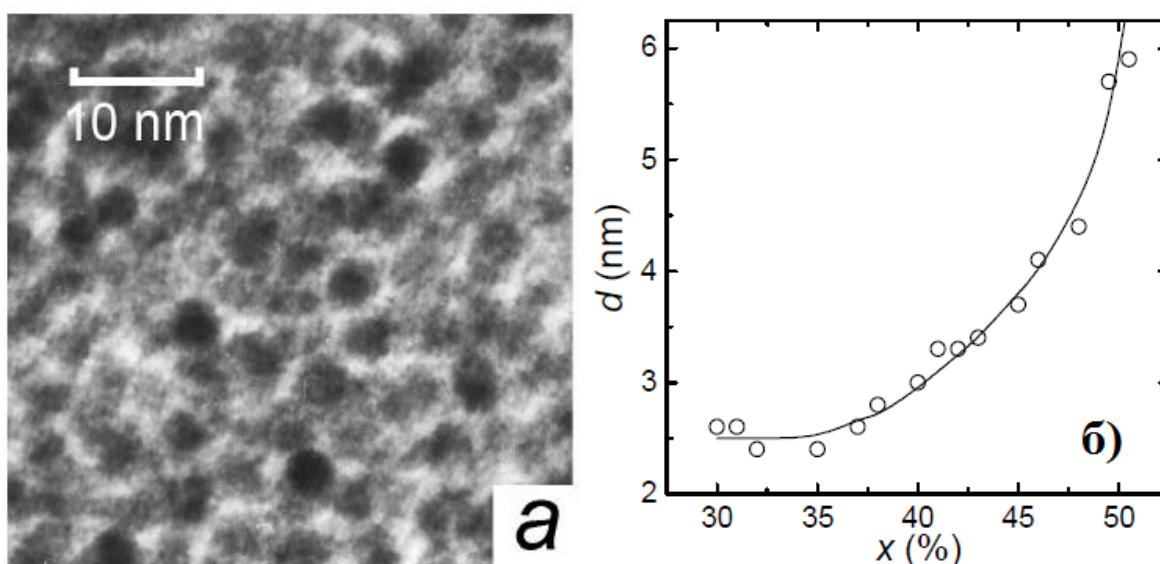


Рисунок 1.16. ПЭМ изображение $\text{Co}_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$ (а) и зависимость среднего размера наногранул от концентрации металлической фазы (б) пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ [118].

Для всех выше перечисленных методов магнетронного распыления характерно беспорядочное распределение наногранул в матрице и их малый размер. Но, пожалуй еще одним серьезным недостатком является плохая термическая стабильность пленок. На рисунке 1.17 приведены результаты ПЭМ исследований пленок $(\text{FeCo})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$, в исходном состоянии и после отжига при температуре 300°C [124].

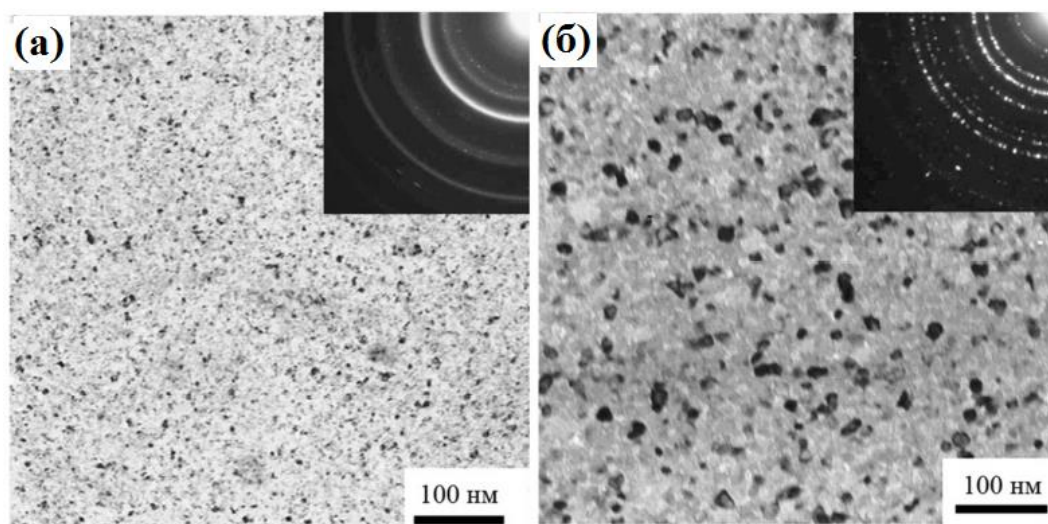


Рисунок 1.17. ПЭМ изображения пленок $(\text{FeCo})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$, в исходном состоянии и после отжига при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ [124]. На вставках приведены соответствующие картины микродифракции.

Анализ изображений (рисунок 1.17) показывает, что отжиг приводит к укрупнению и агломерации наногранул, а также к кристаллизации матрицы, что в свою очередь приводит к уменьшению магнитосопротивления и увеличению электросопротивления и намагниченности насыщения [124].

Последовательное распыление. Применение отдельных источников не ограничивается только одновременным распылением. Используется также последовательное осаждение различных материалов на подложку, что обеспечивает формирование многослойных наногранулированных пленок. Поскольку при очень малых толщинах (менее 1 nm) напыляемый материал имеет островковую структуру. В основном островковые слои создаются из магнитных 3d-металлов, которые чередуются с более толстыми слоями диэлектрика, осаждение которого происходит равномерно по всей поверхности. В результате островки-гранулы из магнитного материала оказываются окруженными немагнитной матрицей. Получаемые слоистые пленки обладают повышенной однородностью и определенной упорядоченностью в расположении гранул [125, 126]. На рисунке 1.18 представлено ПЭМ изображение многослойной наногранулированной пленки $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

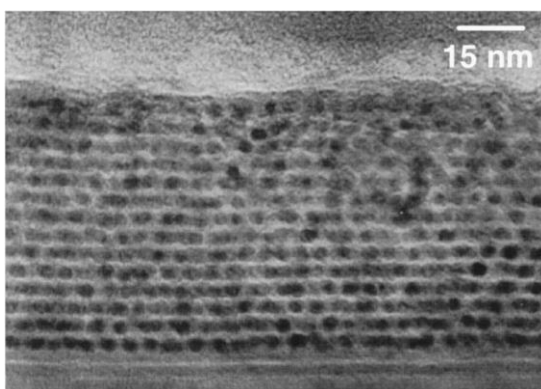


Рисунок 1.18. Поперечное сечение многослойной наногранулированной пленки $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [125].

Регулирование структурных параметров данных структур возможно в достаточно широких пределах за счет варьирования соотношения номинальных и абсолютных значений толщин, напыляемых магнитных и немагнитных слоев.

Метод импульсного лазерного осаждения заключается в облучении составной мишени металл-диэлектрик наносекундными лазерными импульсами, при котором происходит испарение материала мишени. В работах [4, 5, 107-111] использовались следующие параметры лазера: длина волны 248 nm, время импульса 34 ns, плотность энергии 2 или 3 J/cm^2 . Как и в случае магнетронного распыления, варьируя состав мишени можно регулировать содержание металлической фазы в осаждаемой пленке. На рисунке 1.9 приведены ПЭМ изображения пленок Co-ZrO_2 при различной концентрации кобальта. Структура пленок (средний размер наногранул, хаотичность их распределения в матрице) схожа с пленками, полученными методами магнетронного распыления. При отжиге пленок также происходит укрупнение и агломерация наногранул и увеличение диэлектрической прослойки между частицами металла (см. рисунок 1.9, 1.10).

1.3.2. Химические методы получения наногранулированных тонких пленок.

Золь-гель метод. Исторически «золь-гель» метод, получил свое название от процессов получения материалов из молекулярных прекурсоров –

алкоксидов металлов $Me(OR)_n$ путем их гидролиза и конденсации через стадии образования золя и геля, в конечном итоге приводящие к образованию материала, содержащего исключительно связи металл - кислород - металл. Современное, и более общее, понимание золь-гель метода рассматривает его как процесс образования твердой фазы, протекающий через стадии образования золя и геля, независимо от состава и природы исходных реагентов.

Получение пленок золь-гель методом основано на удалении растворителя из тонкого слоя раствора, нанесенного на подложку. Для получения пленок применяют исключительно стабильные золи, состоящие из наночастиц требуемого вещества или промежуточного продукта (например, гидроксида при получении пленки оксида). Чаще всего пленки наносят на подложку центрифугированием или вытягиванием. Центрифугирование применяют для нанесения тонких пленок на относительно плоские подложки. Капля золя наносится на подложку, подложка раскручивается до высокой скорости, при которой золь растекается по поверхности подложки. Из тонкого слоя растворитель испаряется, оставляя на подложке тонкий слой материала. Суть метода получения пленок вытягиванием состоит в погружении подложки для пленки и последующим ее вытягивании с контролируемой скоростью [127].

Получение магнитных наногранулированных пленок по технологии золь-гель описано в работах [128-1130]. В качестве примера ниже приведен процесс изготовления $Fe_3O_4-SiO_2$ пленок [128], состоящий из двух этапов:

- 1) Получение коллоидного раствора магнитных наночастиц. Магнитные наночастицы получали растворением 1 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 20 ml воды с последующим быстрым добавлением при интенсивном перемешивании 5 ml конц. NH_3 (25%). Сильнощелочную смесь перемешивали в течение 1 часа на воздухе и образовавшийся магнитный осадок (Mр) промывали несколько раз водой. Далее осадок смешивали с 40 ml конц. NH_3 (25%) и оставляли в течение 1 часа, после чего его отделяли центрифугированием. Затем осадок окончательно диспергировали в 50 ml воды и центрифугировали при 4000

min^{-1} в течение 5 min для удаления любых нерастворимых частиц. Конечный продукт представлял собой прозрачный, темно-коричневый коллоидный раствор магнитных наночастиц маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с концентрацией 7 mg/ml который использовался для получения наногранулированных пленок.

2) Получение наногранулированных пленок $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. На рисунке 1.19 показаны стадии получения магнитной наногранулированной пленки. Полученные пленки состоят из трех слоев на стеклянной подложке. Первый слой представляет собой слой SiO_2 , который был получен путем погружения из раствора тетраэтилортосиликата и последующего прокаливания при 400 $^\circ\text{C}$ на воздухе. Второй слой был получен путем осаждения на поверхность коллоидного раствора маггемита, полученного в пункте 1. Образец оставляли для сушки на воздухе в течение трех дней с последующим нанесением третьего слоя методом погружного покрытия раствором тетраэтилортосиликата. Пленки сушили и затем прокаливали в течение 10 min в проточной атмосфере Ar при 500 $^\circ\text{C}$.

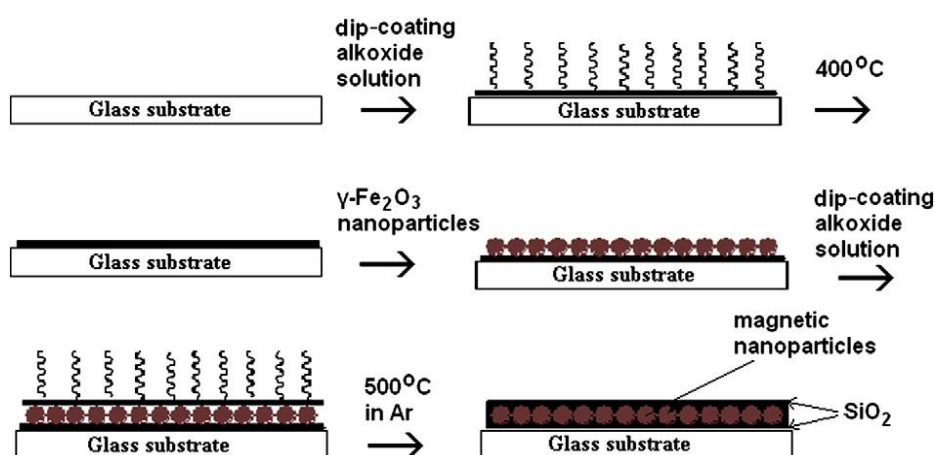


Рисунок 1.19. Схематическая иллюстрация получения тонкой наногранулированной пленки $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ [128].

Золь-гель метод позволяет осаждать пленки на поверхность сложной формы, если на ней нет острых углов. С точки зрения технологии метод позволяет создавать покрытия от сверхтонких до покрытий толщиной в десятки μm . Состав пленки можно изменять, вводя в раствор требуемые добавки, или пропитывая пористую пленку раствором с необходимой добавкой.

Золь-гель метод нанесения пленок обладает также существенными недостатками. Прежде всего это трудоемкость процесса. Применение этого метода в производстве требует тщательной разработки технологии на стадии проведения исследований. Применимость этого метода во многом зависит от того, удастся ли получить стабильный золь, содержащий наночастицы заданного и воспроизводимого размера. Кроме того, алкоксиды многих металлов достаточно дороги и не производятся в промышленных масштабах.

Метод *электролитического осаждения* состоит в выделении (осаждении) какого-либо вещества (обычно металла) из электролита на электроде при пропускании тока через электролит. Данным способом получают в основном гранулированные пленки на основе металлических матриц [9, 66-68, 131, 132], также имеются работы по получению наногранулированных пленок на основе полупроводниковых (ZnSe) [133] и оксидных (CeO₂) [134] матриц. Преимущество метода - возможность получения гранулированных пленок, компоненты которых образуют стабильные твердые растворы, например пленки Co-Re [68], а также возможность равномерного осаждения пленки на основу абсолютно любой формы. Однако осаждение пленки возможно только на электропроводящую подложку либо подслоя. К недостаткам также можно отнести плохую термическую стабильность пленок.

Метод планарной металлотермии, основанный на использовании металлотермических реакций (восстановление металлов из их соединений другими металлами, химически значительно более активными, чем восстанавливаемые, при повышенных температурах), изначально применялся в промышленности при производстве некоторых металлов, сварочных работах, а также в военном производстве для изготовления зажигательных снарядов. Например, металлотермическая реакция восстановления железа из его оксида (реакция Гольдшмидта, 1898 год) $Fe_2O_3 + Al \rightarrow Al_2O_3 + Fe$ известна уже более 100 лет и активно применяется для сварки железнодорожного полотна [135, 136]. Термитные смеси - широкий класс энергетических материалов, которые содержат металлическое топливо

(например, Al, Mg и B) и окислитель (Fe_2O_3 , MoO_3 , CuO , Bi_2O_3 и WO_3). Эти смеси реагируют с высвобождением большого количества тепла, и реакции восстановления могут проходить в автоволновом режиме. Типичные термитные смеси, содержащие частицы микронного размера, имеют скорость волны горения порядка 0,01-20 м/с [135, 136]. В нанокompозитных термитах (также называемых наноструктурными метастабильными межмолекулярными композитами или нанотермитами, в которых размер частиц находится на наномасштабном уровне) скорость волны горения увеличивается на два-три порядка, достигая 1000 м/с [137]. В наноструктурированных метастабильных композитах в виде многослойных фольг скорость волны реакции меньше 0,5-15 м/с [138, 139]. Для наиболее реакционноспособных слоистых тонкопленочных систем, твердофазная реакция между слоями начинается в режиме СВС только выше температуры инициирования $T_{\text{ин}}$ и со скоростью нагрева более 20 К/с. Например, для двухслойных пленок Ni/Al [140] температура инициирования составляет $T_{\text{ин}}(\text{Ni/Al}) \sim 220$ °С. Важно отметить, что при скорости нагрева порядка 20 К/с, скорость СВС реакции в Ni/Al, нанесенных на стеклянные подложки, более чем на 2-3 порядка меньше, чем для фольг и составляет около 0,5 см/с при температурах, несколько превышающих $T_{\text{ин}}$, но при этом значительно возрастает с увеличением температуры подложки. Это означает, что подложка представляет собой теплоотвод, который значительно снижает скорость фронта реакции.

Так первая работа, по получению наногранулированных магнитных пленок методом планарной металлотермии опубликована в 2003 году [141], в которой исходными тонкопленочными слоистыми реагентами были оксид железа Fe_2O_3 и Al, полученные методом магнетронного распыления мишеней Fe_2O_3 и Al, а продуктом реакции наногранулированная пленка Fe-Al₂O₃, на что указывали электрические и магнитные свойства полученных пленок, характерные для гранулированных сред. Впоследствии данный метод был успешно опробован для других тонкопленочных систем [11-13, 142].

Исходными реагентами были двухслойные пленки, состоящие из слоя оксида ферромагнитного металла Fe_2O_3 либо CoO , полученного термическим окислением железа (кобальта) в воздушной среде, и слоя металла-восстановителя (Ti , In , Zn , Zr). Затем пленки подвергались ступенчатому вакуумному отжигу с шагом в 50°C в течение часа. После каждого отжига проводилось комплексное исследование структурных и магнитных свойств пленок, результатом которого было определение температуры инициирования реакции $T_{\text{ИН}}$ количество восстановленного ферромагнетика, наличие промежуточных и побочных продуктов реакции и т. д. В любом случае продуктом реакции были пленки, содержащие магнитные гранулы окруженные оксидной матрицей. На рисунке 1.23 приведены электронно-микроскопические изображения наногранулированных пленок $\text{Fe-In}_2\text{O}_3$ [11] и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ [12], полученных металлотермией из $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ двухслойных тонких пленок.

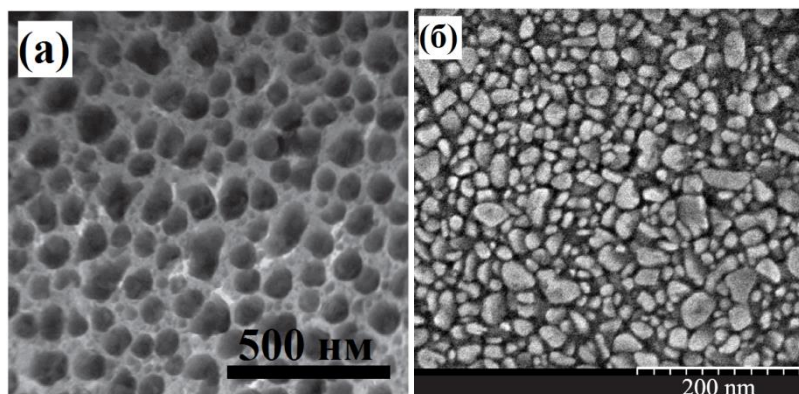


Рисунок 1.20. (а) ПЭМ изображение наногранулированной пленки $\text{Fe-In}_2\text{O}_3$ [11] и (б) РЭМ изображение наногранулированной пленки $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ [12].

На изображениях отчетливо видно, что полученные пленки имеют гранулированную структуру, структурные и магнитные исследования полученных пленок подтверждают, что гранулы состоят из чистого железа (в пленках $\text{Fe-In}_2\text{O}_3$) и магнетита (в пленках $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$).

Основное преимущество метода - хорошая термическая, химическая и временная стабильность пленок. Поскольку металлотермические реакции проходят при высоких температурах (выше комнатной), полученные пленки находятся в более равновесном состоянии, чем наногранулированные

пленки, полученные, например, магнетронным распылением, где отжиги даже при небольших температурах (200-300 °С) существенно влияют на характеристики нанокомпозитов. К преимуществам также можно отнести хорошую повторяемость результатов от серии к серии, относительно простую технологическую последовательность. Поэтому развитие метода планарной металлотермии в плане применения его к изготовлению наногранулированных Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленок и исследования их структурных, магнитных и электрических характеристик, а также разработка технологических приемов, позволяющих изготавливать наногранулированные пленки с заданными параметрами является весьма актуальной задачей.

Глава 2. Методы получения и исследования образцов

В данной главе описаны технология получения наногранулированных пленок и методы исследования образцов, включая описание научного оборудования, на котором выполнялись исследования, результаты которых представлены в дальнейших главах

2.1. Методы получения образцов

Все образцы наногранулированных пленок Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ получены методом планарной металлотермии при вакуумном отжиге исходных слоистых тонкопленочных структур $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ соответственно. Исходные слоистые пленки получали двумя различными способами, отличающимися как методом осаждения пленок, так и получением слоя оксида кобальта.

Метод термического окисления (рисунок 2.1) состоит в получении вакуумным термическим испарением тонкой пленки металлического кобальта (чистота 99,99 %) при температуре 250 °С с последующим ее окислением при температуре 350 °С в воздушной среде в течение часа. Верхний слой металла-восстановителя (Zr 99,95%, либо Al 99,95%) осаждали также вакуумным термическим испарением при комнатной температуре для предотвращения преждевременной реакции между слоями во время напыления.

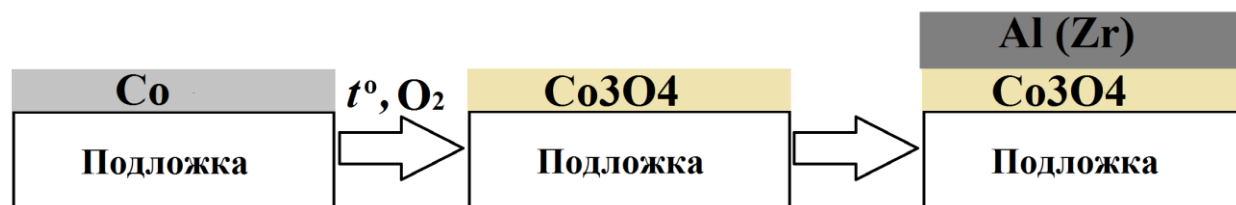


Рисунок 2.1. Схема получения исходных слоистых тонкопленочных реагентов методом термического окисления

Получение тонкопленочных слоев проводилось на установке вакуумного напыления УВН-2М-1, которая оснащена испарителями резистивного типа и тигельным испарителем с кольцевым катодом [143], рабочее давление в

камере порядка 10^{-6} Torr. Толщина пленок контролировалась с помощью кварцевого резонатора, расстояние от тигля до подложки 30 см.

Данным способом получены исходные двухслойные тонкопленочные реагенты $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$, для изготовления наногранулированных пленок Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, результаты исследований которых описаны в главах 3 и 4 настоящей диссертации.

Метод термического окисления довольно прост в реализации, однако имеет существенное ограничение: таким способом можно получать лишь двухслойные тонкопленочные реагенты, с оксидным слоем Co_3O_4 , расположенным снизу.

Метод реактивного магнетронного распыления тонкопленочных реагентов, схематично приведенный на рис. 2.2, состоит в получении слоя Co_3O_4 высокочастотным реактивным магнетронным распылением мишени металлического кобальта (чистота 99,99 %) в среде, состоящей из смеси газов Ar (70 %) + O_2 (30 %) при комнатной температуре. В отличие от предыдущего способа, пленка оксида кобальта формируется непосредственно в процессе напыления, что позволяет значительно сократить время изготовления тонких оксидных пленок. Последующий слой металла-восстановителя (Al) осаждался магнетронным распылением алюминиевой мишени в среде чистого (99,999 %) аргона.

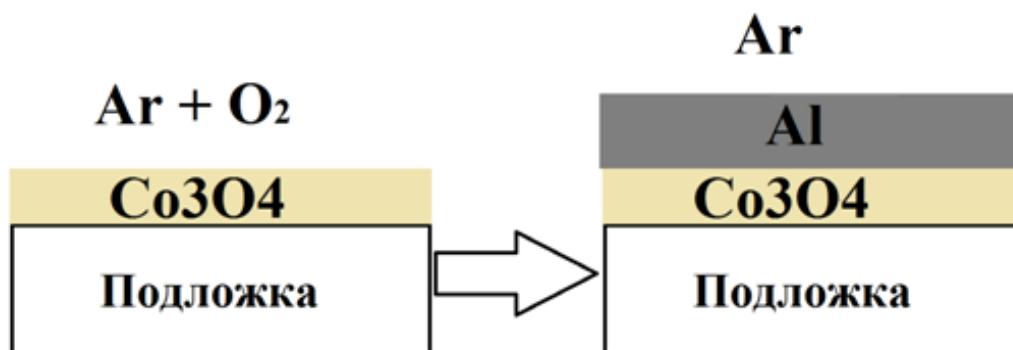


Рисунок 2.2. Схема получения исходных слоистых тонкопленочных реагентов методом реактивного магнетронного распыления

Тонкопленочные реагенты получали на установке магнетронного распыления VSE-PVD-111, оборудованной высокочастотным (ВЧ)

магнетроном и магнетроном постоянного тока с функцией низкочастотной модуляции (НЧ) и ионным источником для чистки подложек. Технологические условия осаждения пленок: давление остаточных газов в камере порядка $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, давление аргона $2,6 \cdot 10^{-3}$ Torr. Параметры ВЧ магнетрона при напылении: проходящая мощность 100 W, отраженная 5 W, параметры НЧ магнетрона при напылении: ток 100 мА, напряжение 470 V. Толщина осаждаемых пленок контролировалась кварцевым резонатором, расстояние от мишени до подложек 10 см.

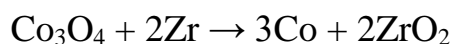
Данный метод получения исходных тонкопленочных реагентов позволяет не только сократить время изготовления пленок, но также позволяет менять местами реагенты, изготавливать многослойные структуры, получать пленки на основе нитридных и фторидных матриц, что в свою очередь может расширить области применения наногранулированных пленок, изготовленных методом планарной металлотермии (каталитические покрытия, материал с высоким коэффициентом магнитосопротивления, материал для СВЧ фильтров и пр).

Методом реактивного магнетронного распыления получены двухслойные прекурсоры $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ и $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$, а также многослойная тонкопленочная структура подложка/ $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_{10}$, из которых получены многослойные наногранулированные пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$. Результаты исследований полученных образцов представлены в главе 5 настоящей диссертации.

Вакуумный отжиг пленок для получения наногранулированной структуры проводился на установке вакуумного напыления УВН-2М-1 при остаточном давлении в камере порядка 10^{-6} Torr посредством нагрева образцов до определенной температуры и выдержки при данной температуре. Как упоминалось в главе 1, пункт 1.3.2 настоящей диссертации, основу метода составляет металлотермическая реакция между оксидом ферромагнитного металла и металлом-восстановителем.

Уравнения металлотермических реакций для наногранулированных пленок Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ записываются следующим образом:

Для Co-ZrO₂ тонких пленок:



(2.1)

Для Co-Al₂O₃ тонких пленок:



Условием самопроизвольного протекания реакции является отрицательное значение изменения энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{реакции}} < 0$), которое можно рассчитать как разность суммарной энергии Гиббса образования продуктов реакции и суммарной энергии Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических количеств веществ:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta G_{\text{продукты}} - \Delta G_{\text{реагенты}} \quad (2.3)$$

Аналогично определяется значение энтальпии реакции $\Delta H_{\text{реакции}}$. Стандартные энергии Гиббса образования $\Delta G^0_{\text{обр}}$ и стандартные энтальпии образования $\Delta H^0_{\text{обр}}$ реагентов и продуктов реакций (2.1) и (2.2) при температуре $T = 298 \text{ K}$ и нормальном атмосферном давлении представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Стандартные энтальпии образования $\Delta H^0_{\text{обр}}$, стандартные энергии Гиббса образования $\Delta G^0_{\text{обр}}$ реагентов и продуктов реакции [144, 145]

Вещество	Al	Al ₂ O ₃	Co	Co ₃ O ₄	Zr	ZrO ₂
$\Delta G^0_{\text{обр}}$, kJ/mol	0	-1582,3	0	-774	0	-1039,7
$\Delta H^0_{\text{обр}}$, kJ/mol	0	-1675,7	0	-891	0	-1097,5

Исходя из вышеприведенных данных:

для реакции (2.1) $\Delta G_{\text{реакции}} = -1305,4 \text{ kJ}$, $\Delta H_{\text{реакции}} = -1304 \text{ kJ}$;

для реакции (2.2) $\Delta G_{\text{реакции}} = -4007,2 \text{ kJ}$, $\Delta H_{\text{реакции}} = -4029,8 \text{ kJ}$.

Полученные величины показывают, что реакции (2.1) и (2.2) экзотермические и могут протекать самопроизвольно, следовательно реагенты выбраны правильно.

Расчет толщин тонкопленочных реагентов проводился следующим образом:

1) По уравнениям реакций (2.1) и (2.2) определялась масса реагентов с учетом стехиометрических количеств веществ (молярная масса, помноженная на количество молей согласно уравнениям реакций):

Для реакции (2.1):

$$m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 241 \text{ g}, m(\text{Zr}) = 182,4 \text{ g}, m(\text{Co}) = 177 \text{ g}, m(\text{ZrO}_2) = 246,4 \text{ g};$$

Для реакции (2.2):

$$m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 723 \text{ g}, m(\text{Al}) = 216 \text{ g}; m(\text{Co}) = 531 \text{ g}, m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 408 \text{ g};$$

2) Соотношение толщин слоев определялось как соотношение объемов, поскольку площадь напыления одинаковая. Объем реагента V определялся как отношение массы m , рассчитанной в п.1, к плотности ρ , взятой из справочных данных [144].

Для реакции (2.1):

При получении оксида кобальта термическим окислением:

$$\tau(\text{Co})/\tau(\text{Zr}) = V(\text{Co})/V(\text{Zr}) = (m(\text{Co})/\rho(\text{Co}))/m(\text{Zr})/\rho(\text{Zr}) \approx 0,71$$

Для реакции (2.2):

При получении оксида кобальта термическим окислением:

$$\tau(\text{Co})/\tau(\text{Al}) = V(\text{Co})/V(\text{Al}) = (m(\text{Co})/\rho(\text{Co}))/m(\text{Al})/\rho(\text{Al}) \approx 0,75$$

При получении оксида кобальта реактивным магнетронным распылением:

$$\tau(\text{Co}_3\text{O}_4)/\tau(\text{Al}) = V(\text{Co}_3\text{O}_4)/V(\text{Al}) = (m(\text{Co}_3\text{O}_4)/\rho(\text{Co}_3\text{O}_4))/m(\text{Al})/\rho(\text{Al}) \approx 1,5$$

Основным технологическим параметром при изготовлении наногранулированных пленок являются температурные условия вакуумного отжига слоистых пленочных реагентов. Началом протекания реакции считается появление ненулевого магнитного момента образца, а также резким изменением его электрического сопротивления, связанного с окислением металла-восстановителя, изменением фазового состава пленки. Поэтому для определения температурных условий вакуумного отжига, а также для исследования особенностей протекания металлотермических реакций (2.1) и (2.2) (температура инициирования, температура завершения реакции (температура, при которой происходит максимальное

восстановление металлического кобальта), образование побочных и промежуточных продуктов реакции) использовались следующие измерения:

а) *Измерение магнитного момента* для определения степени восстановления кобальта. При получении слоя оксида кобальта термическим окислением измерялся магнитный момент пленки кобальта до и после окисления. При полном окислении магнитный момент равнялся нулю. Степень восстановления определялась как отношение магнитных моментов образца до окисления кобальта и после вакуумного отжига.

При получении оксида кобальта реактивным магнетронным распылением магнитный момент образца равнялся нулю. По известным геометрическим параметрам пленки Co_3O_4 определялась ее масса и из уравнения реакции (2.2) определялась объем кобальта, который может восстановиться в ходе реакции. По магнитному моменту образца после отжига определяли объем магнитной фазы (кобальта). Степень восстановления рассчитывалась как отношение объема восстановленного кобальта к максимально возможному.

Образцы для магнитных измерений готовили на подложках из термостойкого стекла размером 1×1 см, отжигали, начиная с температуры 50 °C с шагом в 50 °C в течение часа. По появлению ненулевого магнитного момента, можно судить об образовании металлического кобальта. Отсутствие увеличения магнитного момента с повышением температуры отжига свидетельствует о завершении металлотермической реакции. После этого дальнейший отжиг образцов прекращали.

Магнитный момент измеряли с помощью торсионного магнитометра. Принцип измерения и характеристики оборудования приведены в п. 2.2.4. «Магнитометрические методы».

б) *In-situ измерения электрического сопротивления от температуры* проводили четырех контактным методом от комнатной температуры до температуры, определенной из магнитных измерений (при которой происходит максимальное восстановление кобальта). Скорость нагрева составляла 4 °C/min, скорость охлаждения ~ 3 °C/min. Для температурных

измерений исходные слоистые образцы осаждали на подложки из ситаллового стекла, поскольку они более прочные и выдерживают давление прижимных контактов. Непрерывное измерение электросопротивления позволяет точно оценить температуру инициирования металлотермической реакции, также по характеру температурной кривой можно судить и о фазовых превращениях в процессе нагрева образца. Принцип измерения и характеристики оборудования приведены в п. 2.2.5. «Электрические измерения».

б) *Рентгеноструктурный анализ* проводили для определения фазового состава образцов, с целью установления наличия в них продуктов реакции (металлического кобальта и оксида циркония, либо оксида алюминия), а также особенностей протекания реакции (образование промежуточных и побочных продуктов реакции) при вакуумном отжиге. Для рентгеноструктурных исследований использовали те же образцы, что и для измерения магнитного момента. Принцип измерения и характеристики оборудования приведены в п. 2.2.3. «Рентгеноструктурный анализ».

2.2. Методы исследования образцов

2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

На сегодняшний день просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является одним из основных прямых методов изучения строения материалов вплоть до атомного уровня [146-153]. Методы ПЭМ основаны на взаимодействии электронного пучка с объектом исследования при прохождении через него. Результат этого взаимодействия - целый комплекс излучений (рисунок 2.3), анализ которых позволяет сделать выводы о структуре исследуемого объекта.

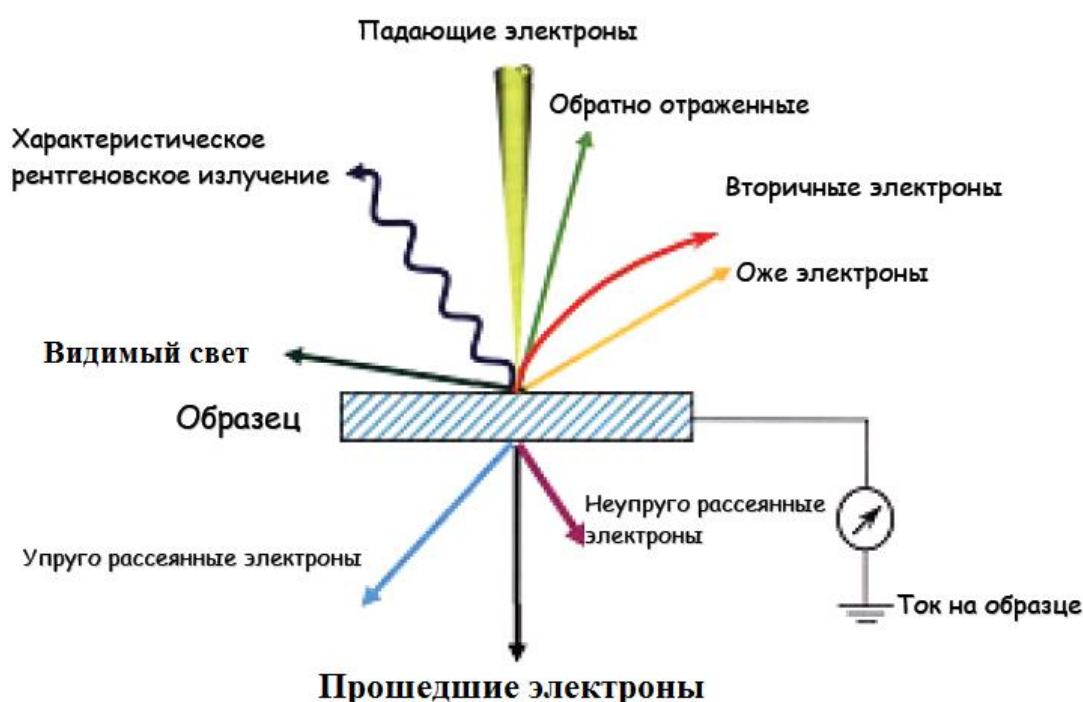


Рисунок 2.3. Типы сигналов при взаимодействии электронного пучка с образцом [153].

Теория построения ПЭМ изображения, принципы работы, устройство, методы исследования и анализа получаемых результатов подробно описаны в работах [146-153]. Приведем лишь краткое описание методов исследования и конструкции просвечивающего электронного микроскопа.

В таблице 2.2 представлена краткая информация о применении тех или иных сигналов, исходящих от образца (рисунок 2.3) для исследования его методами электронной микроскопии.

Таблица 2.2. Информация об объекте, получаемая с помощью электронной микроскопии.

Тип сигнала	Получаемая информация об объекте исследования (методы исследования)
Прошедшие электроны	Внутренняя структура (изображение в светлом поле)
Упруго-рассеянные электроны	Кристаллическая структура, внутренняя структура (дифракция электронов, изображение в темном поле)
Не упруго-рассеянные электроны	Элементный анализ, внутренняя структура (Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов)
Ток образца	Элементный анализ (растровая электронная микроскопия)
Оже-электроны	Рельеф поверхности, элементный анализ (Оже-спектроскопия)
Вторичные электроны	Рельеф поверхности (растровая электронная микроскопия)
Обратно отраженные электроны	Кристаллическая структура (растровая микроскопия, дифракция обратно отраженных электронов)
Характеристическое рентгеновское излучение	Элементный анализ (Энерго-дисперсионная и волно-дисперсионная спектроскопия)
Видимый свет	Катодолюминесценция (растровая электронная микроскопия)

Для исследований наногранулированных пленок Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ использовались следующие методики исследования:

а) *Режим светлого поля* позволяет наглядно определить наличие, размер, форму, распределение наногранул в образцах. Контраст на светлопольных

ПЭМ изображениях сильно зависит как от атомной массы, так и от упругого рассеяния электронов (особенно при просмотре в проходящем пучке). Поскольку атомная масса кобальта больше средней атомной массы оксида ZrO_2 и Al_2O_3 , то на электронно-микроскопических изображениях пленок наногранулы Co выглядят контрастнее (темнее), окружающей их матрицы.

б) *Метод дифракция электронов* (включая in-situ дифракционные исследования при отжиге образца в колонне микроскопа) применялся для определения фазового состава образцов. В случае исследуемых образцов дифракционная картина представляет собой набор колец, радиус которых соответствует определенным межплоскостным расстояниям. Рассчитав все межплоскостные расстояния и сравнив их со справочными данными, можно сделать вывод о присутствии в образце тех или иных фаз. Расшифровка дифракционных картин произведена с помощью специализированного программного комплекса Gatan Digital Micrograph [154], а также баз данных кристаллических структур: ICDD PDF 4+ 2014 [155].

в) *Энерго-дисперсионный анализ* применялся для наглядного подтверждения того факта, что наногранулы действительно состоят из кобальта, а окружающая их матрица - оксид циркония, либо оксид алюминия.

В общем случае просвечивающий электронный микроскоп состоит из трех основных частей: колонна микроскопа, вакуумная система и система высоковольтного трансформатора и источника питания.

Колонна микроскопа (рисунок 2.4) является наиболее важной частью микроскопа. Эта система состоит из следующих частей (сверху вниз):

1. Электронная пушка, в которой излучаются электроны.
2. Система линз освещения, которая управляет яркостью и перемещением электронного луча и размером области наблюдения.
3. Рабочая камера, в которой образец располагается и может быть перемещен вертикально/горизонтально, повернут или наклонен.
4. Система линз визуализации, в которой увеличивается изображение или электронная дифрактограмма.

5. Камера наблюдения, в которой увеличенное изображение или электронная дифрактограмма наблюдается с помощью CCD камеры.

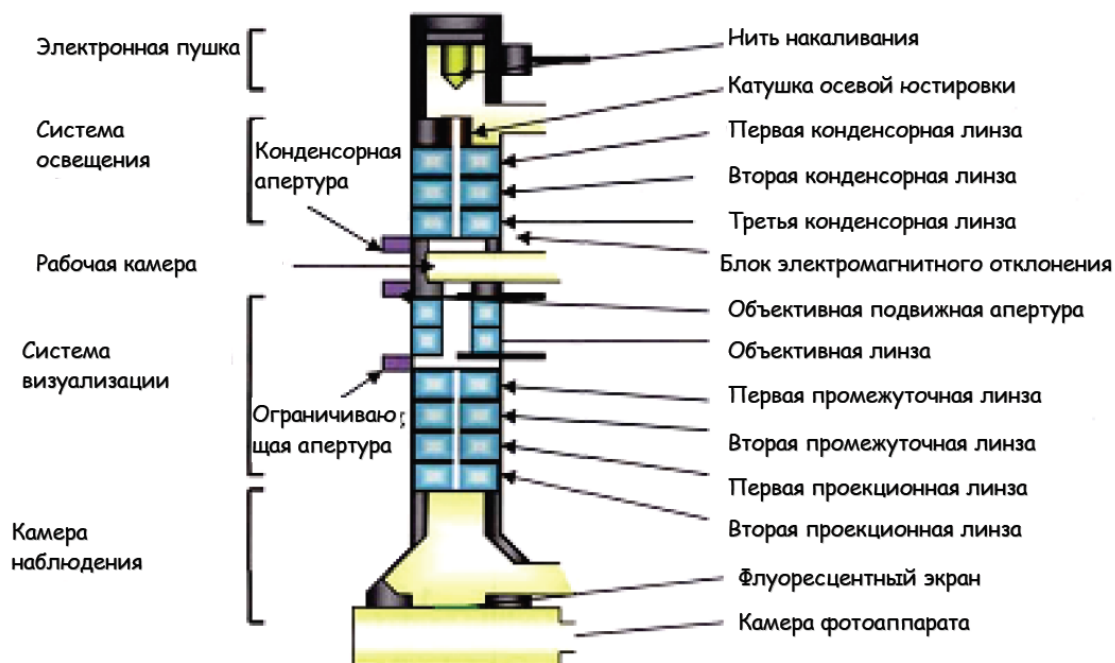


Рисунок 2.4. Конструкция колонны ПЭМ.

Подготовка образцов является ключевым фактором к получению качественных ПЭМ изображений. Поскольку оптимальная толщина образца для ПЭМ исследований не должна превышать ~ 100 нм, то пленки необходимо отделять от подложек, на которых они были получены. Самый простой способ - использовать водорастворимые подложки, такие как монокристаллический NaCl, KCl и пр. Методика приготовления таких образцов следующая: образец размером порядка 3×3 мкм медленно опускают в дистиллированную воду пленкой вверх, по мере погружения пленка растворяется и всплывает на поверхность, откуда ее легко высадить на специальную просмотровую сетку для электронной микроскопии.

Для определения расположения наногранул в зависимости от перемены слоистых реагентов, а также исследование многослойных наногранулированных пленок (глава 5) были получены поперечные срезы (cross-section). Существуют различные методики приготовления поперечных срезов: классическая или метод склейки [153, 156] и современный метод приготовления ПЭМ образцов, в том числе и поперечных срезов - метод с

использованием системы фокусируемого ионного пучка (ФИП), который и использовался для приготовления поперечных срезов пленок.

Методика подготовки cross-section образцов с помощью системы ФИП.

Система фокусируемого ионного пучка (ФИП), также известная в зарубежной литературе, как FIB, очень широко используется в полупроводниковой промышленности, науке о материалах и особенно в области биологии для локального анализа объектов, осаждения, либо распыления материалов. По своей конструкции система ФИП аналогична растровому электронному микроскопу (РЭМ), с той лишь разницей, что вместо сфокусируемого пучка электронов для получения изображения и травления образца в ФИПе используется ионный пучок. Наиболее распространены источники жидкометаллического галлия (LMIS). В галлиевых ионных пушках металл находится в контакте с вольфрамовой иглой и подогревается [157-159]. Разогретый галлий смачивает иголку и на ее конце, за счет сил поверхностного натяжения и электрического поля, образует каплю параболической формы, называемую конусом Тейлора [160]. Радиус закругления, которого составляет порядка 2 nm. Электрическое поле в области катода вызывает ионизацию и дальнейшее излучение галлия. Ионный пучок разгоняется до энергии 1-50 keV и фокусируется посредством системы электростатических линз на образце.

Пушки, выполненные по технологии LMIS, способны производить высокоэнергетичные пучки ионов с очень малым разбросом по энергии. Что дает возможность получать токи пучка в десятки наноампер с размером пятна в несколько нанометров [161].

Кроме того, существуют так называемые двулучевые (Dual-Beam) системы, использующие и РЭМ и ФИП одновременно для выполнения более сложных задач по пробоподготовке и исследованию образцов.

Как показано на схеме (рисунок 2.5), первичный пучок ионов галлия попадает на небольшой участок материала образца и распыляет его, вызывая при этом выход положительно либо отрицательно заряженных ионов

разрушаемого материала и нейтральных атомов вещества. Кроме того, при взаимодействии первичного пучка с материалом образца, происходит эмиссия вторичных электронов. В зависимости от типа используемого детектора, информация в точке растра собирается посредством детектирования эмитирующихся из области образца частиц. Обычно используется детектор вторичных электронов.

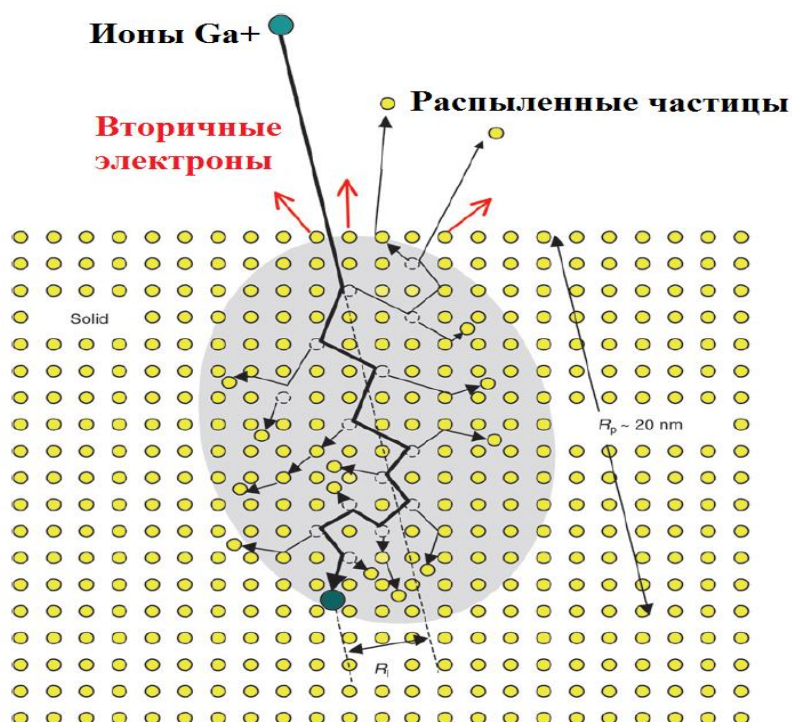


Рисунок 2.5. Схематическое изображение каскада столкновений, порождаемого ионом Ga⁺ при взаимодействии с образцом [162]

С помощью ФИП можно выполнять не только фрезерные работы в наноразмерном масштабе, но и локально осаждать материалы (Pt, W, C, SiO₂, Au и др) из газовой смеси органического прекурсора [162]. Происходит этот процесс следующим образом. В камеру подается, посредством инъекционной системы, смесь органического газа-прекурсора с частицами необходимого для осаждения материала. Далее, под воздействием узконаправленного пучка ионов галлия, либо электронов высокой плотности, органическая составляющая разлагается и вытягивается из камеры посредством вакуумной системы устройства, а необходимый элемент осаждается в точке фокусировки пучка (рисунок 2.6). Очень часто осаждение

таких элементов, как платина или вольфрам используется для создания маскирующего слоя перед селективным травлением образца ионным пучком, а также для напыления проводящих контактов в микро- и нано- электронике.

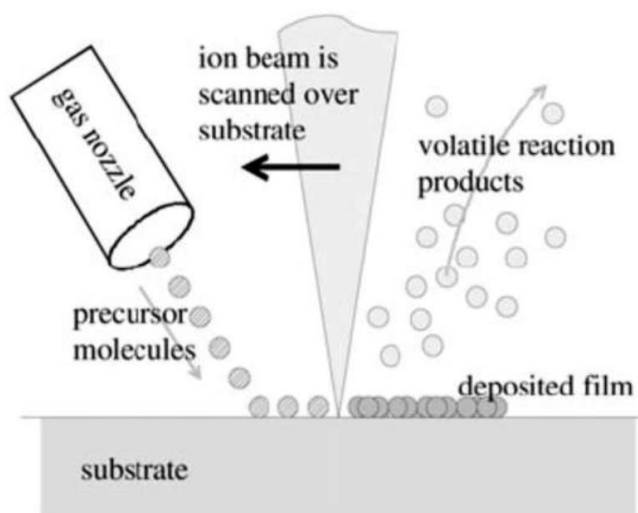


Рисунок 2.6. Схема локального осаждения материала в системе ФИП [162].

Благодаря возможности современных ФИП систем получать низкоэнергитичные пучки первичных ионов, метод становится менее разрушительным и способен давать пространственное разрешение до 5 nm. При более высоких токах первичного пучка, метод становится менее локальным и более разрушительным в плане травления материала образца при облучении, что позволяет производить фрезерные работы на субмикронном и даже нано- метровом масштабах [160-162]. Более того, ФИП системы, обладающие высоким пространственным разрешением, широко используются для приготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии, требующих достаточно малой толщины (менее 100 nm).

Безусловно, у этой системы есть и свои минусы, такие как разрушение (аморфизация) материала образца ионным пучком при сканировании, а также имплантация ионов галлия в приповерхностный слой исследуемого объекта. С повреждениями подобного характера борются понижением энергии первичного пучка и созданием защитного слоя путем первичного осаждения электронным пучком высокой плотности [163].

Процесс приготовления cross-section образцов с помощью системы фокусируемого ионного пучка (ФИП)

Приготовление cross-section образцов проводилось на установке ФИП FB2100 (Hitachi, Япония). Основные характеристики установки:

Источник ионов: жидкометаллический галлий;

Ускоряющее напряжение: 10-40 kV;

Локальное осаждение материала: вольфрам;

Максимальные размеры исходного образца: 10x6x1 mm;

Поскольку установка содержит в себе лишь ионную пушку, то перед приготовлением образцы покрывают слоем Ge толщиной 200-300 nm на установке термического вакуумного напыления, поскольку Ge легко распыляется, структура пленки близка к аморфной. При относительно невысоком вакууме в камере установки термического напыления (порядка 10^{-5} Torr) Ge частично окисляется, что повышает сопротивляемость пленки к разрушению под ионным пучком и такой слой дает меньший контраст на ПЭМ снимках, чем чистый Ge (рисунок 2.7)

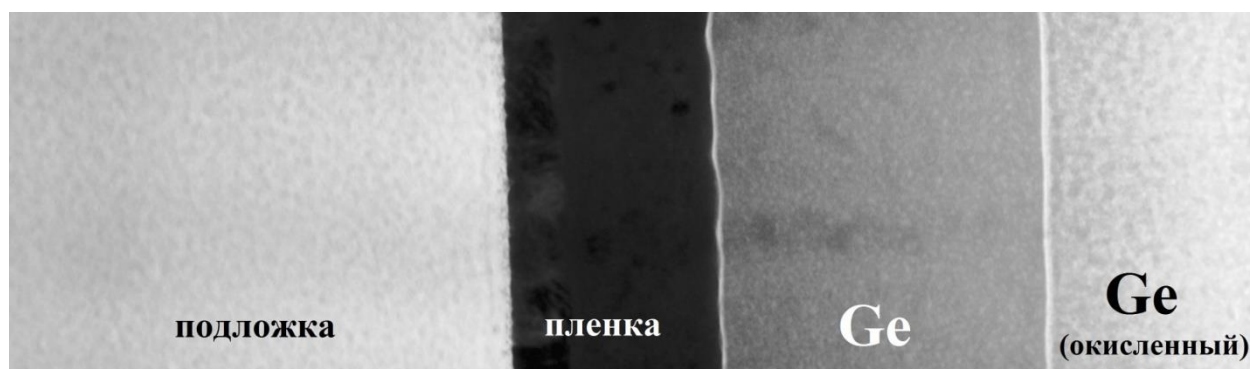


Рисунок 2.7. Снимок поперечного сечения, показывающий разницу в контрасте между Ge, полученным магнетронным осаждением в сверхвысоком вакууме (10^{-9} Torr) и Ge, полученным термическим осаждением (остаточное давление 10^{-5} Torr).

Приготовление образца (ламели) включает в себя следующие этапы:

1) *Выбор интересующего участка образца и осаждение защитной вольфрамовой маски.* Размеры будущей ламели определяются размерами маски. Поскольку в большинстве случаев достаточно области просмотра порядка нескольких μm , длина маски составляет 5-7 μm , ширина порядка 0,3-

0,4 μm . Маска осаждается под пучком малой интенсивности с номером 40-0-80, где первое число - ускоряющее напряжение (kV), второе число режим работы первого конденсора (1 - режим травления, 0 - режим просмотра), третье число размер конденсорной диафрагмы (μm). Время осаждения 5-7 минут, при этом толщина маски получается порядка 1 μm . Снимок поверхности образца с защитной маской приведен на рисунке 2.8.

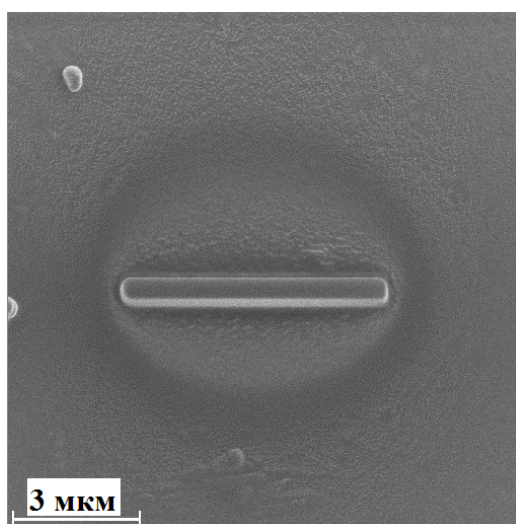


Рисунок 2.8. Осаждение защитного слоя вольфрама.

2) *Травление образца ионным пучком (вырезание ламели)*. На данном этапе с трех сторон от вольфрамовой маски вырезаются канавки под клин глубиной порядка 5-6 μm (рисунок 2.9) Номер луча для грубой резки 40-1-300, время данной операции в зависимости от материала подложки и размера образца 4-20 минут.

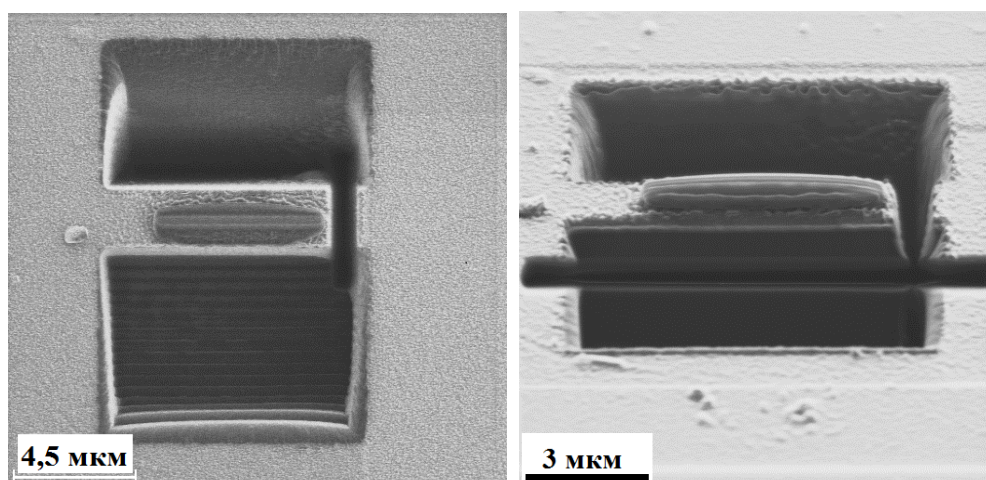


Рисунок 2.9. Травление канавок и "подрезание" нижней части ламели ионным пучком.

Далее образец наклоняют на 60° и "подрезают" нижнюю часть ламели (рисунок 2.9). Номер луча 40-1-300. После данной операции образец возвращают в исходное положение.

3) *Удаление ламели из массива* производится микроманипулятором с иглой на конце. Микроманипулятор подводят к краю ламели до соприкосновения с ней. После чего иглу припаивают к ламели вольфрамовой маской, отрезают левую перемычку и извлекают ламель (рисунок 2.10). Луч для осаждения вольфрама 40-0-80, луч для травления перемычки 40-1-300.

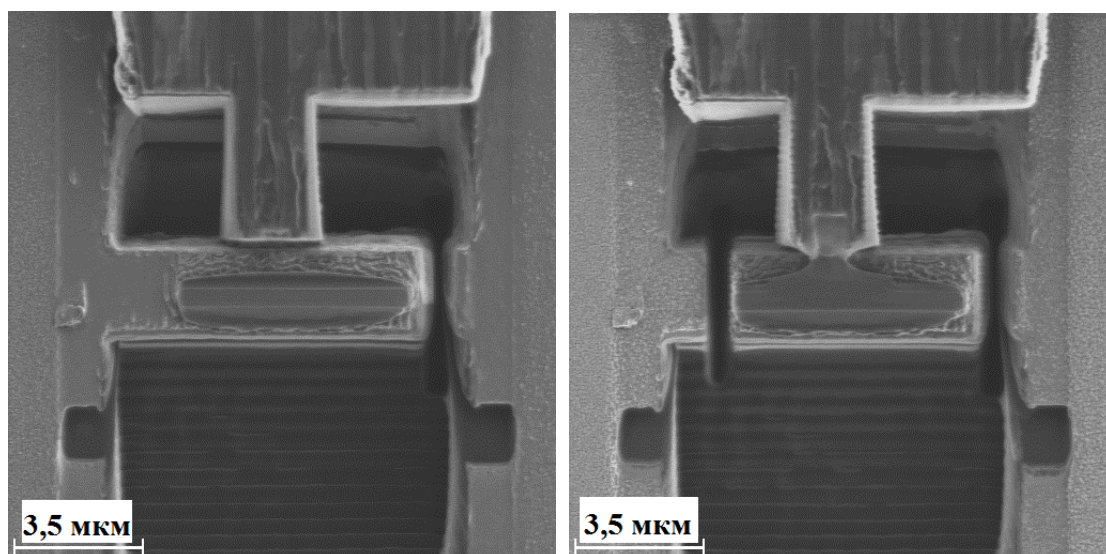


Рисунок 2.10. Крепление иглы микроманипулятора и извлечения ламели из массива

4) *Крепление ламели к держателю-полукольцу для ПЭМ.* После извлечения ламели, держатель с массивным образцом извлекают из камеры и ставят держатель с полукольцом для крепления ламелей и просмотре их в ПЭМ. Образец крепят к боковой стенке выступа держателя вольфрамовой маской и отрезают микроманипулятор (рисунок 2.11). Луч для осаждения вольфрама 40-0-80, луч для травления микроманипулятора 40-1-150.

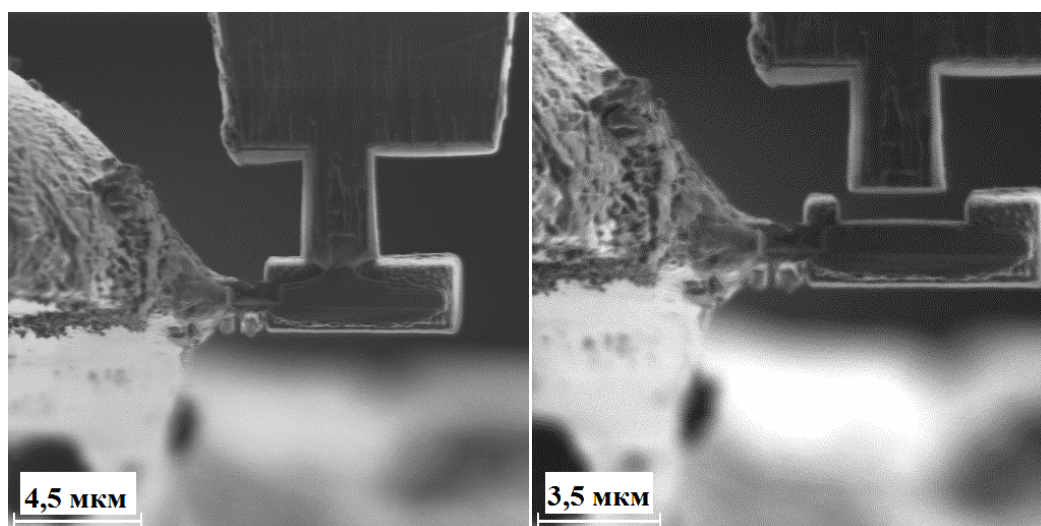


Рисунок 2.11. Крепление ламели к полукольцу-держателю для ПЭМ и отрезание микроманипулятора.

5) *Утонение ламели до 50-100 нм.* Финальным этапом подготовки образца - утонение ламели. В зависимости от типа образца (массив либо поперечный срез тонкой пленки), его размера и исследовательской задачи нужна конечная толщина ламели. Для поперечного среза тонких пленок толщину ламели можно получить менее 40 нм вблизи поверхности (зависит от сопротивляемости материала пленки и подложки воздействию ионного пучка). Для ламели массивного образца размерами $6 \times 6 \text{ мкм}$ средняя толщина составляет порядка 80-100 нм, что вполне приемлемо для дифракционного, элементного анализа и получению качественных снимков с увеличением до 60-80 тыс. крат. Предварительное утонение (рисунок 2.12 слева) производится до толщины 200-300 нм лучом 40-1-150.

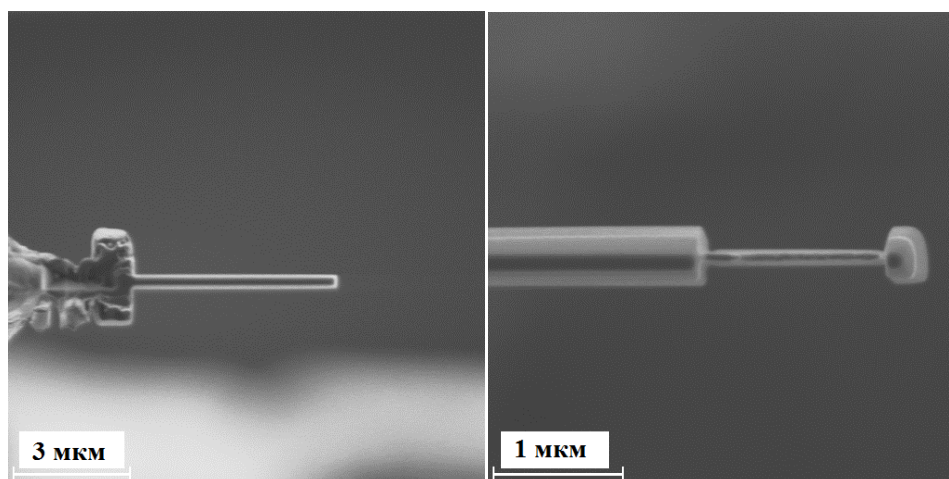


Рисунок 2.12. Финальное утонение ламели до толщины 40-50 нм.

Финишное утонение (рисунок 2.12 справа) производится лучом 40-0-40 для ламелей поперечных срезов, либо 40-0-80, затем уже 40-0-40 для ламелей массивных образцов. При этом образцы глубиной более 2 μm следует наклонять на небольшой $\sim 1,5^\circ$ угол к ионному пучку, чтобы получить одинаковую ламели по всей глубине.

Приготовление образцов данным методом требует намного меньше времени по сравнению с классическими "склеяками", к тому же ионный луч распыляет любой материал, в том числе и сапфировые подложки, которые чрезвычайно сложно подготовить методом "склеяки" из-за высокой твердости подложек. К недостаткам данной методики можно отнести аморфизацию образцов, внесение дефектов и локальность метода. Однако использование дополнительной полировки ионами Ar^+ с низкой энергией, позволяет убрать переосажденный материал и разрушенный слой.

Все электронно-микроскопические исследования, включая подготовку поперечных срезов методом ФИП, проведены лично автором, за исключением специально оговоренных случаев. Исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе HT-7700, Hitachi, оснащенный сканирующей приставкой и энерго-дисперсионным спектрометром Bruker X-Flash 6T/60 в центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

2.2.2. Атомно-силовая микроскопия

Для получения более подробной информации о рельефе поверхности наногранулированных пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, полученных из двухслойных структур $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ и $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$ в совокупности с методами электронной микроскопии была использована и атомно-силовая микроскопия (АСМ). В основе работы АСМ лежит взаимодействие между зондом и поверхностью исследуемого образца, для регистрации этого силового взаимодействия используются специальные датчики, представляющие собой упругую консоль, на конце которой располагается острый зонд (рисунок 2.13). Регистрируя величину изгиба консоли, возникающего под действием силы, направленной со стороны поверхности на зонд, можно контролировать силу

взаимодействия зонда с поверхностью. Регистрация изгибов консоли производится с помощью четырехсекционного полупроводникового фотодиода, который используется в системе в качестве фоточувствительной области позиционно - чувствительного фотоприемника, где формируется сигнал обратной связи, которая поддерживает изгиб консоли в определенном положении. Регистрируемые оптической системой параметры - это деформации изгиба консоли под действием Z -компонент сил притяжения или отталкивания (FZ) и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил (FL) взаимодействия зонда с поверхностью.

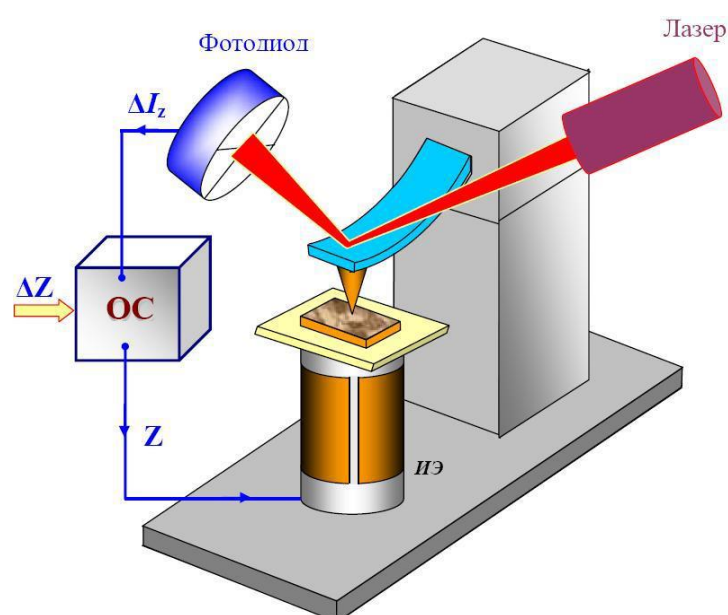


Рисунок 2.13. Схема работы атомно-силового микроскопа [164]

При этом, пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, которые позволяют получать атомарное разрешение при проведении исследований поверхности объектов [164].

АСМ исследования проведены на установке Nanolnk DPN5000 Лукьяненко А. В. (лаборатория РСЭ Института физики ФИЦ КНЦ СО РАН).

2.2.3. Рентгеноструктурный анализ

Данный метод исследования кристаллической структуры основан на явлении дифракции рентгеновских лучей от плоскостей кристаллической

решетки исследуемых образцов. Число химических элементов ограничено, в то время как сложные вещества, образующиеся в результате соединения элементов между собой, исчисляются многими сотнями тысяч. Эти сложные вещества обладают самыми разнообразными свойствами, причем различие этих свойств обуславливается различиями как химического состава, так и различиями во взаимном расположении атомов (структуре). Лишь дифракционные методы (рентгеновский, нейтронографический или электронографический) обладают уникальной возможностью давать характеристику кристаллическим фазам. Понятие кристаллическая фаза определяет пространственно однородное, равновесное состояние вещества, характеризуемое определенным элементным составом и структурой [165].

Основные преимущества рентгеноструктурного анализа (РСА) заключается в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих. Рентгеновские лучи исследуют кристалл, т.е. само соединение; более того, в случае полиморфных тел рентгеновские лучи дают возможность различить отдельные модификации, свойственные данному веществу [165]. В отличие от дифракции электронов в ПЭМ РСА является интегральным методом, поскольку информация поступает с большой площади (несколько mm^2).

Физический принцип работы рентгеновского дифрактометра основан на уникальности строения кристаллической решетки каждого материала. Любое вещество в кристаллической форме характеризуется определённым набором межплоскостных расстояний d . Когда монохроматический рентгеновский пучок с длиной волны λ попадает на систему кристаллических плоскостей под углом θ , то согласно условию Брэгга $2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$ наблюдается явление дифракции рассеянных фотонов, где n – порядок максимума.

Самый распространённый вид дифрактометрических исследований – это качественный и количественный анализ фазового состава образца. В основе рентгеноструктурного анализа лежат следующие принципы [165, 166]:

- порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества;
- каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний d_{hkl} и соответствующих интенсивностей линий I_{hkl} , присущим только данной кристаллической фазе;
- рентген-дифракционный спектр от смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров;
- по дифракционному спектру смеси возможна количественная оценка соотношения кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце, т.е. соотношение интенсивностей присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз пропорционально содержанию этих фаз в нем.

Экспериментально рентгенограммы исследуемых объектов могут быть получены с применением различных рентгеновских камер с регистрацией дифракционной картины при помощи детекторов рентгеновского излучения. Современные дифрактометры позволяют получить дифракционный спектр в диапазоне углов 2θ от $6-8^\circ$ до $140-160^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.1-0.05^\circ$. В результате проведения исследований на дифрактометре получается дифрактограмма (рентген-дифракционный спектр, рентгенограмма).

Рентгеновский дифрактометр состоит из источника излучения, системы фокусировки луча, системы регулировки положения и ориентации образца, систем детекции и анализа. Принципиальная схема представлена на рисунке 2.14. Образец помещается на предметный столик гониометра (который может вращаться вокруг своей оси), а датчик перемещается по окружности таким образом, чтобы на него фокусировался дифрагированный луч [166].

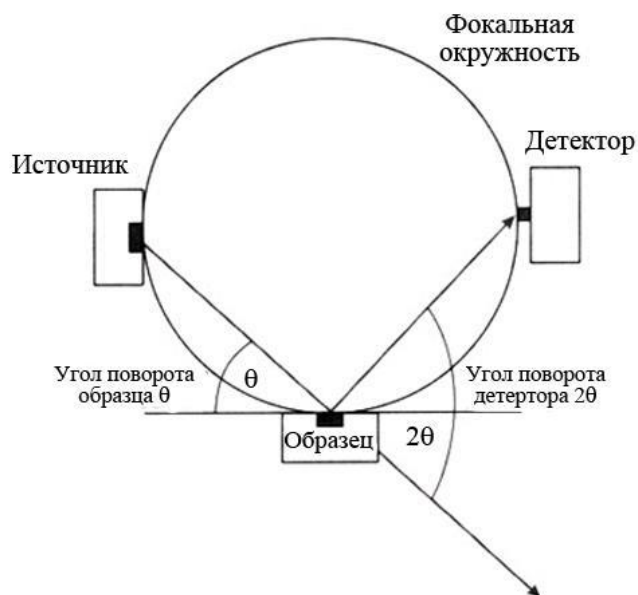


Рисунок 2.14. Схематическое изображение установки Брэгга-Брентано [166].

Рентгеновское излучение получают взаимодействием высокоэнергетического электронного пучка с металлической (обычно Cu) мишенью в вакуумной трубке. Такие рентгеновские трубки излучают широкий спектр длин волн, выше некоторой минимальной. На фоне непрерывного белого излучения наблюдается ряд узких и интенсивных пиков, называемых характеристическими (рисунок 2.15, а). Характеристический рентгеновский фотон излучается при переходе электрона на незаполненную внутреннюю оболочку. Наиболее яркие линии принадлежат К-серии, в состав которой входят линии $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, $K\beta_2$ и др.

Для рентгеновских исследований используют монохроматическое или белое излучение. Монохроматическое излучение получают из белого с помощью фильтров из тонкой фольги, сильно поглощающей β -компоненту и не поглощающей α -компоненту (рисунок 2.15, б). Чтобы избежать флюоресцентной радиации и снизить поглощение, обычно выбирается рентгеновское излучение, длина волны которого немного выше края поглощения исследуемого образца.

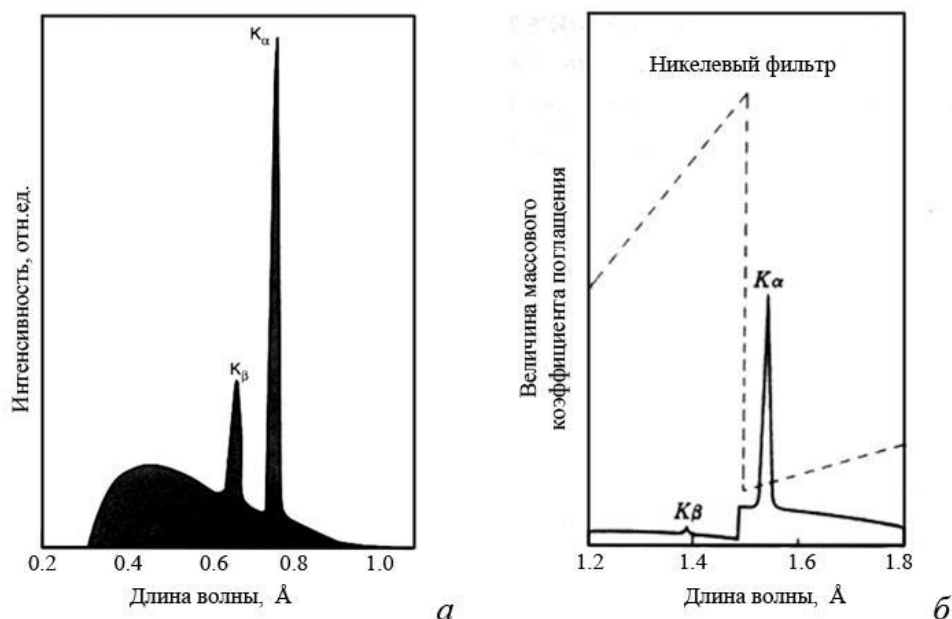


Рисунок 2.15 (а) непрерывный спектр белого рентгеновского излучения с набором узких характеристических пиков $K\alpha$, $K\beta$; (б) – излучение CuK с ослабленным $K\beta$ -пиком с помощью Ni фильтра [166]

Рентгеновский спектр обычно регистрируют путем вращения детектора рентгена относительно образца. Гониометр позволяет поворачивать образец относительно одной или нескольких осей. Первичную информацию о состоянии вещества можно получить из внешнего вида рентгеновских спектров. Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики, плохо окристаллизованный, неоднородный материал – широкие и низкие. Типичная дифрактограмма поликристалла представляет собой серию пиков на плавной линии фона. Каждый пик является отражением n -го порядка от серии плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} . Его положение на рентгенограмме (угол θ) при регистрации рентгенограммы на излучении с длиной волны λ определяется законом Вульфа-Брэгга.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-4007 ($CuK\alpha$ -излучение) Бондаренко Г. Н. (Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН).

2.2.4. Магнитометрические методы

При исследовании магнитных свойств образцов использовали две магнитометрические методики (прибора):

1. *Метод крутящего момента* (крутильный магнитометр) применялся как экспресс-методика определения степени восстановления металлического кобальта;
2. *Индукционный метод* (вибрационный магнитометр) для более детального изучения магнитных свойств пленок.

Метод крутящего момента. Данный метод основан на измерении зависимости крутящего момента действующего на образец, от направления намагниченности насыщения относительно легкой оси. Исследуемый образец, подвешенный на вертикальной торсионной нити, помещают во внешнее однородное магнитное поле и измеряют угол закручивания нити при различной ориентации поля относительно образца. Для определения изменения положения пленки служит комбинация зеркала с отсчетной шкалой. Если на образец действует внешнее магнитное поле H под углом Ψ к легкой оси намагничивания, то вектор намагниченности займет промежуточное значение и составит угол Θ с направлением поля H (рисунок 2.16).

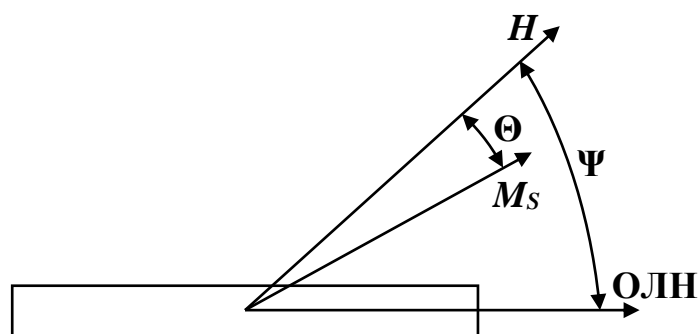


Рисунок 2.16. Схема расположения образца относительно внешнего магнитного поля [167]

При условии равновесия и малых значениях углов Ψ и Θ справедливо выражение:

$$\frac{\Psi H}{L_{\text{крут}}} = \frac{1}{M_S V} + \frac{H}{2K_{\perp} V} \quad (2.4)$$

где K_{\perp} - константа перпендикулярной анизотропии, M_S – намагниченность насыщения, V – объем магнитного материала в образце, $L_{\text{крут}}$ – крутящий момент, который определяется по формуле:

$$L_{\text{крут}} = M_S V H \sin\Theta \quad (2.5)$$

По полученным данным крутящего момента, и справочным данным о намагниченности насыщения кобальта ($M_S^{\text{Co}} = 1400 \text{ emu/cm}^3$) определяется его объемная доля в образце. Однако данный метод хорошо подходит для исследований однородных магнитных пленок, поскольку в гранулированных магнитных средах, поле насыщения превышает поле анизотропии, но для качественной оценки восстановления кобальта он вполне приемлем.

Измерение степени восстановления металлического кобальта в исследуемых пленках методом крутящего момента проведены на магнетометре в полях до 10 кОе Мягковым В. Г. (лаборатория ФМП Института физики ФИЦ КНЦ СО РАН).

Индукционный метод основан на явлении электромагнитной индукции (величина ЭДС индукции пропорциональна магнитному моменту образца), возникающей в обмотках измерительных катушек вибрационного магнетометра при колебаниях образца, помещенного в однородное магнитное поле. Сигнал измерительных катушек усиливается и детектируется синхронным детектором. Таким образом измеряется кривая намагничивания, температурные зависимости от намагниченности. Достоинством такого метода измерения является широкий динамический диапазон $5 \cdot 10^{-6} \div 100 \text{ G} \cdot \text{cm}^3$, позволяющая проводить измерения на образцах ферромагнитных материалов массой менее 0.01 mg.

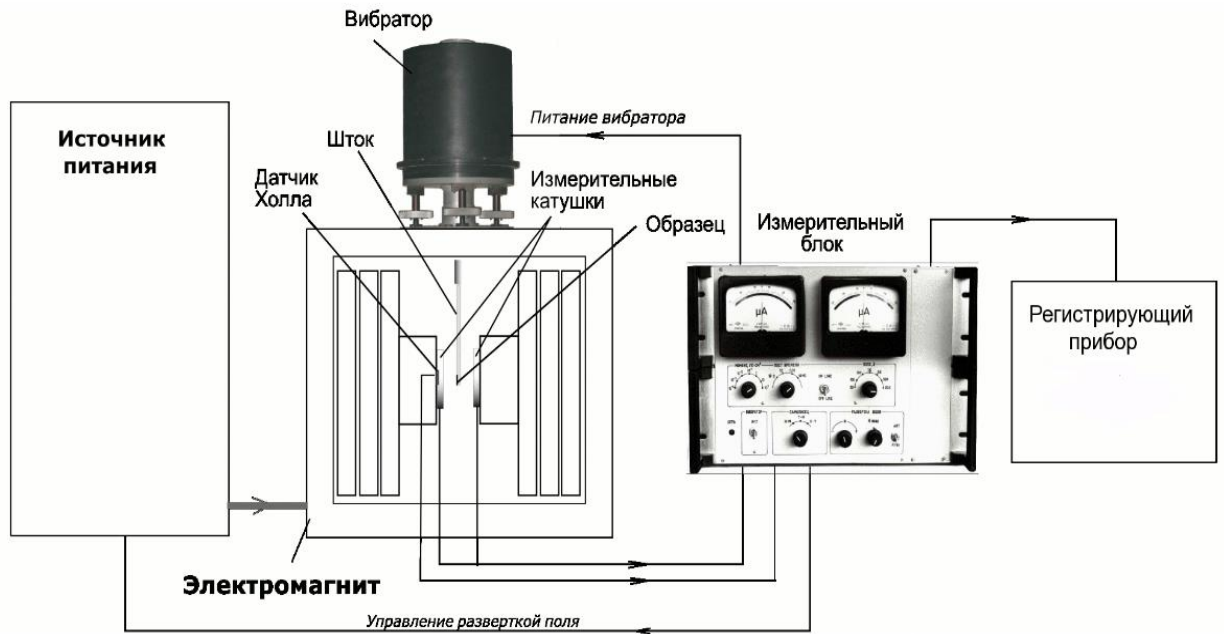


Рисунок 2.17. Упрощенная схема вибрационного магнетометра.

В общем случае вибрационный магнетометр (Рисунок 2.17) состоит из вибратора, к которому крепится шток с измеряемым образцом. Электромагнит создает однородное поле в районе образца, которое измеряется датчиком Холла. Рядом с образцом расположены измерительные катушки, сигнал с которых, совместно с сигналом от датчика Холла поступает на измерительный блок и далее на регистрирующий прибор, где воспроизводится зависимость $M(H)$.

Измерение кривых намагничивания выполнены на вибрационном магнетометре авторской разработки с электромагнитом конструкции Пузеев в полях до 10 кОе Великановым Д. А. (лаборатория РСМВ Института физики ФИЦ КНЦ СО РАН).

2.2.5. Электрические измерения

Металлотермические реакции в тонких пленках могут протекать в течение короткого промежутка времени. Для определения таких характеристик, как температура инициирования реакции, скорость нагрева образца, скорость фронта реакции при автоволновом режиме и пр. используется метод *in-situ* изменения электрического сопротивления и температуры образца во время вакуумного отжига, который был выполнен на автоматизированной

авторской установке, разработанной Быковой Л.Е. (лаборатория МД Института физики ФИЦ КНЦ СО РАН). Структурная схема установки приведена на рисунке 2.18. Измерительный канал, состоящий из термопары (хромель-алюмель) ТП и усилителя УС позволяет измерять температуру нагрева пленочного образца. В диапазоне температур 0 до +1000 °С точность измерения ± 3 °С. В диапазоне температур от -200 до +1000 °С точность измерения ± 5 °С. Измерительный канал – полупроводниковый датчик ППДТ и усилитель УС измеряет температуру окружающей среды для введения поправки на свободные концы при измерении температуры термопарой. Датчик выполнен на полупроводниковом р-п переходе, в качестве которого использован полупроводниковый диод КД103А. В диапазоне температур 0 ± 100 °С точность измерения $\pm 0,5$ °С. Измерительный канал, включающий источник тока ИТ, усилитель УС и пленочный образец ПО позволяет измерять сопротивление образца четырех зондовым методом. Точность измерения $\pm 0,2$ %.

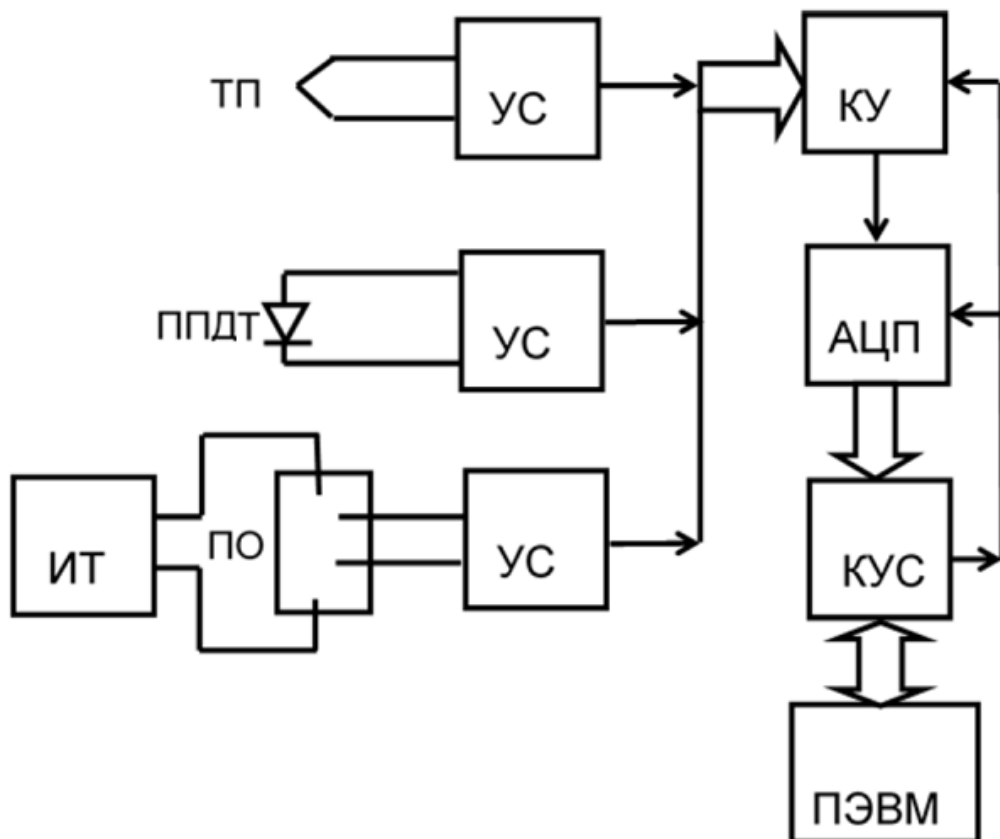


Рисунок 2.18. Установка измерительная автоматизированная [168].

Узлы КУ, АЦП, КУС выполнены в виде платы ввода и обработки аналоговых сигналов в реальном масштабе времени в стандарте шины ISA IBM PC 286/386/486/Pentium. Плата располагается в системном блоке компьютера IBM PC и соединяется с измерительными блоками соединительным кабелем из витых пар.

Характеристики платы:

- число входных аналоговых линий 8 (0-10 В или -5 - +5 В),
- число входных цифровых линий 5 бит ТТЛ,
- число выходных цифровых линий 1 бит ТТЛ,
- программируемый контроллер K580BB55A,
- программируемый усилитель Кус 1,10,20,30,40,50,60,70,
- АЦП 10 разрядное K1113ПВ1,
- время преобразования измерения 40 μ s.

Управляющая программа написана на языке Паскаль. Данные записываются в файл данных в рабочем каталоге в подкаталог с именем DAT, который создается сам при первом пуске программы. Формат файла данных - текстовый с разделителем “пробел”, удобный для ввода в программу электронных таблиц для обработки полученных результатов. 1 столбец содержит информацию о времени измерения, последующие столбцы (от 1 до 8) - результат измерения. Время одного отсчета меняется оператором от 6 миллисекунд до нескольких секунд. Для визуального контроля измеряемых процессов информация в графическом режиме выводится на дисплей компьютера.

Температурные измерения электросопротивления выполнены Быковой Л.Е. (лаборатория РСМВ Института физики ФИЦ КНЦ СО РАН).

Глава 3. Структура, магнитные и электрические свойства наногранулированных Co-ZrO₂ тонких пленок.

В настоящей главе приводятся результаты исследования тонких магнитных пленок Co-ZrO₂, полученных методом планарной металлотермии двухслойных пленок Co₃O₄/Zr. Изучены режимы изготовления наногранулированных пленок с помощью структурных, магнитных и электрических измерений и особенности протекания металлотермической реакции между тонкопленочными слоями Co₃O₄ и Zr. Исследованы структурные, магнитные и электрические характеристики Co-ZrO₂ тонких пленок.

3.1. Изготовление наногранулированных Co-ZrO₂ тонких пленок

Исходные слоистые тонкопленочные реагенты были получены путем термического осаждения слоя металлического кобальта при температуре 250 °С на NaCl (001) и химически чистые стеклянные подложки, толщиной 0,18 mm в вакууме при остаточном давлении 10⁻⁶ Torr. Перед напылением подложки дегазировали в вакууме при 350 °С в течение часа. Пленки Co₃O₄ были получены термическим окислением в воздушной среде пленок Co при температуре ~ 350 °С. Верхний слой Zr осаждали термическим напылением при комнатной температуре для предотвращения реакции между Zr и Co₃O₄ во время осаждения. Соотношение толщин слоев для всех образцов составляло приблизительно Co:Zr = 2:3. Напыление слоя Zr больше точного стехиометрического соотношения, рассчитанного в главе 2 и равного Co:Zr = 0,71 обусловлено некоторым окислением циркония в процессе напыления из-за не идеальности технологических условий.

Пленки Co₃O₄/Zr на подложке NaCl (001) суммарной толщиной порядка 50 nm, были подготовлены для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии, включая *in situ* дифракционные измерения. В остальных экспериментах использовались пленки на стеклянных подложках общей толщиной порядка 300 nm.

Осажденные пленки Co имели намагниченность насыщения ($M_S^{Co} = 1400 \text{ emu/cm}^3$), равную намагниченности насыщения объемных образцов. После окисления в воздушной среде пленки становились парамагнитными, что свидетельствовало об образовании оксида кобальта.

Степень восстановления кобальта, как функция от температуры отжига $\eta(T)$ определялась как отношение магнитного момента ($M = M_S^{Co} \cdot V$, где M_S^{Co} - намагниченность насыщения кобальта, V - объем магнитной фазы) двухслойной пленки $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ к магнитному моменту пленки Co до его окисления:

$$\eta(T) = M_S^{Co} \cdot V(T) / M_S^{Co} \cdot V_0 = V(T)/V_0 \quad (3.1)$$

где $V(T)$ - объем восстановленного кобальта после отжига при температуре T , V_0 - объем кобальта до окисления.

Исследования магнитных, электрических и структурных характеристик проводились на двухслойных тонкопленочных реагентах $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$, отожженных при температурах от 50 и 500 °C с интервалом 50 °C. Образцы выдерживали при каждой температуре в течение часа. Все образцы Co-ZrO_2 были получены при давлении 10^{-6} Torr. *In-situ* измерения электрического сопротивления образцов также проводили в интервале температур от комнатной до 500 °C. Величина конечной температуры отжига, равная 500 °C, была установлена экспериментально как температура, при которой восстанавливается максимально возможное количество кобальта. Результаты данных исследований приведены ниже.

In-situ ПЭМ эксперименты проводили путем отжига пленок $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL) с использованием держателя образцов с возможностью контролируемого нагрева от комнатной температуры до 1000 °C (модель Gatan Model 652 Double). Картины микродифракции электронов, снимались непрерывно с указанием температуры образца. Исходные пленки $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ отделяли от NaCl (001) подложки и помещали на молибденовую ПЭМ сетку. *In-situ* ПЭМ

эксперименты проведены Жарковым С. М. (лаб. когерентной оптики Института физики ФИЦ КНЦ СОО РАН).

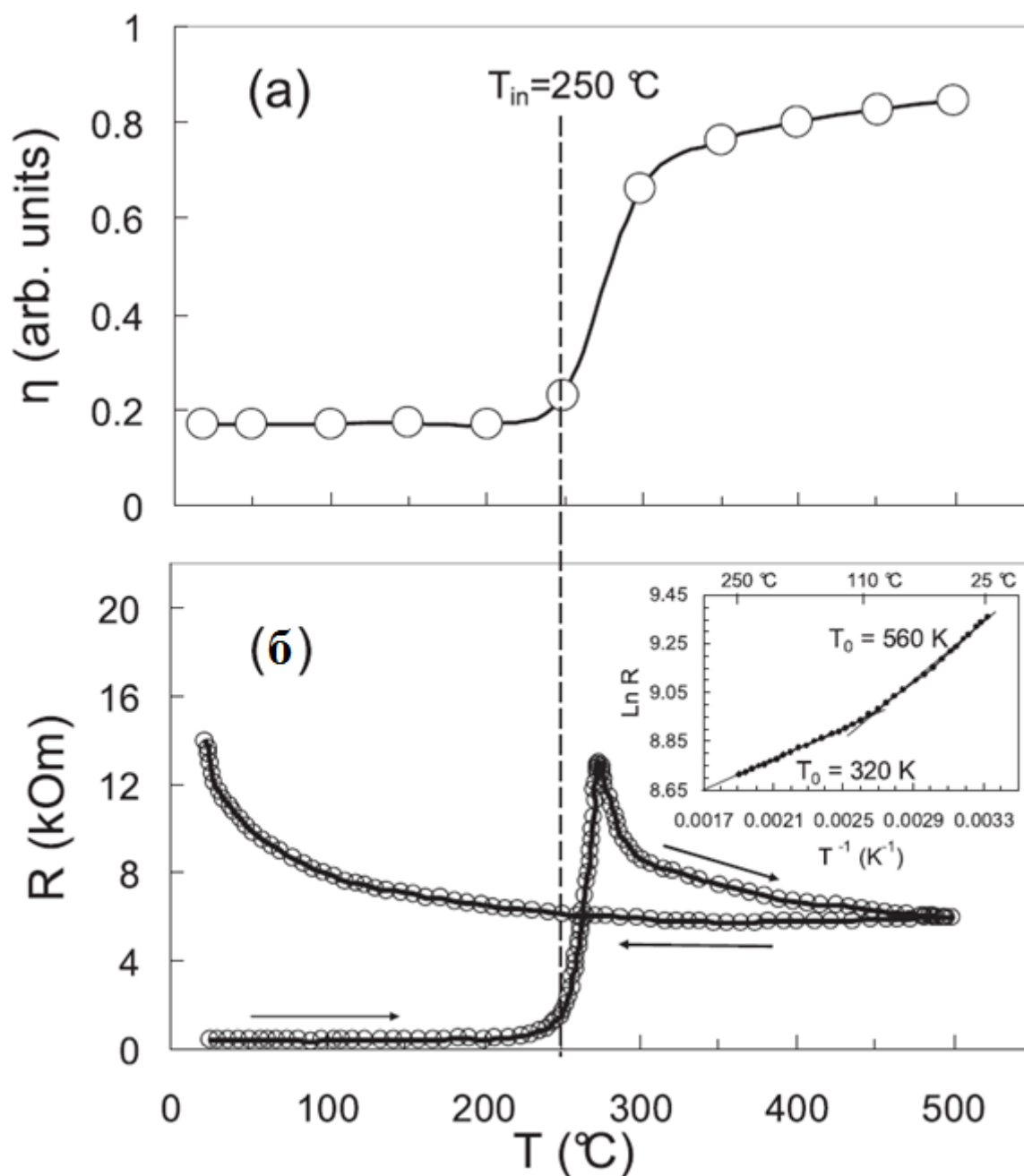


Рисунок 3.1. График зависимости степени восстановления Co от температуры отжига T для двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ пленки (а). График температурной зависимости электрического сопротивления двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ пленки, нагретой до 500 °С. На вставке показан график $\ln R$ от T^{-1} для образца Co-ZrO₂ при охлаждении от 250 °С до 25 °С.

На рисунке 3.1 представлены результаты измерения степени восстановления кобальта $\eta(T)$ и электрического сопротивления $R(T)$ в зависимости от температуры отжига T для двухслойных тонкопленочных реагентов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$. До 250 °С намагниченность насыщения пленок

оставалась равной нулю ($\eta = 0$), что указывало на отсутствие реакции между слоями Zr и Co_3O_4 . При увеличении температуры отжига выше $250\text{ }^\circ\text{C}$ степень восстановления η резко возросла до 65 % при температуре отжига $300\text{ }^\circ\text{C}$ и затем плавно достигла максимума $\eta \sim 0,8$ при температуре отжига $500\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.1, а). Отсюда следует, что металлотермическая реакция (2.1) имеет температуру инициирования $T_{\text{ин}} \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ и более 80% Co восстановилось цирконием из оксида. На рисунке 3.1, б приведен график зависимости электрического сопротивления от температуры отжига $R(T)$ для двухслойных тонкопленочных реагентов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$, которые были нагреты со скоростью $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $500\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждались до комнатной температуры со скоростью $\sim 3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Повышение температуры выше $T_{\text{ин}} \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ привело к резкому увеличению электрического сопротивления, что, несомненно, было связано с инициированием металлотермической реакции (2.1) при данной температуре. Увеличение электрического сопротивления было связано с образованием изолирующей ZrO_2 матрицы. В диапазоне температур отжига от $300\text{ }^\circ\text{C}$ до $400\text{ }^\circ\text{C}$ электрическое сопротивление уменьшилось, что связано с развитием металлотермической реакции (2.1) и ростом наногранул Co, что в свою очередь привело к увеличению общей проводимости образца. При температурах отжига в диапазоне $400\text{ }^\circ\text{C} - 500\text{ }^\circ\text{C}$ электрическое сопротивление слабо зависит от температуры отжига, и предполагается, что реакция между Zr и Co_3O_4 была завершена при $500\text{ }^\circ\text{C}$. По мере охлаждения ниже температуры $500\text{ }^\circ\text{C}$, образцы стали проявлять металлическое поведение. Снижающееся электрическое сопротивление, скорее всего, связано с ростом зерен Co, что в конечном итоге привело к формированию перколяционного кластера в диэлектрической ZrO_2 матрице. По мере того как образцы Co-ZrO_2 охлаждались до температуры инициирования $T_{\text{ин}} \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$, пост-реакционные процессы способствовали изоляции наночастиц Co в матрице ZrO_2 и, как следствие, увеличению электрического сопротивления образца. При охлаждении ниже $250\text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной температуры сопротивление проявляло сильную температурную

зависимость, и предполагается, что пленки Co-ZrO₂ находятся в режиме изолирующей проводимости. Для изолирующего режима в металлических наногранулированных пленках удельное сопротивление R в зависимости от температуры T описывается уравнением (3.1) [169, 170].

$$R(T) = R_0 \exp[(T_0/T)^n] \quad (3.1)$$

Где $n = 1$ указывает на тепловую активацию проводимости, $n = 1/2$ туннелированию и $n = 1/4$ прыжковая проводимость. Оптимальная подгонка экспериментальных данных для пленки Co-ZrO₂ имеет показатель $n = 1$ для двух температурных областей: 20 °С - 110 °С ($T_0 = 560$ К, $E_{a1} = 0,048$ eV) и 110 °С - 250 °С ($T_0 = 320$ К, $E_{a2} = 0,0275$ eV). График зависимости $\ln R$ от T^{-1} приведен на вставке рисунка 3.1, б. В обоих случаях доминирующим механизмом проводимости является термически активированная проводимость. Одной из возможных причин низкой энергии активации электрического сопротивления является результат перекристаллизации и укрупнения зерен Co и ZrO₂, которые могут возникать в температурном интервале 110 °С - 250 °С. После структурной релаксации пленки Co-ZrO₂ в интервале температур 110 °С - 20 °С имели энергию активации, характерную для металлических гранулированных пленок при этих температурах [170].

Зависимости степени восстановления $\eta(T)$ (рисунок 3.1, а) и электрического сопротивления $R(T)$ (рисунок 3.1, б) указывают на существование структурных особенностей, т.е. образование промежуточных продуктов реакции в интервале температур от 250 °С до 400 °С.

Для выявления данных особенностей протекания металлотермической реакции (2.1), проводили рентгеноструктурный анализ исходных двухслойных пленок после напыления и отжига при различных температурах, а также методы просвечивающей электронной микроскопии.

3.2. Структурные и магнитные исследования

Рентгеноструктурные исследования. Картина рентгеновской дифракции исходных двухслойных пленок Co₃O₄/Zr содержит отражения от

мелкодисперсных поликристаллических фаз Zr и Co_3O_4 (рисунок 3.2, а). После отжига при температуре при 300 °С слабые рефлексы от фазы Co_3O_4 исчезли, и сформировался новый пик (111) от высокотемпературной фазы кубического (с-ZrO₂) или тетрагонального (t-ZrO₂)оксида циркония (рисунок 3.2, б).

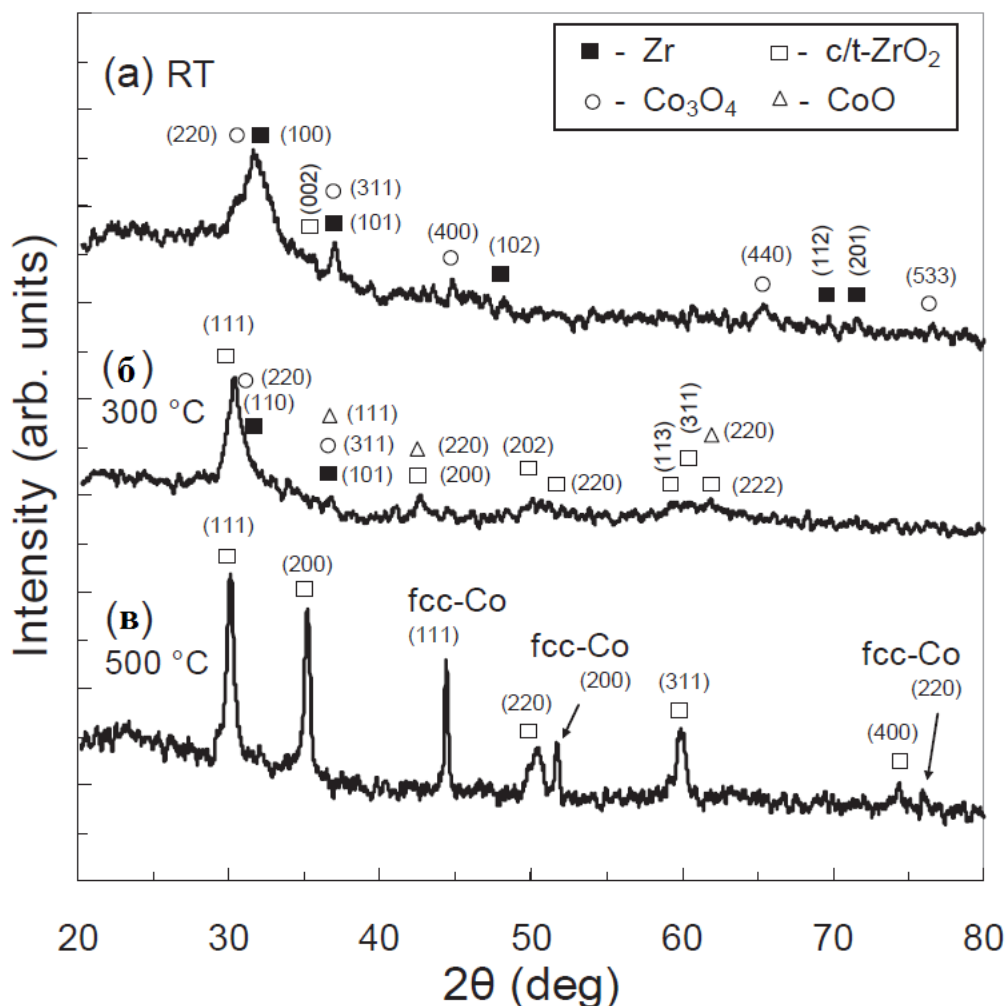


Рисунок 3.2. Рентгенограммы исходной двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ пленки (а), отожженной при температуре 300 °С (б) и 500 °С (в).

Поскольку самые интенсивные отражения фаз с-ZrO₂ и t-ZrO₂ расположены достаточно близко, и однозначно различить эти фазы данным методом не удастся, то далее будет общее обозначение данных фаз (с/t-ZrO₂). Можно также предположить и образование фазы CoO (см. рисунок 3.2, б), поскольку цирконий частично окислился, а при нагревании Co_3O_4 переходит в фазу CoO с выделением кислорода.

Недостаточная интенсивность рефлексов от металлического кобальта подразумевает, что на начальном этапе реакции Co присутствовал в нанокристаллическом виде. После отжига при температуре 500 °C рентгенограмма содержали рефлексы (111), (200), (311), (400) от c/t-ZrO₂ фаз и (111), (200), (220) отражения высокотемпературного ГЦК-Co. При этом пики от низкотемпературных фаз гексагонального ГПУ-Co и моноклинного m-ZrO₂ отсутствуют (рисунок 3.2, в). Разница в энергиях связи кобальта в гексагональной и кубической модификациях незначительна; поэтому в тонких пленках и наноструктурах фаза ГЦК-Co часто стабильна.

Рентгеноструктурные исследования (рисунок 3.2) не дали однозначного ответа на особенности протекания металлотермической реакции (2.1), в силу того, что интенсивности отражений на рентгенограмме (рисунок 3.2, б) очень слабые. Поэтому для однозначного выявления образования CoO, либо других промежуточных или побочных продуктов металлотермической реакции (2.1), а также для наглядного подтверждения факта образования наногранул кобальта были проведены ПЭМ исследования исходных двухслойных Co₃O₄/Zr прекурсоров и Co-ZrO₂ пленок и *in situ* дифракционные исследования Co₃O₄/Zr пленок при их отжиге в колонне микроскопа от комнатной температуры до 500 °C.

ПЭМ исследования. На рисунке 3.3, а показана типичная фотография микроструктуры исходной двухслойной Co₃O₄/Zr, из которой видно, что кристаллический размер зерен довольно мал (<5 nm). Эти данные также подтверждают рентгеноструктурные исследования, рассчитанные по ширине отражения (100) от Zr (рисунок 3.2, а) по формуле Шеррера. Расшифровка картины дифракции электронов (рисунок 3.3, б), приведенная в таблице 3.1 подтвердила сосуществование фаз α-Zr и Co₃O₄ в исходных Co₃O₄/Zr пленках.

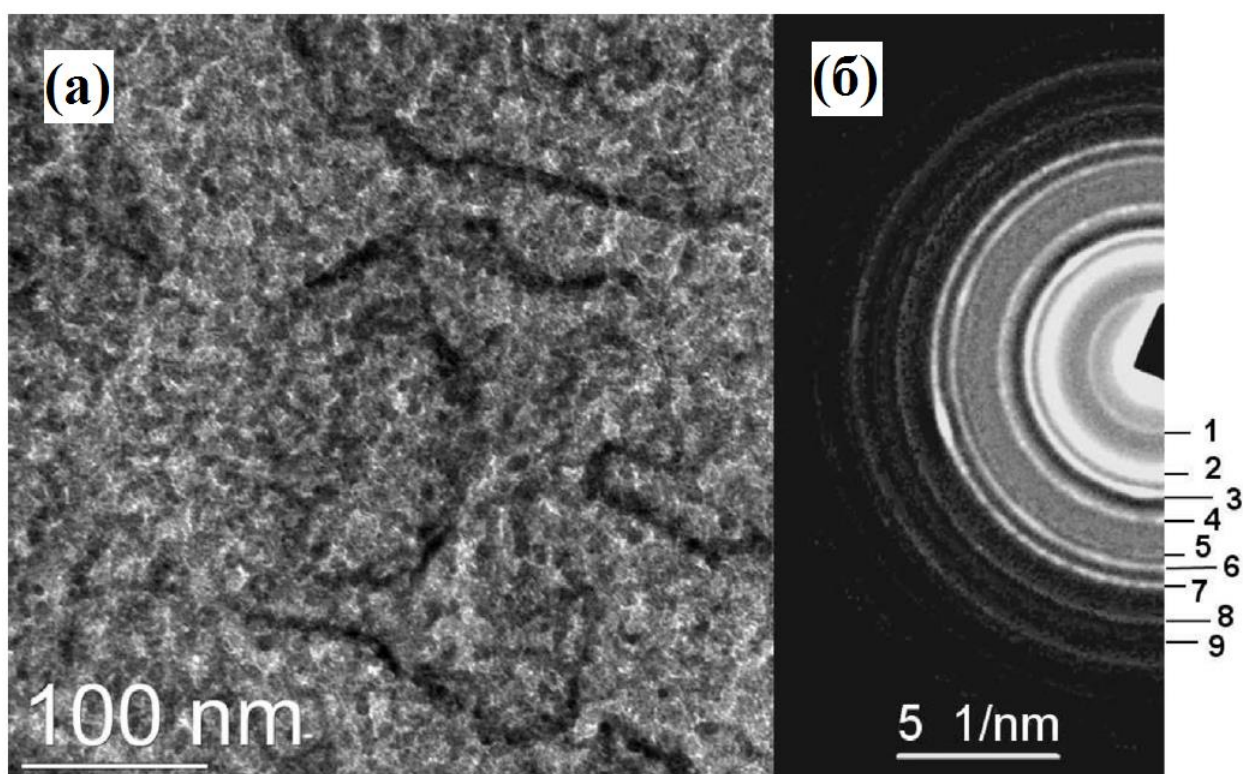


Рисунок 3.3. Электронно-микроскопическое изображение исходной двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ пленки (а) и картина микродифракции электронов, снятая с области $1 \mu\text{m}$ (б). На рисунке 3.4 показано типичное ПЭМ изображение и картина дифракции электронов пленки Co-ZrO_2 после отжига $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ пленки при температуре 500°C .

Таблица 3.1. Расшифровка дифракционной картины (рисунок 3.3, б)

№ кольца	Co_3O_4	$\alpha\text{-Zr}$
1	(111)	
2	(220)	(100)
3	(311)	(101)
4	(400)	(102)
5	(422)	(110)
6	(511)	(103)
7	(440)	(112)
8	(622)	(202)
9	(711)	

Поскольку среднее атомное число для фазы ZrO_2 ниже, чем атомное число Co , рассеяние электронов на ZrO_2 меньше, чем на Co , поэтому области ZrO_2 на ПЭМ изображении (рисунок 3.4, а) выглядят светлее чем область Co . Темные области соответствуют зернам Co , светлые области матрице ZrO_2 .

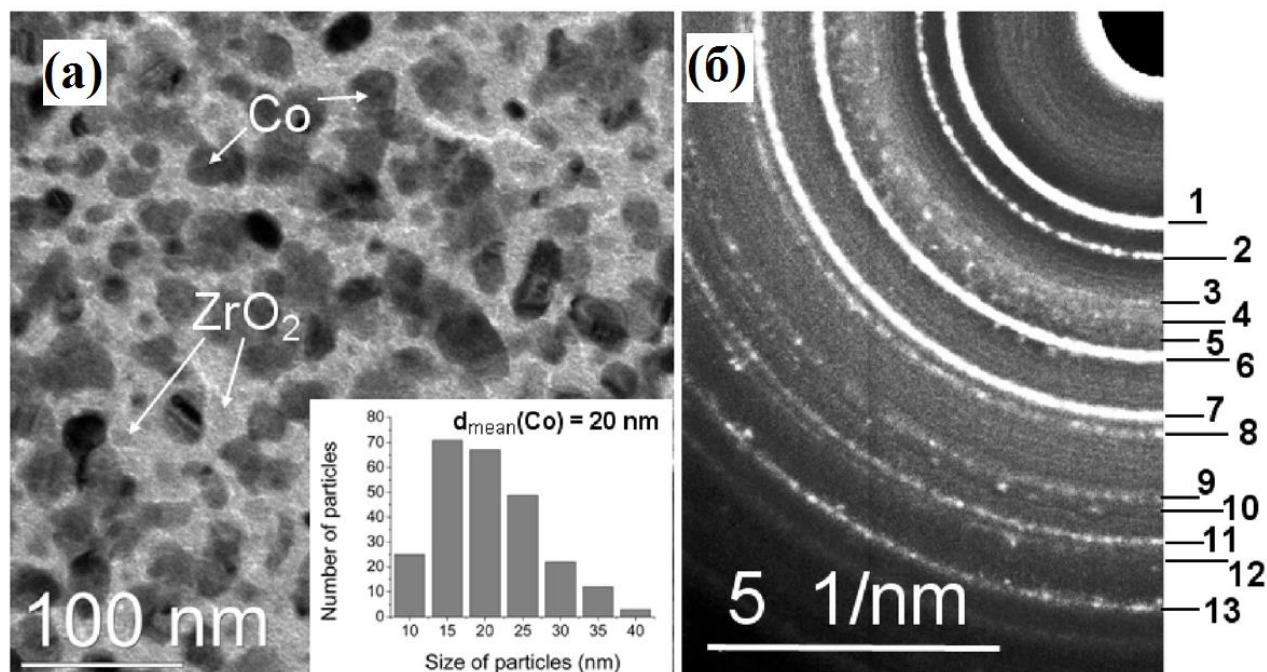


Рисунок 3.4. Электронно-микроскопическое изображение $Co-ZrO_2$ пленки (а) и картина микродифракции электронов, снятая с области $1 \mu m$ (б).

Анализ электронно-микроскопических изображений показывает, что наногранулы Co имеют округлую форму и равномерно распределены в продукте реакции. Анализ дифракционной картины (рисунок 3.4, б) показывал, что конечным продуктом реакции являются наногранулы ГЦК- Co и ГПУ- Co , встроенные в поликристаллическую матрицу $m-ZrO_2$ и $c/t-ZrO_2$ (таблица 3.2). Из рисунка 3.4, а следует, что средний диаметр наногранул Co составляет 20 nm, что сопоставимо с суперпарамагнитным критическим размером, который составляет 20 nm для наночастиц Co . Однако наногранулы размером менее 10 nm не учитываются на гистограмме, поскольку для пленки толщиной порядка 50 nm точная идентификация таких малых частиц затруднительна. Это говорит о том, что все образцы $Co-ZrO_2$ содержат некоторое количество суперпарамагнитных наночастиц Co .

Для наглядного подтверждения факта наличия кобальта в зернах был проведен элементный анализ исходной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ структуры и Co-ZrO_2 пленки. Результаты анализа в виде линейного сканирования представлены на рисунке 3.5.

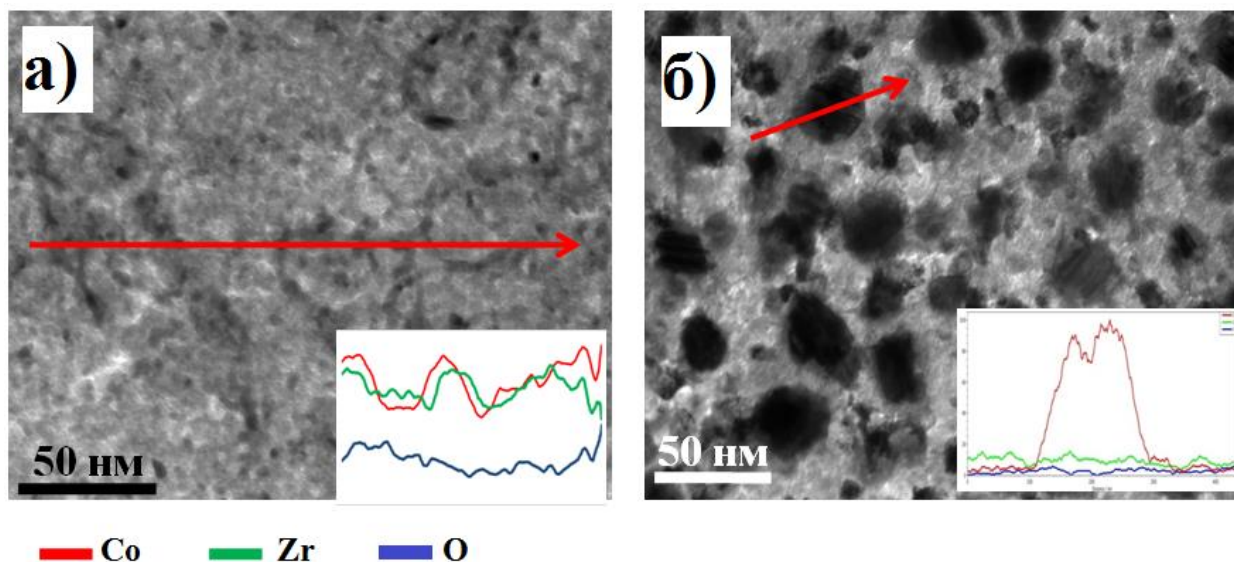


Рисунок 3.5. Результаты элементного линейного сканирования по Co, Zr и O для $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ (а) и Co-ZrO_2 (б) пленок.

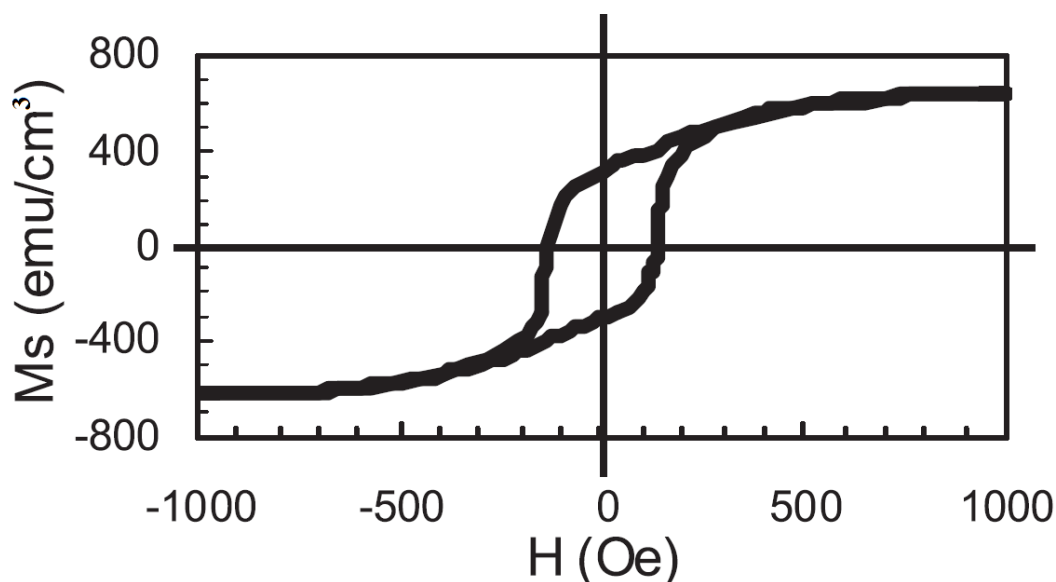
В исходных пленках наблюдаются колебания в содержании элементов, но в общем Co, Zr и O распределены довольно равномерно (вставка на рисунке 3.5, а). Результаты элементного сканирования вдоль наногранулы (вставка на рисунке 3.5, б) четко указывают на резкое увеличение кобальта в частице. Кислород и цирконий распределены равномерно и присутствуют также и на частице кобальта. Этот факт указывает на то, что кобальтовые наногранулы располагаются под слоем диоксида циркония.

Важным моментом является то, что гистограмма представлена для пленки толщиной 50 nm, и размеры наногранул в пленках толщиной 300 nm, которые использовались для рентгеноструктурных, магнитных и электрических измерений, могут отличаться от размеров наногранул в пленках, используемых для ПЭМ исследований.

Таблица 3.2. Расшифровка дифракционной картины (рисунок 3.4, б)

№ кольца	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)

Магнитные свойства. После отжига при 500 °С в наногранулированных Co-ZrO₂ пленках было восстановлено более 80% Co. Кривая намагничивания, полученная с Co-ZrO₂ пленок показывает, что пленки обладают высокой намагниченностью насыщения (~600 ему/см³) и коэрцитивной силой ~ 130 Ое, что хорошо согласуется с результатами других работ [4, 111].

Рисунок 3.6. Петля гистерезиса, полученная с Co-ZrO₂ пленок.

Петля гистерезиса достигает насыщения при $H_S \sim 800$ Ое, что в разы больше коэрцитивной силы $H_C \sim 130$ Ое. Такое поведение намагниченности в больших полях, характерно для гранулированных магнитных пленок. Отношение остаточной намагниченности M_r к намагниченности насыщения

M_s , равное 0,62, указывает, что наногранулы Co представляют собой случайно ориентированные равноосные зерна с кубической магнитокристаллической анизотропией [171].

In situ дифракционные ПЭМ исследования металлотермической реакции в Co_3O_4/Zr тонких пленках. В исходном состоянии пленки Co_3O_4/Zr содержали слои α -Zr и Co_3O_4 , о чем свидетельствует ПЭМ изображение и соответствующая картина микродифракции (рисунок 3.3 и таблица 3.1). Структурные изменения в исходной двухслойной пленке Co_3O_4/Zr и образование нанокompозита Co-ZrO₂ показаны на дифракционных картинах, приведенных на рисунке 3.7. Расшифровка дифракционных отражений приведена в таблице 3.3.

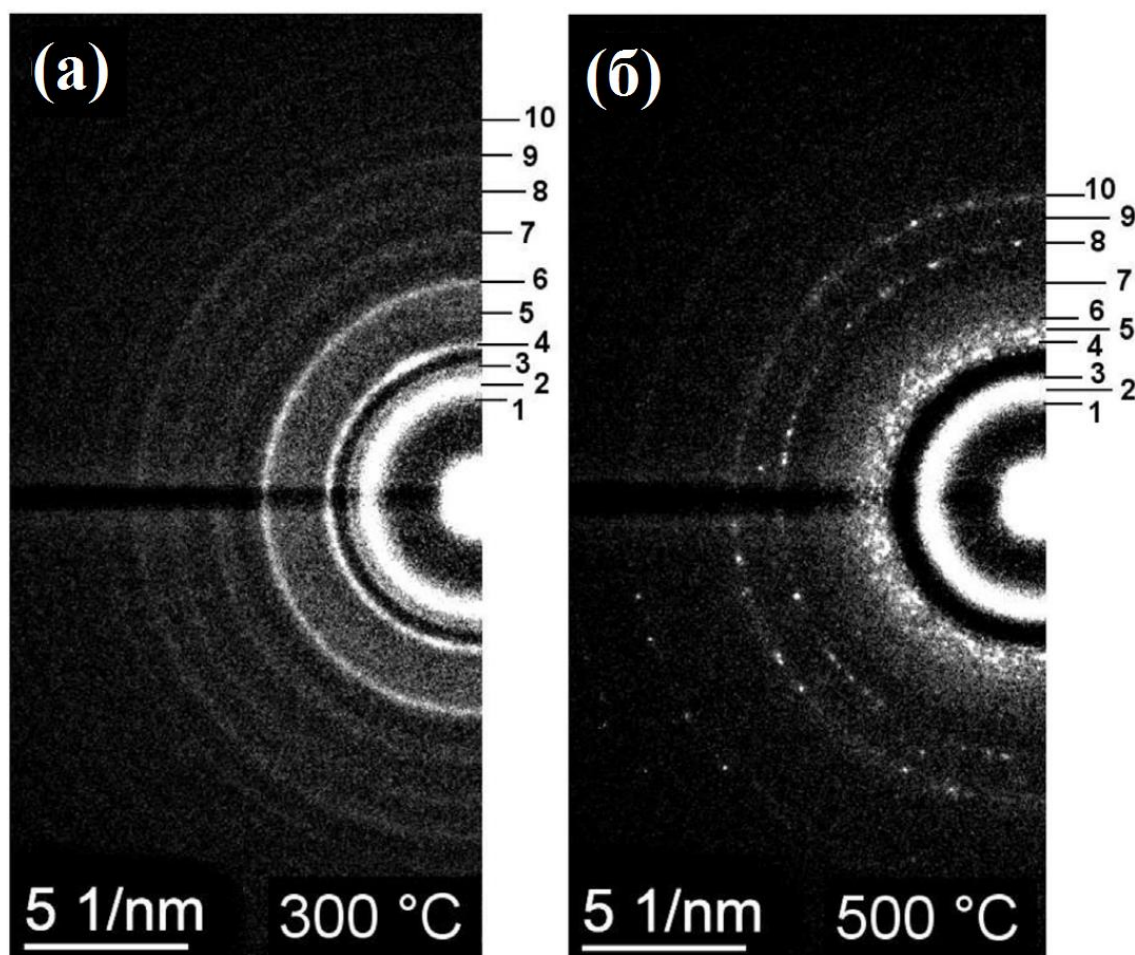


Рисунок 3.7. Картина микродифракции электронов Co_3O_4/Zr пленки полученная при 300 °C (а) и 500 °C (б).

Анализ картин микродифракции показывал, что фазы CoO и аморфный ZrO₂ начинают формироваться при 260 °C. Данный результат доказывает, что

температура инициирования $T_{\text{ин}}$ реакции между Zr и Co_3O_4 была ниже 260°C . При повышении температуры до 300°C отражения от Co_3O_4 постепенно исчезли. Дальнейшее увеличение температуры отжига выше 400°C привело к формированию поликристаллических отражений от фазы ГПУ-Co. Однако существование ГЦК-Co не может быть исключено из-за перекрытия его основных дифракционных отражений от ГПУ-Co. Рефлексы от фазы CoO полностью исчезли при 500°C , и дифракционная картина содержала отражения от фаз ГПУ-Co, ГЦК-Co и $m\text{-ZrO}_2$, $c/t\text{-ZrO}_2$ (рисунок 3.7, б и таблица 3.3, б). Охлаждение образца до комнатной температуры не изменило фазовый состав пленки, конечный продукт реакции содержал ГПУ-Co, ГЦК-Co и $m\text{-ZrO}_2$, $c/t\text{-ZrO}_2$. Этот результат хорошо согласуется с конечным продуктом реакции для образцов ТЕМ, полученных путем отжига при 500°C (рисунок 3.4 и таблица 3.2).

Таблица 3.3. Расшифровка дифракционной картины (рисунок 3.6, б)

а

№ кольца	$m\text{-ZrO}_2$	$c/t\text{-ZrO}_2$	CoO
1	(111)		
2	(-111)	(111)	
3	(200)	(002) (200)	(111)
4			(200)
5	(213) (312)	(311)	(220)
6	(023) (321)		
7	(041) (004)	(004) (400)	(311)
8	(242)	(421)	(400)
9		(511)	(331)
10			(422)

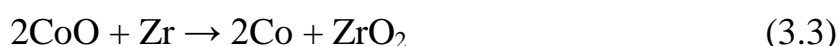
б

№ кольца	$m\text{-ZrO}_2$	$c/t\text{-ZrO}_2$	ГПУ-Co	ГЦК-Co
1	(111)			
2	(-111)	(111)		
3	(200)	(002)		
4			(002)	(111)
5			(101)	
6	(122) (221)	(202) (220)		(200)
7	(213) (312)	(311)		
8			(110)	(220)
9	(314)	(420)	(103)	
10		(422)	(004)	(222)

Хотя *in situ* эксперименты по дифракции электронов и рентгеновские исследования показали образование металлического Co при температурах выше 400 °С, магнитные измерения (рисунок 3.1, а) однозначно показывают образование Co, начиная с температуры инициирования $T_{ин} \sim 250$ °С. Вероятнее всего, при температуре инициирования $T_{ин} \sim 250$ °С и до 400 °С кобальт находится в ультрамелкодисперсном, либо аморфном состоянии, которое трудно однозначно идентифицировать с помощью рентгеновской и электронной дифракции.

Также стоит отметить, что в образцах толщиной 50 nm (подготовленных для ПЭМ исследований и *in situ* дифракционных ПЭМ исследований) были сформированы низкотемпературные стабильные фазы ГПУ-Co и m-ZrO₂, но в образцах для магнитных и электрических исследований с толщиной 300 nm были сформированы высокотемпературные фазы ГЦК-Co и c/t-ZrO₂, метастабильные при комнатной температуре. Возможной причиной образования фаз ГПУ-Co и m-ZrO₂ является релаксация напряжений в тонких слоях, создающая благоприятные условия для равновесного образования нанокластеров ГПУ-Co и m-ZrO₂. Однако в толстых слоях реакция вызывает незначительную релаксацию и сдерживает высокотемпературные фазы ГЦК-Co и c/t-ZrO₂, которые являются продуктом металлотермической реакции (2.1).

Из *in situ* экспериментов по дифракции электронов следует, что механизм реакции включает образование CoO в интервале температур 260 °С - 500 °С (таблица 3.3, а) и, следовательно, существование промежуточных реакций (3.2) и (3.3):

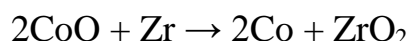
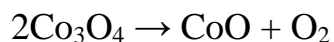


Промежуточные реакции часто сопровождают основную реакцию в разных термитных смесях, включая классическую металлотермическую реакцию между Fe₂O₃ и Al (реакция Гольдшмидта) [136]. Стоит отметить, что

промежуточные реакции также присутствуют при получении наногранулированных пленок Fe-ZrO₂ в реакции между Fe₂O₃ и Zr [13].

3.3. Выводы к главе 3

1. Металлотермическая реакция (2.1) на начальном этапе протекает с образованием оксида кобальта CoO, как промежуточного продукта реакции, который в свою очередь восстанавливается до металлического кобальта:



Реакция (3.2) интенсивно протекает в интервале температур 250 - 300 °С, реакция (3.3) протекает в интервале температур 250 - 500 °С. До температуры 400 °С кобальт находится в аморфном либо нанокристаллическом состоянии, поскольку пленка проявляет высокую намагниченность (восстановление кобальта достигает почти 80 %), а явные рефлексы металлического кобальта отсутствуют.

2. По данным ПЭМ исследований полученные пленки содержат наногранулы кобальта ГЦК и ГПУ фаз со средним размером 20 nm равномерно распределенные в матрице оксида циркония ZrO₂, состоящей из высокотемпературных (кубический, либо тетрагональный c/t-ZrO₂) фаз и низкотемпературной моноклинной фазы. Согласно рентгеноструктурным данным в пленках толщиной 300-400 nm присутствует только ГЦК кобальт и высокотемпературные фазы оксида циркония.
3. Пленки Co-ZrO₂ обладают ферромагнитными свойствами (H_c = 130 Oe, M_s ~ 600 emu/cm³), характерными для гранулированных сред. Характер петли гистерезиса и ПЭМ исследования показывают, что пленки содержат некоторое количество суперпарамагнитных частиц. Результаты измерения электросопротивления указывают, что пленки характеризуются термически активированным режимом проводимости с энергией активации E_{a1} = 0,048 eV в температурном диапазоне 20 - 110 °С и E_{a2} = 0,0275 eV в температурном диапазоне 110 - 250 °С.

Глава 4. Структура, магнитные и электрические свойства наногранулированных Co-Al₂O₃ тонких пленок.

Данная 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 изучены особенности протекания металлотермической реакции между тонкопленочными слоями Co₃O₄ и Al и исследованы структурные, магнитные, и электрические характеристики Co-Al₂O₃ тонких пленок.

4.1. Получение наногранулированных Co-Al₂O₃ тонких пленок

Для изготовления наногранулированных пленок Co-Al₂O₃, и исследования особенностей его протекания, исходные тонкопленочные структуры Co₃O₄/Al получали методом термического испарения Co, с последующим термическим окислением кобальтовой пленки в воздушной среде и осаждением слоя Al также методом термического испарения.

Осажденные пленки Co имели намагниченность насыщения ($M_S^{Co} = 1400$ emu/cm³), совпадающую с намагниченностью насыщения объемных образцов. После окисления в воздушной среде пленки становились парамагнитными, что свидетельствовало об образовании оксида кобальта. Для подтверждения этого факта проводились также ПЭМ исследования окисленных пленок кобальта. Картина микродифракции (рисунок 4.1, а) содержит только рефлексы фазы Co₃O₄. ПЭМ изображения высокого разрешения (рисунок 4.1, б) показывают, что средний размер кристаллита составляет порядка 15 nm.

Чтобы избежать преждевременной реакции между Al и Co₃O₄, исходные слой Al осаждался на пленку Co₃O₄ при комнатной температуре. Намагниченность образцов после осаждения слоя Al не увеличивалась.

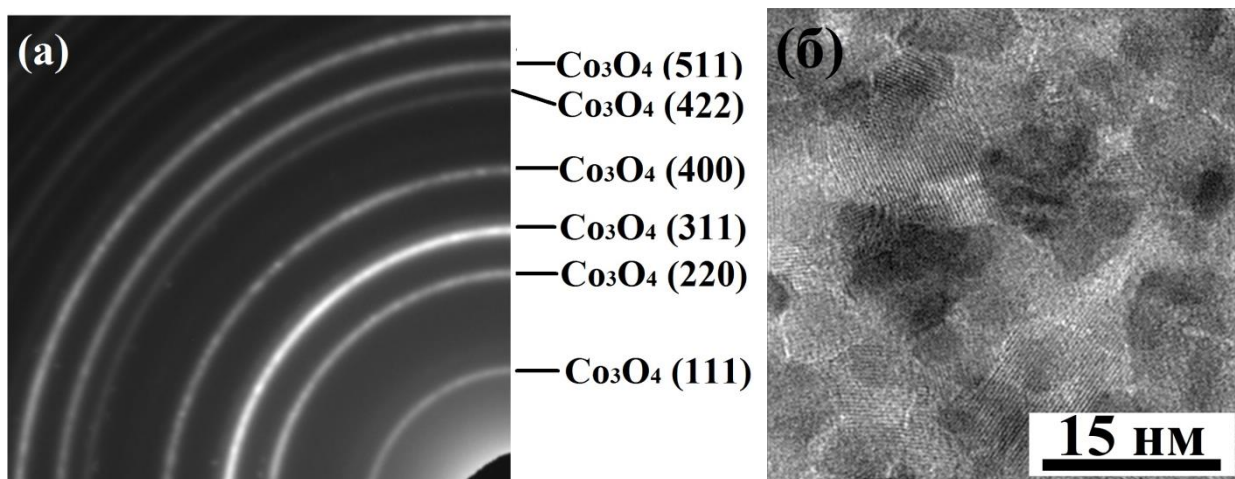


Рисунок 4.1. Картина микродифракции (а) и ПЭМ изображение высокого разрешения (б) тонкой пленки Co_3O_4 , полученной методом термического окисления пленки Co .

Определение параметров и особенностей получения $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ тонких пленок проводили как *ex-situ*, так и *in-situ* методами. Параметры металлотермической реакции - это температура инициирования реакции $T_{\text{ин}}$, т.е. температура, при которой начинает происходить восстановление металлического кобальта, и температура завершения реакции $T_{\text{отж}}$ (при данной температуре восстанавливается максимальное количество кобальта из оксида, и дальнейшее увеличение температуры отжига не приводит к большему его восстановлению. К особенностям протекания металлотермической реакции (2.2) относится наличие промежуточных и побочных продуктов реакции.

К *ex-situ* методам относятся метод измерения магнитного момента пленки при ступенчатом вакуумном отжиге $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ тонких пленок, а также рентгеноструктурный анализ, результаты которого приведены в п. 4.2. К *in-situ* методам - измерение электросопротивления пленки в процессе вакуумного отжига, поскольку окисление слоя алюминия повлияет на сопротивление пленочного образца.

Для измерения магнитного момента и рентгеноструктурных исследований были приготовлены $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ пленки толщиной 300 nm на подложке из термостойкого стекла, для *in-situ* измерений электрического сопротивления пленки осаждались на подложки из ситаллового стекла.

Степень восстановления кобальта, как функция от температуры отжига $\eta(T)$ определялась как отношение магнитного момента ($M = M_S^{Co} \cdot V$, где M_S^{Co} - намагниченность насыщения кобальта, V - объем магнитной фазы) двухслойной пленки Co_3O_4/Al к магнитному моменту пленки Co до его окисления:

$$\eta(T) = M_S^{Co} \cdot V(T) / M_S^{Co} \cdot V_0 = V(T)/V_0 \quad (4.1)$$

где $V(T)$ - объем восстановленного кобальта после отжига при температуре T , V_0 - объем кобальта до окисления.

На рисунке 4.2, а показан график зависимости степени восстановления η металлического Co от температуры. До температуры отжига $T \sim 500$ °C намагниченность насыщения M_S двухслойной Co_3O_4/Al пленки оставалась равной нулю ($\eta = 0$), что указывает на отсутствие реакции между слоями Al и Co_3O_4 . По мере того, как температура отжига возрастала выше $T_1 \sim 500$ °C, степень восстановления η начала медленно увеличиваться до температуры 550 °C, затем резко возросла до $T_2 \sim 650$ °C и плавно достигла максимума $\eta \sim 60\%$ при температуре 700 °C. Из полученных результатов следует, что металлотермическая реакция (2.2) имеет температуру инициирования $T_{ин} = T_1 \sim 500$ °C и температуру завершения реакции $T_{отж} \sim 700$ °C, при этом в процессе реакции восстанавливается порядка 60% металлического кобальта.

На основании полученных данных о температуре инициирования и температуре завершения реакции (2.2) проведены *in-situ* измерения температурной зависимости электрического сопротивления $R(T)$ двухслойной Co_3O_4/Al пленки при нагреве от комнатной температуры до 700 °C со скоростью 4 °C/min и последующем охлаждении до комнатной температуры со скоростью 3 °C/min, приведенной на рисунке 4.2, б.

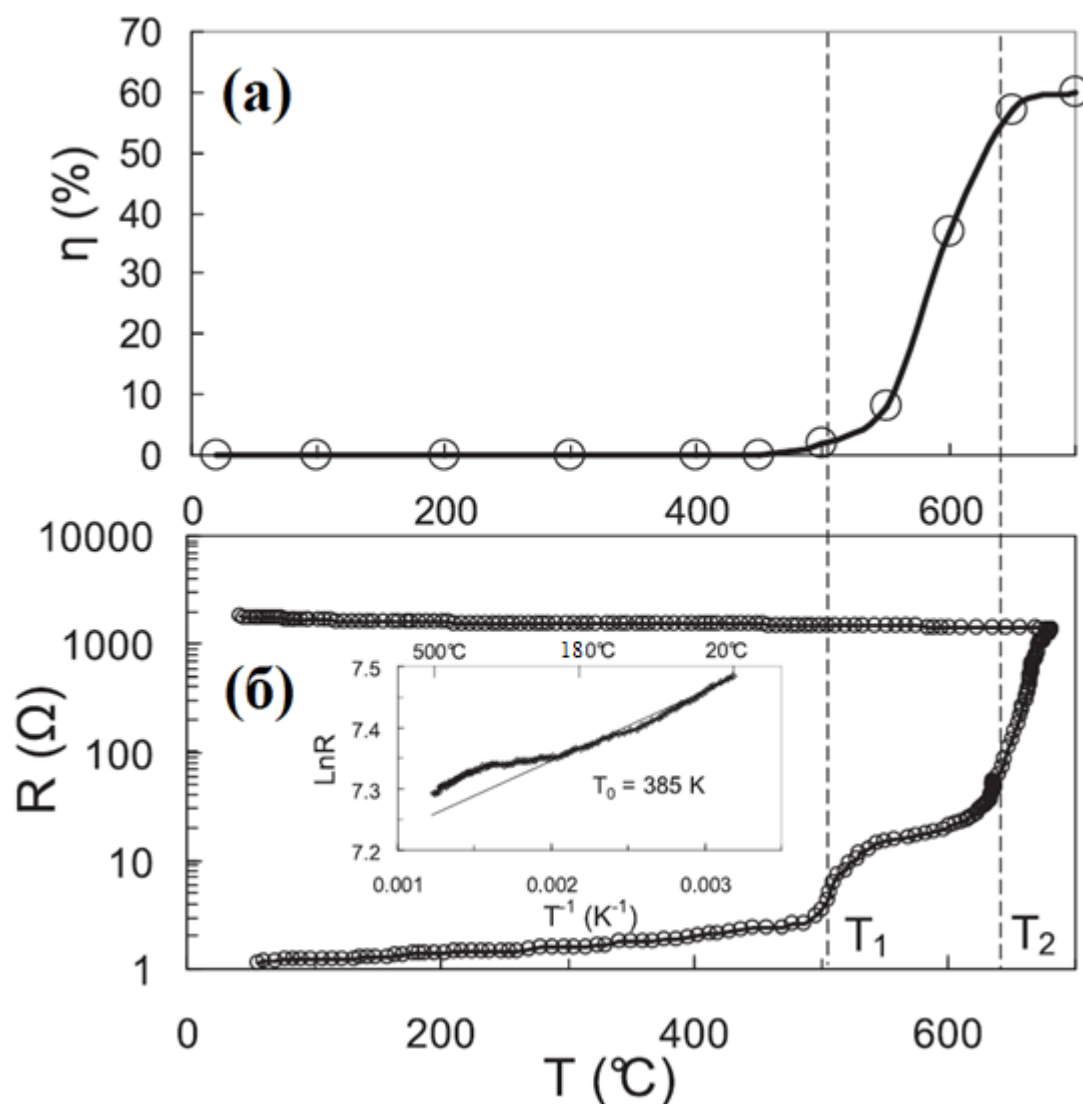


Рисунок 4.2. График зависимости степени восстановления S_o в зависимости от температуры отжига T для двухслойной Co_3O_4/Al пленки (а). График температурной зависимости электрического сопротивления двухслойной Co_3O_4/Al пленки, нагретой до 700 °С. На вставке показан график $\ln R$ от T^{-1} для образца $Co-Al_2O_3$ после охлаждения от 700 °С до 25 °С.

При температуре выше $T_1 = T_{ин} \sim 500$ °С происходит резкое увеличение электрического сопротивления до температуры 550 °С, связанное с окислением алюминия при инициировании металлотермической реакции (2.2), затем плавное увеличение до $T_2 \sim 650$ °С, вероятно связанное с ростом наногранул кобальта и резкое увеличение электросопротивления в интервале температур 650 °С - 700 °С, связанное с образованием изолирующей Al_2O_3 матрицы. Немонотонный характер кривой $R(T)$ указывает возможное образование промежуточных продуктов металлотермической реакции (2.2).

Выше 700 °С электрическое сопротивление и степень восстановления практически не изменялись, что свидетельствует о завершении металлотермической реакция между Al и Co₃O₄ при 700 °С.

Для выявления данных особенностей протекания металлотермической реакции (2.2) был проведен рентгеноструктурный анализ исходных двухслойных пленок после напыления и оттоженных при различных температурах. Дифракционная картина исходных двухслойных Co₃O₄/Al пленок содержала отражения от поликристаллических Al и Co₃O₄ фаз (рисунок 4.3, а). После отжига при температуре 450 °С интенсивности рефлексов Al и Co₃O₄ уменьшились и образовались новые пики для фазы CoO (рисунок 4.3, б), что свидетельствует о разложении оксида кобальта Co₃O₄.



Данный результат согласуется с кривой R(T), показывающей нелинейное увеличение сопротивления при данных температурах, связанное по всей видимости с окислением некоторого количества алюминия.

После отжига при температуре 600 °С рефлексы от фазы Co₃O₄ исчезли и образовались новые отражения кубической фазы ГЦК-Co (111) и (200) (рисунок 4.3, в). Незначительное увеличение интенсивности пика Al (200) может быть результатом переориентации структуры зерен Al до ориентации (200) в процессе отжига. Отсутствие рефлексов от Co₃O₄ свидетельствует о разложении данного соединения согласно уравнению реакции (4.2). Уменьшение интенсивности отражений от Al и CoO с одновременным появлением рефлексов ГЦК-Co свидетельствуют о металлотермической реакции между алюминием и оксидом кобальта (II):



После отжига при температуре 700 °С рентгенограмма (рисунок 4.3, г) содержит только отражения (111) и (200) от высокотемпературной фазы ГЦК-Co, явных пиков от низкотемпературной гексагональной фазы ГПУ-Co и Al₂O₃ не наблюдается. Как известно, метастабильная фаза ГЦК-Co часто

стабилизируется в тонких пленках и наноструктурах. Однако существование ГПУ-Со не может быть исключено из-за перекрытия с дифракционными отражениями ГЦК-Со. Отсутствие рефлексов от Al_2O_3 фазы может связано с присутствием ее в состоянии, близком к аморфному.

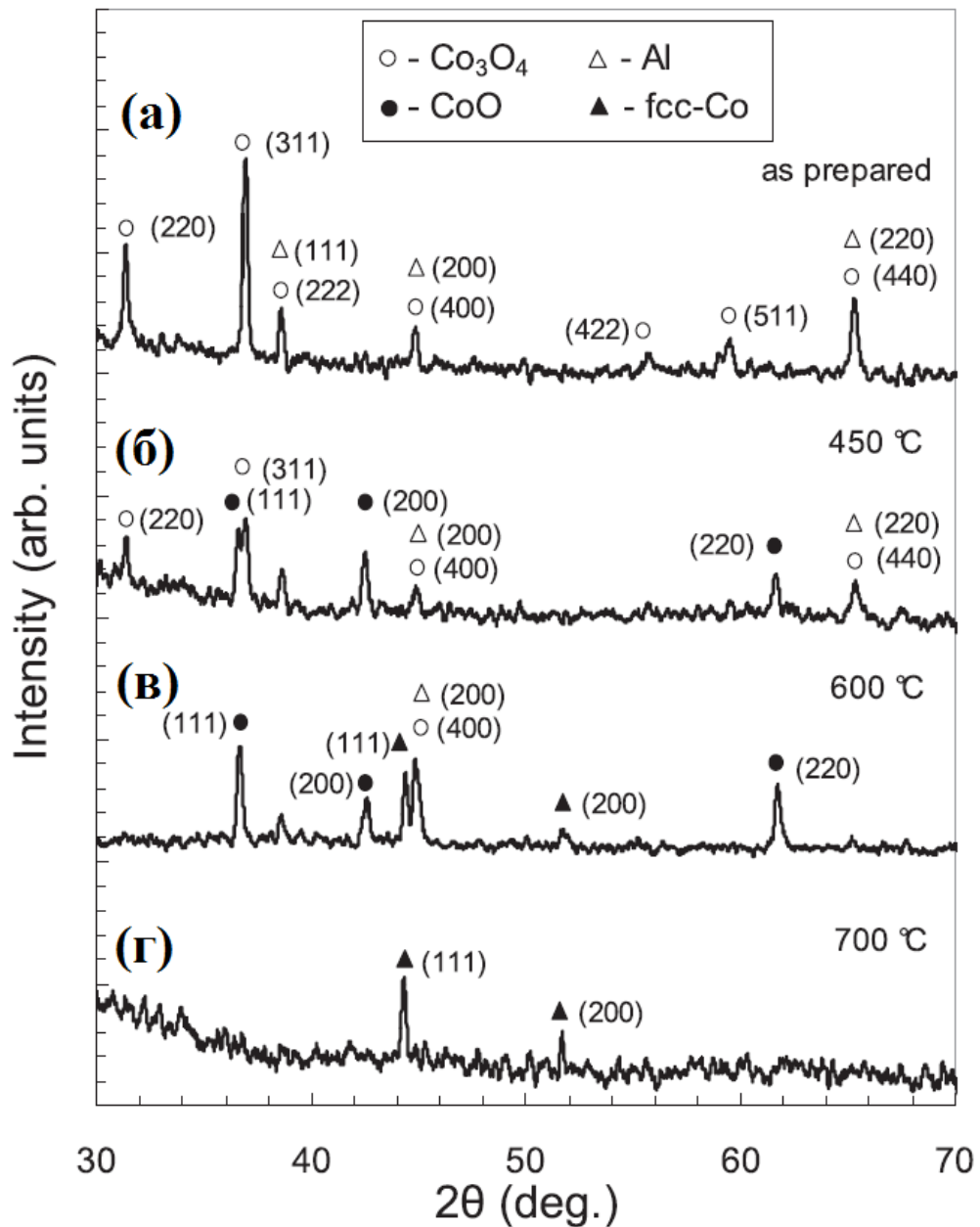


Рисунок 4.3. Рентгенограммы исходной двухслойной $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ пленки (а), отожженной при температуре 450 °C (б), 600 °C (в) и 700 °C (г).

Как упоминалось выше, быстрое увеличение электрического сопротивления (рисунок 4.2, б) было связано с образованием изолирующей Al_2O_3 матрицы; это доказывает, что объемная доля металлической фазы Со ниже порога перколяции. Выше 700 °C электрическое сопротивление слабо

зависит от температуры отжига, и предполагается, что как реакция между Al и Co_3O_4 , так и реакция между Al и CoO были завершены при 700 °С. По мере того, как температура снижалась с 700 °С до комнатной температуры, сопротивление R уменьшалось нелинейно. График зависимости $\ln R$ от T^{-1} приведенный на вставке рисунка 4.2, б показывает, что логарифм электрического сопротивления образца линейно пропорционален T^{-1} при температурах 230 - 20 °С. Зависимость $R(T)$ на данном температурном интервале подчиняется закону (3.1) с параметрами $T_0 = 385$ К, $E_a = 0,01$ эВ. Данный результат показывает, что в пленках преобладает термически активированный механизм проводимости, характерный для большинства металлических гранулированных пленок при этих температурах [169]. Отклонение от линейной пропорциональности в температурном диапазоне 700 °С - 250 °С, скорее всего, является результатом продолжения пост-реакционных процессов в образцах Co- Al_2O_3 .

Увеличение же интенсивности и уменьшение рефлексов от ГЦК-Co (рисунок 4.3, г) свидетельствует о росте зерен Co, после отжига при температуре 700 °С, и, таким образом, готовые продукты реакции представляют собой изолированные поликристаллические Co-зерна, встроенные в аморфную матрицу Al_2O_3 .

Исходя из полученных результатов, получение наногранулированных Co- Al_2O_3 пленок протекает с образованием промежуточных продуктов реакции, о чем косвенно свидетельствует характер кривой $R(T)$ представленной на рисунке 4.2, б. Дифракционный анализ позволил установить точную схему протекания металлотермической реакции. После отжига при температуре 450 °С дифракция рентгеновских лучей показала образование CoO (рисунок 4.3, б) из-за реакции (4.2) и выше 550 °С Co_3O_4 полностью трансформируется в CoO (рисунок 4.3, в). Следовательно, выше температуры инициирования $T_{\text{ин}} \sim 500$ °С предлагаемый механизм реакции представляет собой одновременное существование конкурирующих реакций (2.2), (4.2), (4.3) где реакция (4.2) является доминирующей. Поэтому процесс образования

изолирующей матрицы Al_2O_3 в ходе реакций (2.2) и (4.3) несуществен в интервале температур $500\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$, что и приводит к незначительному росту электрического сопротивления в данном температурном интервале (рисунок 4.2, б). Резкий рост электрического сопротивления и степени восстановления Co (рисунок 4.2) указывают на то, что реакция (4.3) является доминирующей реакцией при температуре отжига выше $600\text{ }^\circ\text{C}$. Промежуточные реакции часто сопровождают основную реакцию в различных термитных смесях, включая реакцию между Co_3O_4 и Al [172, 173]. Промежуточные реакции также присутствуют при металлотермической реакции между нанослоями Co_3O_4 и Zr (глава 3).

Как известно, тонкопленочные твердофазные реакции характеризуются температурой инициирования $T_{\text{ИН}}$ и первой фазой, возникающей на границе раздела пленки, когда температура образца $T_{\text{ОТЖ}}$ превышает $T_{\text{ИН}}$ ($T_{\text{ОТЖ}} > T_{\text{ИН}}$) [174, 175]. Когда начинается реакция, многие характеристики начинают радикально меняться, поэтому $T_{\text{ИН}}$ легко определить, используя методики измерения электрического сопротивления образца, его намагниченность, прозрачность и т. д. в зависимости от температуры. В нашем случае $T_{\text{ИН}}$ была идентифицирована методом измерения электрического сопротивления тонкопленочного образца и степени восстановления Co в зависимости от температуры отжига (рисунок 4.2). В наноэнергетических материалах, находящихся в виде нанопорошков, температуры инициирования могут быть определены по кривым дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в качестве температуры, с которой начинается тепловыделение. Для нанотермитов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ значение $T_{\text{ИН}} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, полученное из графиков ДТА и ДСК [172-173], хорошо согласуется с температурой инициирования $T_{\text{ИН}} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ реакций (2.2) и (4.3) (рисунок 4.2). Из этого следует, что на наномасштабном уровне температура инициирования $T_{\text{ИН}} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ является характерной температурой начала образования нанокompозитов $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и не зависит от методов изготовления, морфологии и размера исходных $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$ реагентов.

4.2. Структурные и магнитные характеристики наногранулированных $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ тонких пленок

Структурные характеристики. На рисунке 4.4 показано типичное ПЭМ изображение полученной $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленки после отжига $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ структуры при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и соответствующая картина микродифракции электронов. Поскольку средняя атомная масса для фазы Al_2O_3 меньше атомной массы кобальта, то области Al_2O_3 на ПЭМ изображении выглядят светлее, чем наногранулы кобальта (рисунок 4.4, а). Анализ ПЭМ изображений показывает, что наногранулы Co имеют преимущественно вытянутую форму с размером зерен 20-120 нм и более менее однородным распределением в матрице оксида алюминия. Из гистограммы следует, что средний диаметр наногранул Co составляет ~ 40 нм (вставка на рисунке 4.4). Важно иметь в виду, что некоторое количество наночастиц Co имеют размеры менее 20 нм, которые не наблюдаются на ПЭМ изображении.

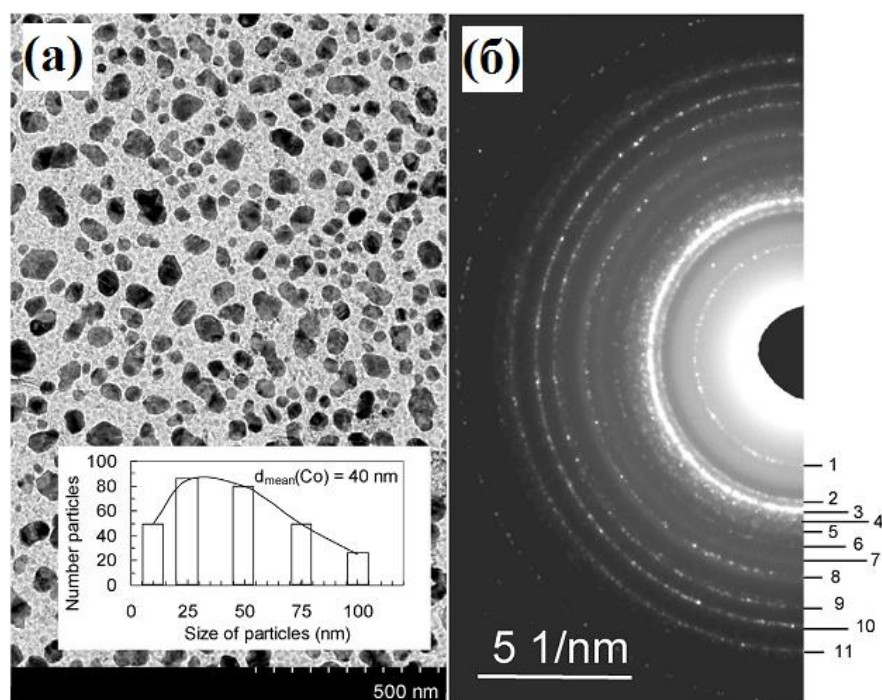


Рисунок 4.4. ПЭМ изображение (а) и соответствующая картина микродифракции электронов (б) $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленки.

Расшифровка дифракционной картины (рисунок 4.4, б) представленная в таблице 4.1 указывает на наличие, помимо ожидаемых фаз ГПУ- Co , ГЦК- Co и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, рефлексов дополнительной фазы CoAl_2O_4 шпинельного типа. Это

подтверждает неполное восстановление Co (~60 %) алюминием во время реакции (2.2).

Таблица 4.1. Расшифровка дифракционной картины (рисунок 4.4)

№ кольца	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)

Результаты линейного элементного картирования по кобальту, алюминию и кислороду (рисунок 4.5) и элементного сканирования вдоль линии, (рисунок 4.6) сделанные с помощью энергодисперсионного анализа подтверждают факт образования гранул кобальта (рисунок 4.5, б), однако небольшая часть кобальта располагается также и матрице, алюминий и кислород распределены в пленке равномерно.

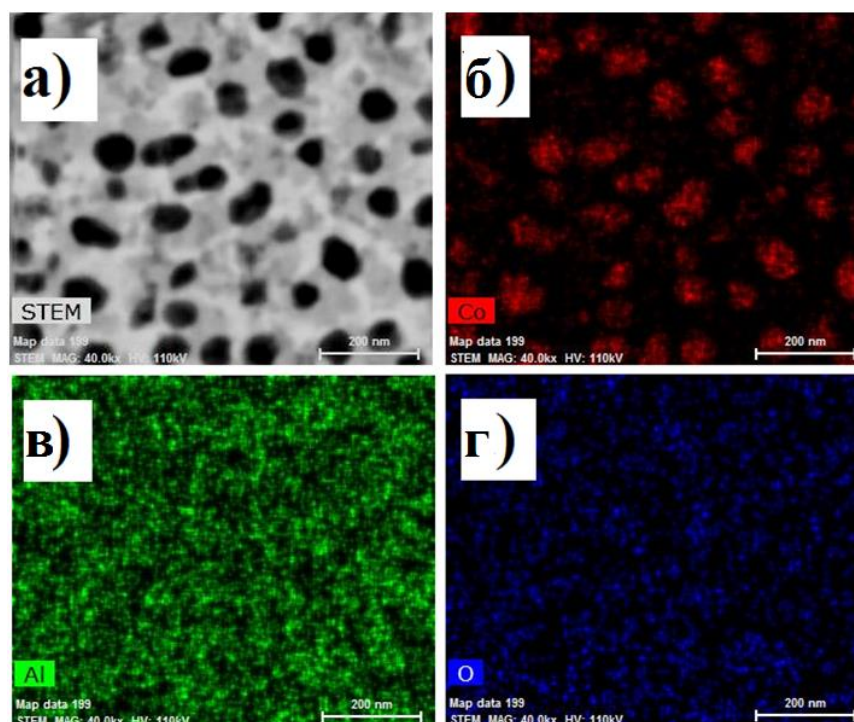


Рисунок 4.5. СПЭМ изображение (а) и соответствующие карты распределения кобальта (б), алюминия (в) и кислорода (г).

В свою очередь результаты линейного сканирования, которые являются более точными, поскольку время накопления сигнала в данном случае больше, (рисунок 4.6, б) также указывают на возможную частичную взаимную диффузию между Co и Al_2O_3 , которая и образует твердый раствор $CoAl_2O_4$ шпинельного типа.

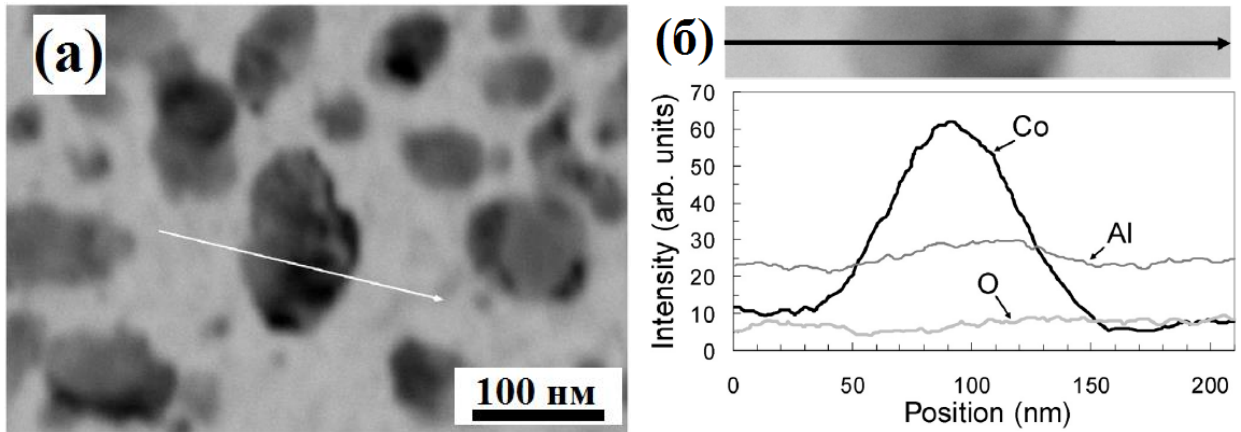


Рисунок 4.6. СПЭМ изображение (а) и профили интенсивности распределения характеристического излучения линий $K\alpha$ Co, Al и O вдоль линии, проходящей через зерно кобальта (б).

Атомные перегруппировки могут иметь место во время процесса отжига при 700°C для облегчения образования оболочки $CoAl_2O_4$ на границе Co/ Al_2O_3 . Однако, стоит отметить, что рефлексы от $CoAl_2O_4$ и Al_2O_3 фаз не видны на рентгенограммах (рисунок 4.3, в, г). Возможно состояние этих фаз близко к аморфному, также может играть роль и факт вторичной рентгеновской флюоресценции, либо наличие этих фаз является особенностью именно тонких пленок (толщина порядка 50 nm), приготовленных для ПЭМ, тогда как для рентгеноструктурного анализа использовались пленки толщиной 300 nm.

Магнитные свойства. После отжига при 700°C в нанокompозитах Co- Al_2O_3 было восстановлено более 60% Co, пленки имеют намагниченность насыщения $\sim 220 \text{ emu/cm}^3$ (рисунок 4.7). Возникновение петли гистерезиса подтверждает, что размер наночастиц Co в пленках Co- Al_2O_3 больше, чем суперпарамагнитный критический размер (порядка 14 nm) для наночастиц Co [176]. Характер измеренной петли гистерезиса схож с кривой Стонера-

Вольфарта, которая описывает петлю гистерезиса для случайно организованного ансамбля невзаимодействующих однодоменных ферромагнитных частиц с одноосной анизотропией и имеет отношение $M_r/M_s = 0,5$ (где M_r - остаточная намагниченность, M_s - намагниченность насыщения) [177]. Петли гистерезиса наногранулированных пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ имеют отношение $M_r/M_s \sim 0,3$, а намагниченность достигает насыщения только в приложенных полях порядка $H_{\text{sat}} \sim 1,5 \text{ kOe}$ (рисунок 4.7). Такой вид петли гистерезиса указывает на присутствие в образцах суперпарамагнитных наночастиц Co и фрустрированных спинов CoAl_2O_4 , что в свою очередь способствует уменьшению остаточной намагниченности и сильно увеличивает магнитное поле насыщения H_{sat} ($H_{\text{sat}} \gg H_C$). Грубая оценка размера частиц по ПЭМ изображению (вставка на рисунке 4.4, а) показывает, что относительная доля суперпарамагнитных наночастиц Co составляет менее 10%. Важным моментом является то, что гистограмма представлена для пленки толщиной 50 nm и может отличаться от гистограмм для толщин пленок толщиной 300 nm, которые использовались для исследований магнитных характеристик и электрического сопротивления.

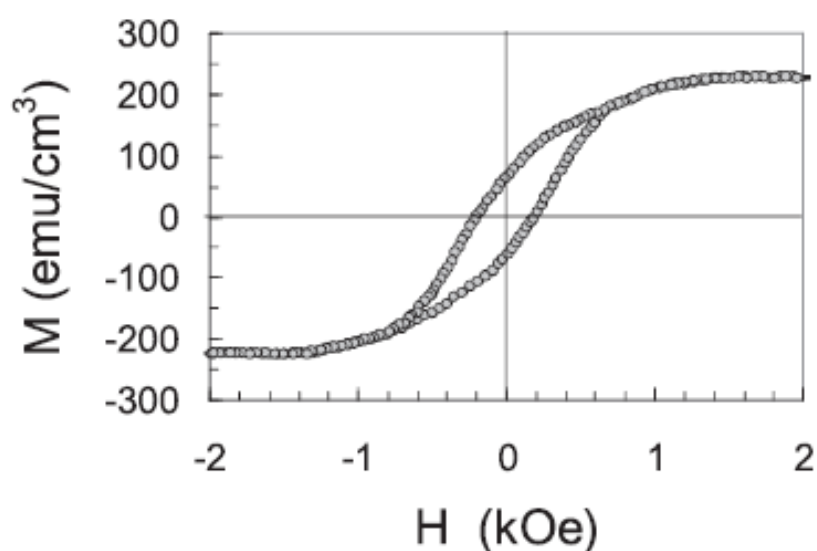


Рисунок 4.7. Кривая намагничивания, полученная с $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленок.

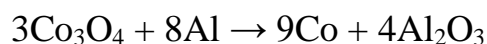
Длина обменного взаимодействия в кобальте согласно [178] $\sim 2 \text{ nm}$, что практически на порядок меньше межчастичных расстояний для большинства наночастиц Co , наблюдаемых на рисунке 4.4, а. Таким образом, магнитные

исследования подтверждают тот факт, что пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ представляют собой ансамбль невзаимодействующих наночастиц Co , встроенных в изолирующую матрицу Al_2O_3 .

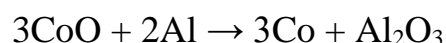
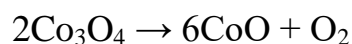
В заключение следует также отметить, что структурные и магнитные свойства наногранулированных пленок не изменились в течение года после их изготовления, что предполагает хорошую химическую стабильность $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ образцов при комнатной температуре.

4.3. Выводы к главе 4

1. Впервые методом планарной металлотермии согласно реакции



получены наногранулированные магнитные пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$. Металлотермическая реакция имеет температуру инициирования ~ 500 °С, температура окончания реакции ~ 700 °С. При этом, данная реакция протекает в два этапа, с образованием CoO , как промежуточного продукта реакции:



Реакция образования CoO интенсивно протекает в интервале температур выше 450 °С - 600 °С, реакция образования металлического Co является доминирующей в интервале температур 600 - 700 °С.

2. По данным ПЭМ исследований $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленки содержат изолированные наногранулы кобальта ГЦК и ГПУ фаз со средним размером 40 nm равномерно распределенные в матрице оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме вышеперечисленных фаз обнаружена также фаза CoAl_2O_4 со структурой шпинели, предположительно возникающая на границе между зерном кобальта и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ матрицей. Согласно рентгеноструктурным данным в пленках толщиной 300 nm

присутствует только ГЦК фаза кобальта, явные пики остальных фаз отсутствуют, что указывает на состояние матрицы, как близкое к аморфному.

3. Характер петли гистерезиса и ПЭМ исследования показывают, что пленки представляют собой ансамбль невзаимодействующих ферромагнитных наногранул с присутствием некоторого количества суперпарамагнитных частиц. Результаты измерения электрического сопротивления от температуры указывают, пленки характеризуются термически активированным режимом проводимости с энергией активации $E_a = 0,01 \text{ eV}$ в температурном диапазоне 20 - 230 °С.

Глава 5. Структурные и магнитные особенности наногранулированных Co-Al₂O₃ пленок, изготовленных из двухслойных и многослойных Co₃O₄/Al прекурсоров, полученных магнетронным распылением

В данной главе представлены результаты структурных и магнитных исследований наногранулированных пленок Co-Al₂O₃, формирующихся из тонкопленочных слоистых Co₃O₄/Al структур в процессе вакуумного отжига, условия которого определены в главе 4. Пленки Co₃O₄/Al получены последовательным реактивным магнетронным распылением мишени металлического кобальта в среде, состоящей из смеси газов Ar + O₂ и магнетронным распылением алюминиевой мишени в среде чистого аргона. Показано, что такой подход позволяет получать тонкие однослойные и многослойные наногранулированные пленки Co-Al₂O₃ с хорошо контролируемым размером магнитных гранул и их распределением по толщине пленки.

5.1 Технологические особенности изготовления пленок

Для исследований структурных характеристик (фазовый состав, размер, форма, плотность распределения магнитных гранул кобальта) от толщины исходного слоя Co₃O₄ на монокристаллических подложках NaCl (001) была изготовлена серия пленок Co₃O₄/Al с толщинами слоев оксида кобальта 10 nm, 15 nm, 20 nm, 40 nm, 60 nm, 80 nm и 100 nm, соотношение толщин слоев Co₃O₄:Al = 1:0.8. После напыления пленки разделили на две партии. Первая партия отжигалась в вакууме 10⁻⁶ Torr при температуре отжига 550 °C (при большей температуре отжига NaCl начинает интенсивно испаряться и осаждаться на стенках камеры) в течение часа. Затем пленки отделялись от подложек в дистиллированной воде и высаживались на поддерживающие сетки для просвечивающей электронной микроскопии и снова отжигались в вакууме 10⁻⁶ Torr при температуре 700 °C для завершения металлотермической реакции (2.2). Пленки из второй партии сразу после

осаждения отделялись от подложек, высаживались на ПЭМ сетки и отжигались в вакууме 10^{-6} Torr при температуре 700 °С. Данный эксперимент проводился для проверки влияния подложки при отжиге на структурные особенности получаемых пленок.

Получение реактивным магнетронным распылением пленок Co_3O_4 подтверждал факт отсутствия магнитного момента в пленке после осаждения, а также электронно-микроскопические исследования полученных пленок. На рисунке 5.1, а приведена картина микродифракции с расшифровкой, свидетельствующая об образовании фазы Co_3O_4 со структурой шпинели, изображение высокого разрешения (рисунок 5.1, б) показывает, что средний размер кристаллита составляет порядка 8-10 нм.

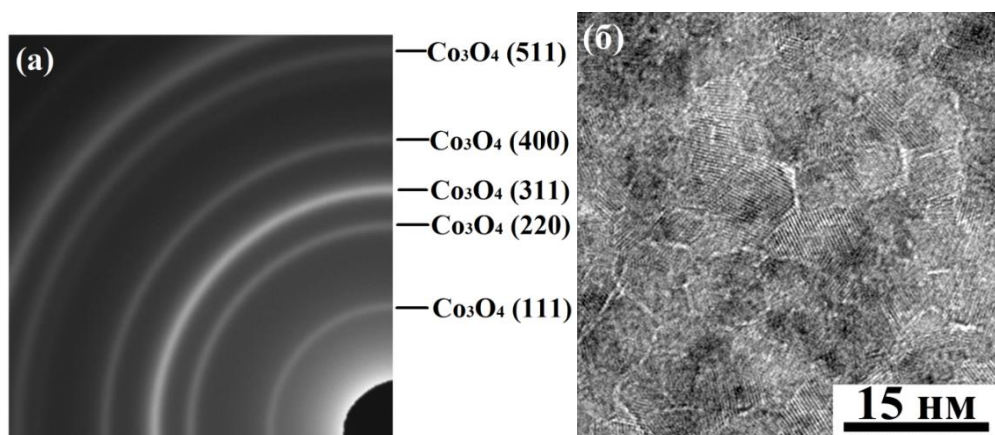


Рисунок 5.1. Картина микродифракции (а) и ПЭМ изображение высокого разрешения (б) тонкой пленки Co_3O_4 , полученной методом ВЧ реактивного магнетронного распыления.

Для изучения влияния последовательности чередования слоев в исходных двухслойных тонких пленках на структурные и магнитные характеристики пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, на подложки NaCl (001) и ситаллового стекла были осаждены пленки $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ и $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$ с толщиной слоя оксида кобальта 20 нм, слоя алюминия 30 нм. Увеличение толщины слоя оксида алюминия позволяет добиться максимально возможной степени восстановления, а также исследовать пленки на предмет образования дополнительных продуктов реакции (соединений кобальта с алюминием, либо тройных

соединений кобальта, алюминия и кислорода). После осаждения пленки также отжигались в вакууме 10^{-6} Torr при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение часа.

Для изготовления многослойных наногранулированных пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ на кремниевую подложку последовательно осаждали слои Co_3O_4 толщиной 15 nm и Al толщиной 12 nm , для получения тонкопленочной структуры $\text{Si}/(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_{10}$, которая подвергалась вакуумному отжигу при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении 10^{-6} Torr в течение часа.

5.2. Однослойные наногранулированные $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленки: структурные и магнитные характеристики

Структурные исследования. На рисунке 5.2, а приведено ПЭМ изображение пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ с толщиной исходного слоя Co_3O_4 15 nm . Пленка содержит наногранулы кобальта, преимущественно круглой формы, равномерно распределенные в матрице оксида алюминия.

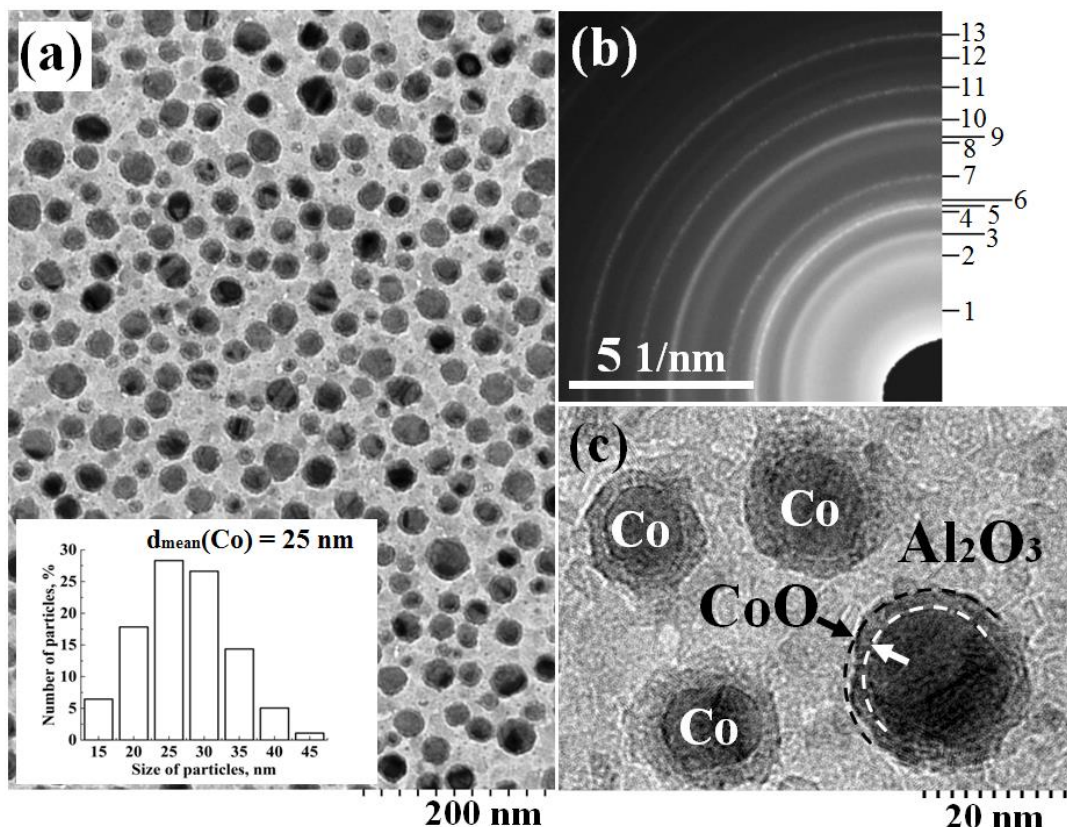


Рисунок 5.2. ПЭМ изображение (а), картина микродифракции (б) и ПЭМ изображение высокого разрешения (с) $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленки.

Поверхностная доля гранул составляет порядка $\sigma \approx 0.32 \pm 0.05$. На вставке рисунка 5.2, а приведена гистограмма распределения процентного

содержания кобальтовых частиц от их размера, из которой видно, что распределение носит нормальный характер, а средний размер частиц равен 25 nm. На рисунке 5.2, б приведена картина микродифракции электронов, полученная с области диаметром 10 μm . Расшифровка дифракционной картины (таблица 5.1) показала наличие высокотемпературных фаз оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ металлического $\beta\text{-Co}$, а также слабые отражения от фазы оксида кобальта CoO.

Таблица 5.1. Индексация дифракционной картины (рисунок 5.2, б)

№ кольца	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Co}$	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)	

На рисунке 5.2, с приведено ПЭМ изображение высокого разрешения пленки Co-Al₂O₃, на котором отчетливо видно, что частицы окружены оболочкой толщиной 2–3 nm. Поскольку контраст от оболочки темнее, чем от нанокристаллической Al₂O₃ матрицы, то средний атомный вес оболочки больше чем у Al₂O₃, что указывает на присутствие кобальта в ее составе. Дифракционная картина содержит слабые рефлексы CoO фазы, можно заключить, что оболочка вокруг частиц состоит из нанокристаллического CoO. Аналогичные результаты наблюдались в остальных пленках, отличались пленки только размером формой зерен и характером распределения, толщина оболочки не превышала 4 nm. На рисунке 5.3 приведены ПЭМ изображения пленок и соответствующие им диаграммы распределения размеров частиц в пленках с толщиной прекурсора Co₃O₄ 10 - 100 nm.

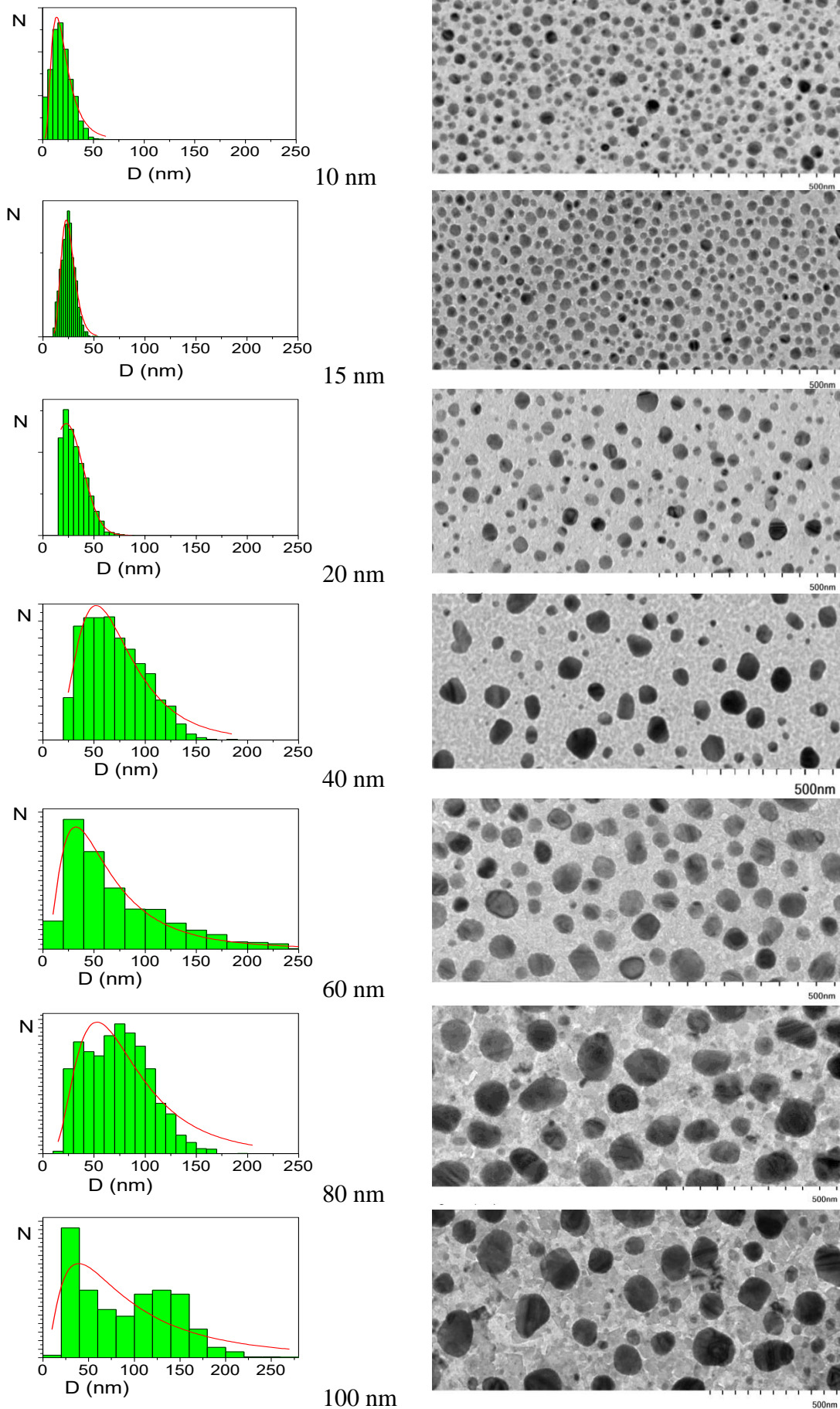


Рисунок 5.3. Гистограммы распределения размеров кобальтовых наногранул и ПЭМ изображения пленок, с толщиной исходного слоя оксида кобальта 10 – 100 nm.

Пленки, полученные из тонких слоев (10-20 nm), имеют более круглые частицы, и малый разброс по размерам наногранул. По мере увеличения толщины прекурсоров возрастает дисперсность наногранул, при толщинах от 80 nm возникает бимодальность распределения обусловленная различной скоростью роста наногранул, а форма частиц становится более вытянутой. Однако размеры частиц остаются в пределах одного порядка

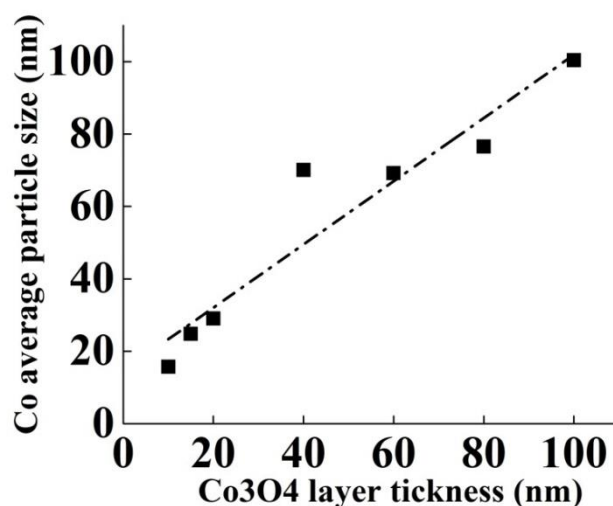


Рисунок 5.4. График зависимости среднего размера наногранул кобальта от толщины исходного слоя Co_3O_4 .

На рисунке 5.4 приведен график зависимости среднего размера Co частиц от толщины прекурсора Co_3O_4 . Точками обозначены экспериментальные данные, штрихпунктирная линия - аппроксимация. Полученные результаты показывают, что характер зависимости близок к линейному.

Выборка для гистограмм и графика состояла не менее, чем из полутора тысяч частиц для каждого образца. Частицы, содержание которых было менее 0.5 % не учитывались в расчетах.

Отметим, что на размер и форму образующихся наногранул могут влиять также и другие факторы, такие как теплопроводность и структура подложки, температура, время отжига, скорость нагрева и пр. Так, например, эксперименты по отжигу пленок, отделенных от подложек сразу после осаждения, показали резкое увеличение среднего размера и дисперсности кобальтовых наногранул (рисунок 5.5). При этом гистограммы показывают,

что характер распределения носит ниспадающий характер, размеры зерен кобальта в пленки отличаются более, чем на порядок.

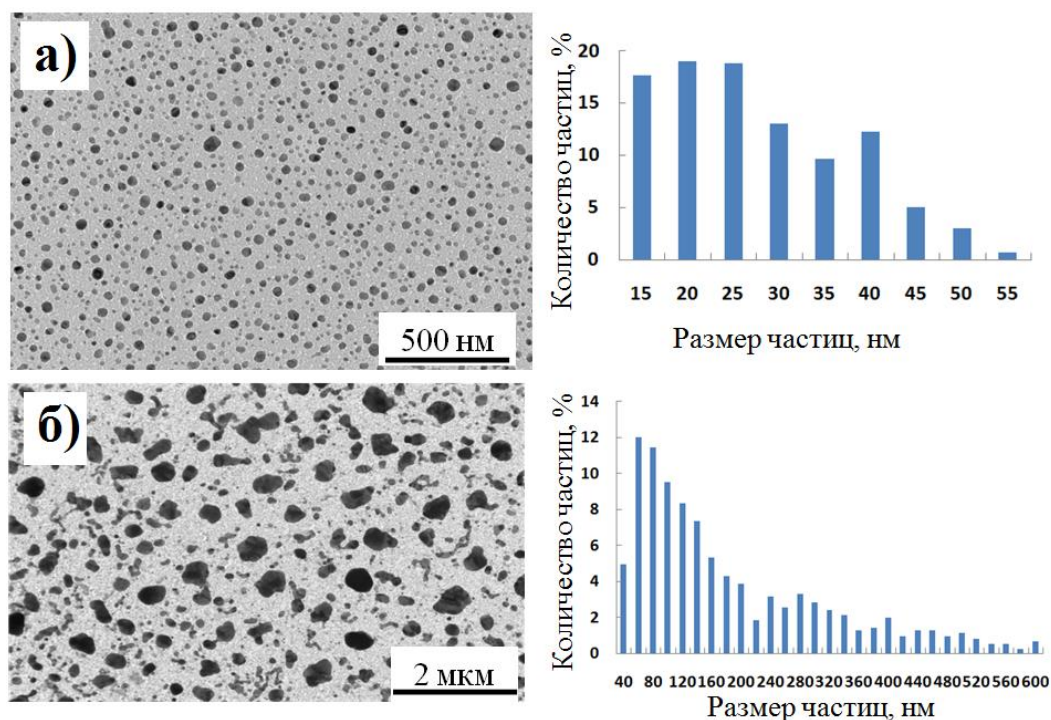


Рисунок 5.5. ПЭМ изображение и диаграмма распределения размеров кобальтовых наногранул для пленок, с толщиной исходного слоя оксида кобальта 10 nm (а) и 60 nm (б) для образцов, оттоженных без подложки.

График зависимости среднего размера Co частиц от толщины исходного слоя Co_3O_4 (рисунок 5.6) носит возрастающий, но нелинейный характер. Можно заметить, что зависимость построена только до толщины исходного слоя Co_3O_4 60 nm.

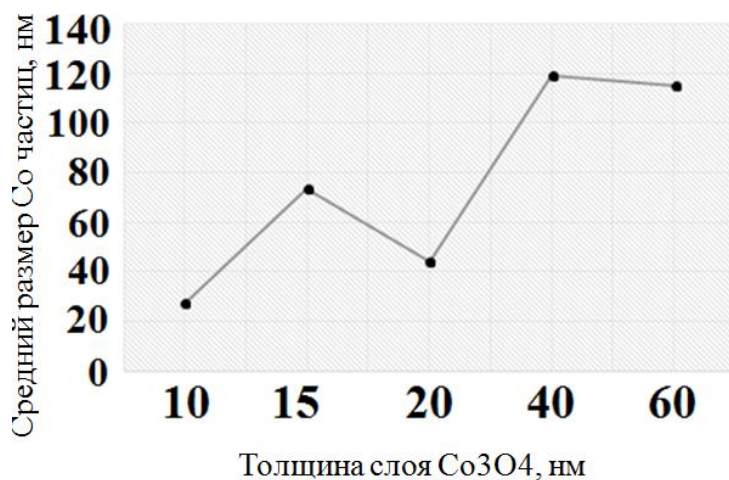


Рисунок 5.6. График зависимости среднего размера наногранул кобальта от толщины исходного слоя Co_3O_4 для пленок оттоженных без подложки.

Это связано с тем, что при больших толщинах (80 nm и более) формируется практически сплошная пленка кобальта с лабиринтной структурой (рисунок 5.7).

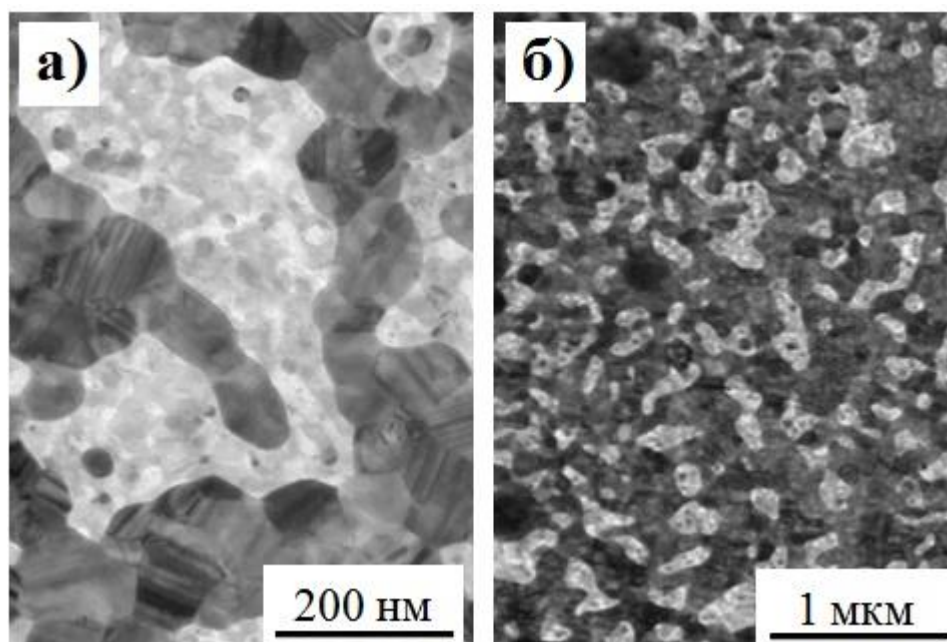


Рисунок 5.7. ПЭМ изображение микроструктуры пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, полученных при толщине исходного слоя оксида кобальта 80 nm (а) и 100 nm (б).

Отметим, что наногранулированные пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, результаты исследований которых описаны в главе 4, содержали фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Co}$, $\beta\text{-Co}$ и CoAl_2O_4 , размеры частиц отличались на порядок, толщина исходного слоя кобальта составляла 20 nm (или 30 nm в пересчете на Co_3O_4). Результаты, приведенные в настоящем исследовании, показывают лучшее качество пленок, что свидетельствует о явном преимуществе получения слоя оксида ферромагнитного металла методом магнетронного распыления, по сравнению с термическим окислением металлической пленки кобальта в воздушной среде.

На рисунке 5.8, а приведено ПЭМ изображение поперечного среза исходной пленки $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$, на котором отчетливо видны слои оксида кобальта алюминия с четким интерфейсом без признаков перемешивания. Изображение поперечного среза этой же пленки после отжига при температуре 700 °C показано на рисунке 5.8, б. Отчетливо видно образование

эллипсоидных наногранул кобальта, частично погруженных в подложку и окруженных Al_2O_3 матрицей.

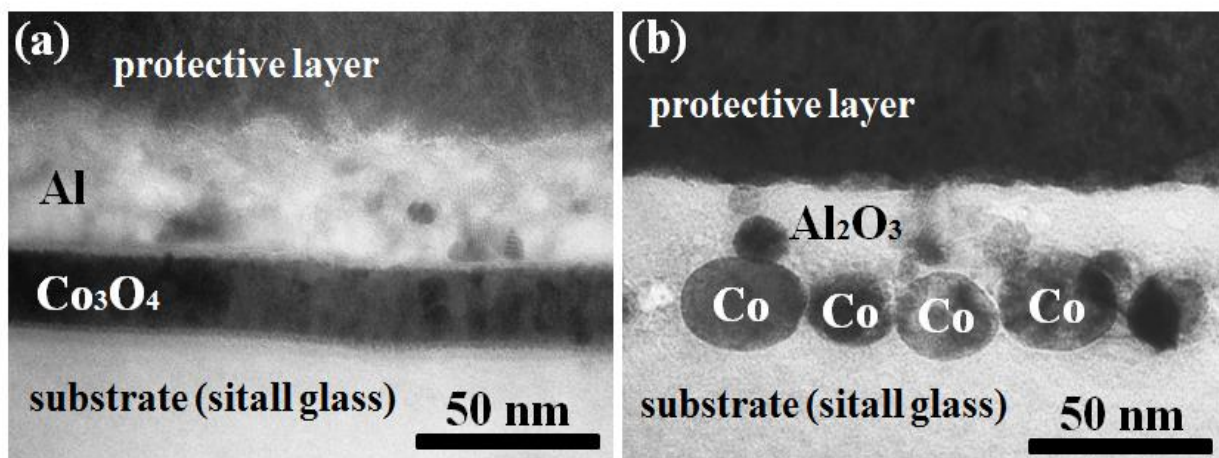


Рисунок 5.8. ПЭМ изображения поперечного сечения пленки $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ в исходном состоянии (а) и $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ пленки (б).

Результаты ПЭМ исследований пленок $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$ в геометрии поперечного сечения до и после отжига представлены на рисунке 5.9, а и рисунке 5.9, б соответственно. В данном случае наногранулы кобальта формируются на поверхности слоя оксида алюминия.

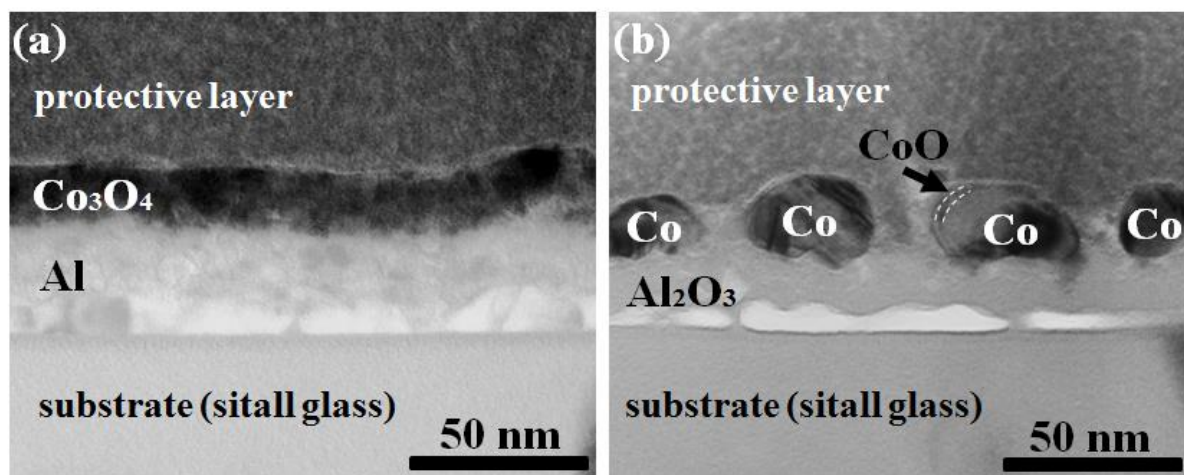


Рисунок 5.9. ПЭМ изображения поперечного сечения пленки $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$ в исходном состоянии (а) и после металлотермической реакции (б).

Средний размер наногранул в обоих случаях одинаков, однако он несколько больше (порядка 40 nm) чем у пленок, полученных на NaCl подложке (рисунок 5.4), различий в фазовом составе пленок не наблюдалось. Вокруг частиц также наблюдается более светлая оболочка толщиной порядка 2 nm, хотя и не такая ярко выраженная, как в пленках, приготовленных на

NaCl подложке. Отсутствие четкого контраста оболочки может быть связано с образованием разрушенного слоя в процессе приготовления поперечных срезов, который может достигать ~ 20 nm [162].

На рисунке 5.10 приведены АСМ изображения поверхности пленок Co-Al₂O₃, изготовленных из Co₃O₄/Al (рисунок 5.10, а) и Al/Co₃O₄ (рисунок 5.10, б) двухслойных тонкопленочных структур.

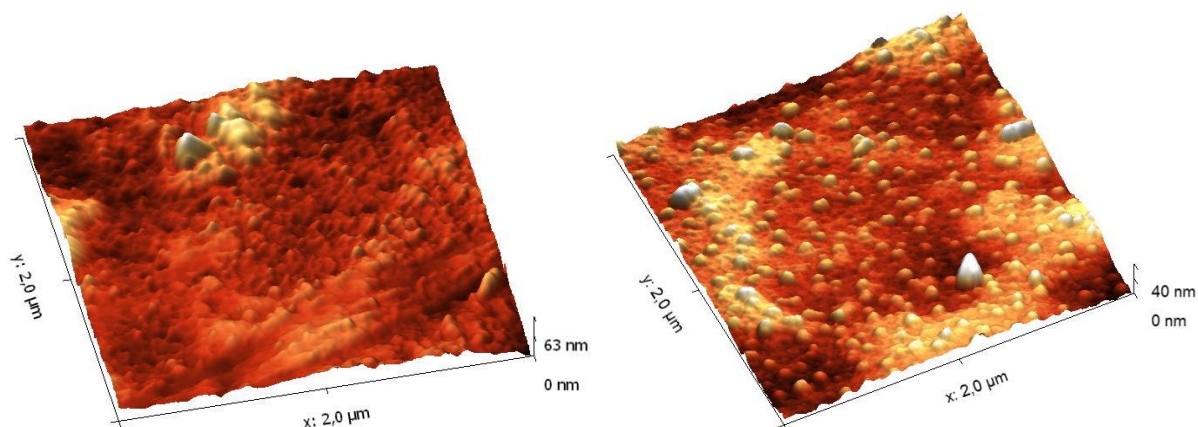


Рисунок 5.10. АСМ изображения пленок Co-Al₂O₃, изготовленных из Co₃O₄/Al (а) и Al/Co₃O₄ (б) двухслойных пленок.

Полученные данные подтверждают наличие наногранул на поверхности пленки (рисунок 5.10, б), равномерно распределенные по образцу. Поверхностная доля частиц $\sigma \approx 0.31 \pm 0.05$. Возможность изготовления пленок с наногранулами, выходящими на поверхность позволяет расширить область потенциального применения наногранулированных пленок в качестве каталитически активных покрытий в реакциях гидрирования и восстановления [179], либо как каталитически активные центры для роста массива нанотрубок [180]. Поскольку частицы прочно связаны с оксидной основой, то такие покрытия будут обладать большой температурной стабильностью и износостойкостью.

Магнитные исследования. На рисунке 5.11 приведены кривые намагничивания, снятые с Co-Al₂O₃ пленок, изготовленных из Al/Co₃O₄. Для пленок, полученных из Co₃O₄/Al структур, результаты магнитных измерений идентичны. Измерение величины намагниченности насыщения

наногранулированных (рисунок 5.11) позволяет оценить степень восстановления чистого кобальта.

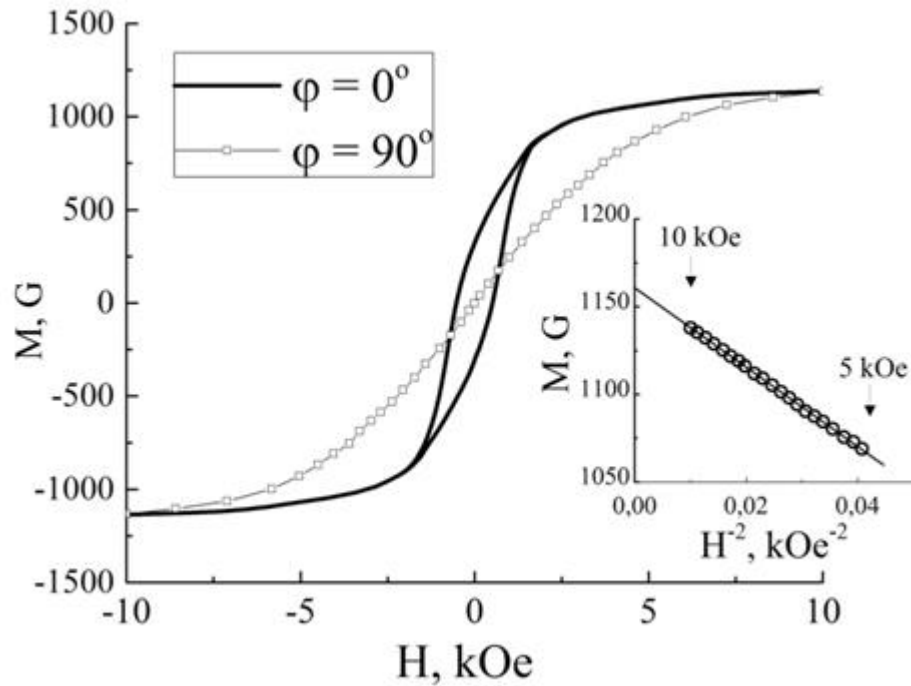


Рисунок 5.11. Кривые намагничивания наногранулированных пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, снятые в плоскости пленки ($\varphi = 0^\circ$) и перпендикулярно пленке ($\varphi = 90^\circ$).

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 (вставка к рисунку 5.11):

$$M = M_S \cdot \left(1 - \left(a \frac{2 \cdot K}{M_S H} \right)^2 \right) \quad (5.1)$$

где 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 [181, 182]. Величина намагниченности насыщения в данном случае составила $M_S = (1160 \pm 20)$ G (вставка к рисунку 5.11). Заниженное значение в сравнении с намагниченностью насыщения чистого ГЦК Co ($M_{S_fcc} = 1400$ G) можно интерпретировать как результат неполного восстановления кобальта, в результате чего $M_S = M_{S_fcc} \cdot \eta$ где η – степень восстановления. Таким образом,

степень восстановления можно оценить как $\eta = M_S / M_{S_fcc} = 0.83 \pm 0.02$. Оставшийся кобальт вероятнее всего находится в оболочке гранул, где обнаруживаются следы фазы CoO.

Полученное значение η хорошо согласуется с оценкой на основе анализа ПЭМ изображений. Для гранул в форме шара, объемная доля оболочки:

$$\delta V = (V_0 - V)/V_0 = (R_0^3 - R^3)/R_0^3 \quad (5.2)$$

где V и R - объем и радиус гранулы без оболочки, V_0 и R_0 - объем и радиус частицы с оболочкой. Исходя из данных ПЭМ исследований (рисунок 5.9, б) принимаем радиус гранулы без оболочки равным 20 nm, толщину оболочки 2 nm, соответственно $R_0 = 22$ nm, получаем значение $\delta V \approx 0.25$. Из соотношения плотностей CoO (6.45 g/cm^3) и металлического ГЦК кобальта (8.9 g/cm^3) можно вычислить долю кобальта, находящегося в оболочке $\delta V_{Co} \approx 0.18$. Следовательно, доля кобальта, находящегося в ядрах гранул составляет $\eta' = 1 - \delta V_{Co} = 0.82$, что согласуется с полученной оценкой степени восстановления $\eta = 0.83 \pm 0.02$.

Коэффициент a в законе Акулова может быть выбран равным $(1/15)^{1/2}$. Даже в этом случае оценка константы анизотропии гранулы $K \approx 2.9 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ значительно превышает величину константы магнитокристаллической анизотропии ГЦК Co ($K_{fcc_Co} \approx 10^6 \text{ erg/cm}^3$) [183-184]. Такая ситуация характерна для наночастиц, магнитная анизотропия которых определяется эффектами поверхности (непосредственно связанными с типом матрицы) и формой частицы [185-188]. Температура блокировки частиц, оцененная по формуле:

$$T_B = \frac{KV}{25 \cdot k_B} \approx 1400 \text{ K} \quad (5.3)$$

где K - константа анизотропии гранулы, V - объем гранулы, k_B - постоянная Больцмана. Даже для наиболее мелких гранул ($D = 15 \text{ nm}$) T_B значительно

превышает комнатную температуру, таким образом, магнитные свойства, представленные в работе, могут рассматриваться вне связи с процессами тепловой релаксации.

Пленки характеризуются магнитной анизотропией типа легкая плоскость (рисунок 5.11), обусловленной магнитным диполь-дипольным взаимодействием гранул. Константа этой магнитной анизотропии, оцененная из экспериментальных кривых намагничивания как разница работ по намагничиванию вдоль двух различных направлений:

$$K_{\perp} = \int (M(H)_{\perp} - M(H)_{\parallel}) dH \quad (5.4)$$

составляет $K_{\perp} = - (2.04 \pm 0.05) \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Учитывая, что в гранулированных пленках магнитная анизотропия, связанная с диполь-дипольным взаимодействием, определяется объемной долей гранул (v) и величиной намагниченности: $K_{\perp} = -2\pi M_S^2 \cdot v$ [189-191], мы можем оценить $v = 0.24 \pm 0.05$. Полученное значение неплохо согласуется с данными ПЭМ (рисунок 5.2, а) и АСМ (рисунок 5.10, б) микроскопии.

5.3. Структура и магнитные характеристики многослойных наногранулированных $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленок

На рисунке 5.12, а представлено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения многослойной наногранулированной пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, полученной из слоистой структуры $\text{Si}/(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_{10}$ методом планарной металлотермии. Полученная пленка состоит из десяти слоев кобальтовых наногранул, разделенных прослойкой оксида алюминия, толщина пленки $\sim 240 \text{ nm}$. На рисунке 5.12, б приведен увеличенный фрагмент пленки, показывающий, что средний размер частиц порядка 20–25 nm, а среднее расстояние между ними 5–10 nm. По мере удаления от

подложки частицы теряют сферическую форму, их размер увеличивается, особенно в последних двух слоях, что, скорее всего, связано с уменьшением отвода тепла подложкой в этих слоях, чем в слоях, расположенных ближе к подложке.

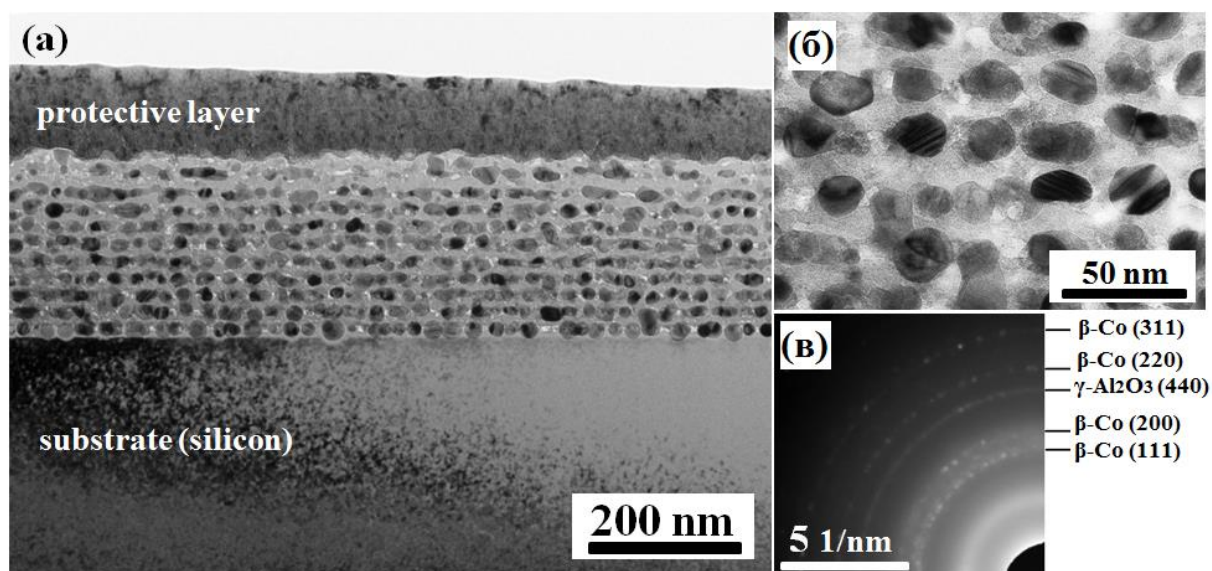


Рисунок 5.12. (а) ПЭМ изображение поперечного сечения многослойной наногранулированной Co-Al₂O₃ пленки. (б) Увеличенный фрагмент изображения (а). (в) Картина микродифракции, соответствующая (а).

Электроннограмма (Рисунок 5.12, в), полученная с поперечного среза пленки содержит четкие рефлексы ГЦК фазы кобальта и отражение (440) от γ -Al₂O₃ матрицы. Размытые гало на дифракционной картине - следствие аморфизации кремниевой подложки в процессе приготовления образца ионным пучком [162]. При съемке картины микродифракции селекторная диафрагма устанавливалась таким образом, чтобы получить минимум сигнала от кремниевой подложки, при этом образец наклонялся гониометром на большой угол от кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$. Идентификация других фаз (CoO, либо CoAl₂O₄) невозможна по причине образования аморфизированного слоя.

Результаты рентгеноструктурного анализа, приведенные на рисунке 5.13 не дали дополнительной информации о кристаллической структуре пленок, поскольку идентифицировались лишь рефлексы от кремниевой подложки Si(111) и Co(111).

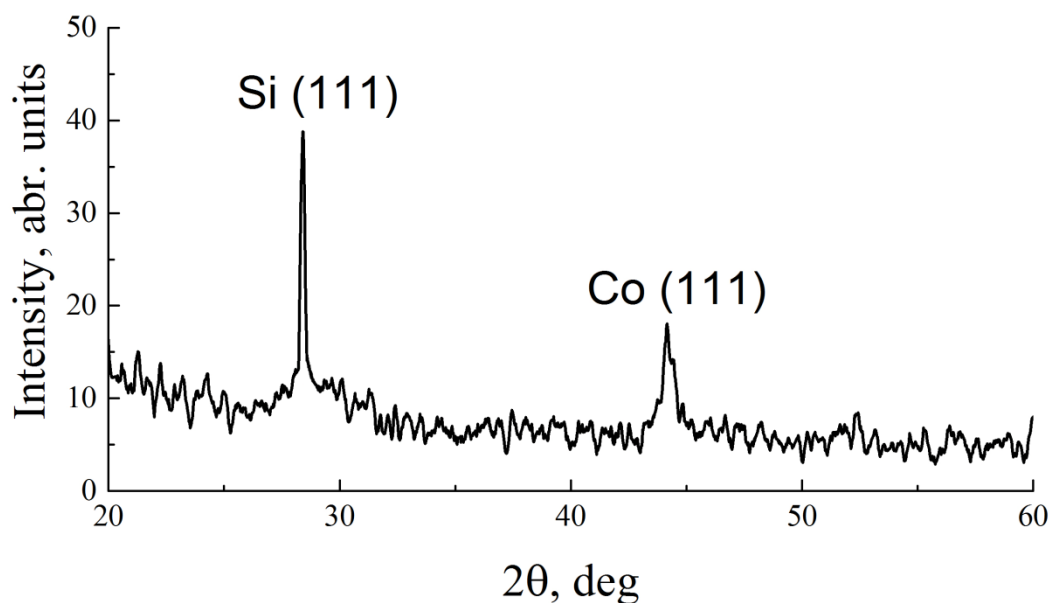


Рисунок 5.13. Рентгенограмма, полученная с образца многослойной наногранулированной Co-Al₂O₃ пленки

Такой результат обусловлен ультрадисперсным состоянием матрицы, а также явлением вторичного характеристического излучения от элементов, энергетический спектр которых, находится в области с меньшими энергиями, чем CuK α [167].

Величина намагниченности многослойного гранулированного образца, также как и для однослойной пленки приведенная к полному объему кобальта оказалась меньше чем в однослойном образце (Рисунок 5.14). Степень восстановления в данном случае составляет $\eta = M_S / M_{S_{fcc}} = 0.50 \pm 0.05$. Менее эффективное восстановление по сравнению с результатами, полученными для однослойных Co-Al₂O₃ пленок, по-видимому, связано с недостаточным количеством алюминия в данном

многослойном образце, либо его частичным окислением в процессе осаждения.

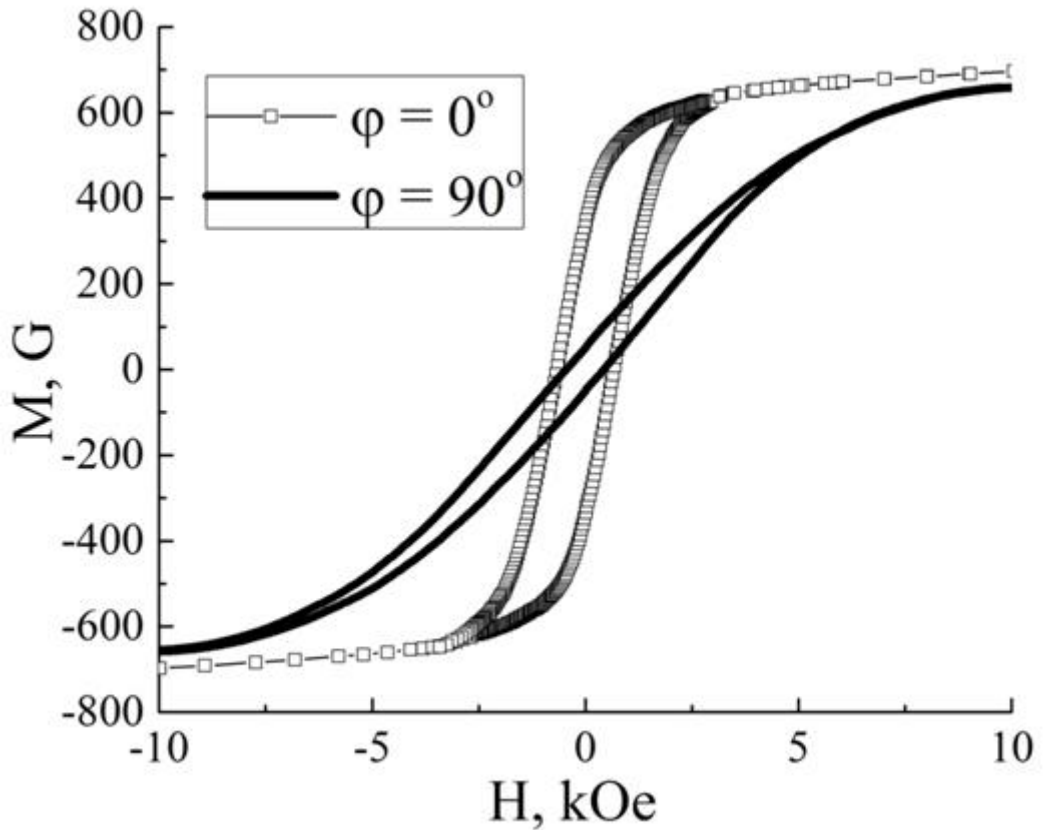


Рисунок 5.14. Кривые намагничивания многослойных наногранулированных пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, снятые в плоскости пленки ($\varphi = 0^\circ$) и перпендикулярно пленке ($\varphi = 90^\circ$).

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 также как и для однослойной пленки составляет $K_{\perp} = - (1.58 \pm 0.04) \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Эта величина ниже, чем в однослойной пленке, так как намагниченность этого образца меньше. Однако, объемная доля гранул, оцененная также как это делалось выше для однослойной пленки, составляет $\nu = 0.58 \pm 0.05$. Это объясняет большую величину остаточной намагниченности при намагничивании вдоль плоскости пленки, поскольку большая степень заполнения гранулами должна приводить к большей прямоугольности петли гистерезиса.

5.4. Выводы к главе 5

1. Предложен способ получения исходных тонкопленочных $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ прекурсоров для изготовления наногранулированных $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ пленок, состоящий в последовательном реактивном магнетронном распылении мишени металлического кобальта в среде, состоящей из смеси газов $\text{Ar} + \text{O}_2$ и магнетронным распылением алюминиевой мишени в среде чистого аргона. После проведения металлотермической реакции пленки содержали изолированные наногранулы ГЦК кобальта, окруженные тонкой оболочкой CoO , с малым разбросом по размерам и равномерно распределенные в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ матрице. Данный способ позволяет изготавливать пленки с гранулами Co , расположенными на поверхности, а также многослойные гранулированные структуры.

2. Впервые с помощью металлотермической реакции из двухслойной тонкопленочной системы подложка/ $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4/$ изготовлены наногранулированные $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с гранулами Co , расположенными на поверхности. Результаты магнитных измерений показывают, что восстановление кобальта в однослойных пленках, независимо от расположения гранул, составляет порядка 83 %, при этом пленки характеризуются анизотропией типа легкая плоскость с величиной константы анизотропии $K_{\perp} = -(2.04 \pm 0.05) \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, которая позволяет оценить объемную долю гранул 0.24 ± 0.05 , что хорошо согласуется с результатами ПЭМ и АСМ микроскопии, исходя из которых поверхностная доля гранул $\approx 0,3 \pm 0.05$.

3. Установлено, что в наногранулированных $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ пленках средний размер кобальтовых наногранул, формирующихся в процессе отжига прекурсоров, линейно зависит от толщины исходного слоя Co_3O_4 в диапазоне толщин 10-100 nm;

4. Впервые с помощью термитной реакции из слоистой тонкопленочной системы $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_{10}$ получены многослойные наногранулированные пленки $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$, состоящие из десяти слоев

наногранул кобальта, окруженных Al_2O_3 прослойками. Величина намагниченности дает оценку степени восстановления кобальта 0.50 ± 0.05 , заниженное значение связано с частичным окислением алюминия в процессе осаждения. Измерение магнитной анизотропии гранулированных пленок $K_{\perp} = - (1.58 \pm 0.04) \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ позволяет оценить объемную долю гранул 0.58 ± 0.05 .

Основные выводы

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-ZrO₂ и Co-Al₂O₃ содержащие наногранулы кобальта в оксидной матрице (ZrO₂ либо α -Al₂O₃). 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 Ar + O₂ 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 Co-Al₂O₃ полученные из таких прекурсоров содержат изолированные наногранулы ГЦК кобальта с малым разбросом по размерам однородно распределенные в матрице γ -Al₂O₃. Благодаря предложенному способу впервые методом планарной металлотермии получены многослойные наногранулированные пленки $(\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3)_n$.

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.

Список 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. et 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. Ткачева В. Р. Нанокompозиты – будущее машиностроения // *Техника. Технологии. Инженерия*. – 2016. – №1. – С. 37-40.
15. Camargo P. H. C., Satyanarayana K. G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities // *Materials Research*. – 2009. – V. 12. – P. 1-39.
16. Shmidt D., Shah D., Giannelis E. P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites // *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. – 2002. – V. 6. – P. 205-212.
17. Gleiter, H. Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives // *Nanostructured Materials*. – 1992. – V. 1. – P. 1-19.
18. Yonezawa Y., Hiraike R., Miura K., et al. Growth and characterization of strain-compensated InGaAs/GaAsSb type II multiple quantum wells on InP substrate // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2010. – V. 42. – Iss. 10. – P. 2781-2783.
19. Loh G.C., Khoo K.H., Gan C.K. Helimagnetic order in bulk MnSi and CoSi/MnSi superlattices // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 421. – P. 31-38.

20. Jaekwang Lee. Magnetoelectricity in Fe/PbTiO₃/Fe superlattices // *Current Applied Physics*. – 2017. – V. 17. – Iss. 5. – P. 675-678.

21. Inoue J., Oguri A., Maekawa S. Magnetoresistance in metallic superlattices // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1992. – V. 104-107. – Part 3. – P. 1883-1884.

22. Dey A., Bajpai O. P., Sikder A.K., et. al. Recent advances in CNT/graphene based thermoelectric polymer nanocomposite: A proficient move towards waste energy harvesting // *Renewable and sustainable energy reviews*. – 2016. – V. 53. – P. 653-671.

23. Barthwal S., Singh N. B. ZnO-CNT nanocomposite: a device as electrochemical sensor // *Materials today: proceedings*. – 2017. – V. 4. – Iss. 4., Part E – P. 5552-5560.

24. Bouts N., Gaillard M., Donero L., et. al. Growth control of carbon nanotubes using nanocomposite nickel/carbon thin films // *Thin Solid Films*. – 2017. – V. 630. – P. 38-47.

25. Pan Y.-H., Zhao Q.-Y., Gu L., et. al. Thin film nanocomposite membranes based on imolomite nanotubes blended substrates for forward osmosis desalination // *Desalination*. – 2017. – V. 421. – P. 160-168.

26. Jiang J., Liu J., Zhou W., et. al. CNT/Ni hybrid nanostructured arrays: synthesis and application as high-temperature electrode materials for pseudocapacitors // *Energy and Environmental Science*. – 2011. – V. 4. – P. 5000-5007.

27. Hwang Y., Park J. Y., Lee C.-S., et. al. Surface engineered poly(dimethylsiloxane)/carbon nanotube nanocomposite pad as a flexible platform for chemical sensors // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – V. 107. – P. 55-60.

28. Горьковенко А.Н. Микроструктура, магнитные и магниторезистивные свойства композиционных плёнок типа (3d- металл)-диэлектрик и плёночных систем с композиционными субслоями: диссертация ... кандидата физико-математических наук: 01.04.11; [Место защиты: Екатеринбург. «Уральский

федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»] — Екатеринбург, 2016. — 154 с.

29. Iannotti V., Amoroso S., Ausanio G., et. al. Evidence of giant magnetoresistance effect in heterogeneous nanogranular films produced by ultrashort pulsed laser deposition // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – V. 208. – Iss. 1-3. – P. 409-414.

30. Gence L., Callegari V., Demoustier-Champagne S., Duvail J.-L. Engineering Nonlinear Electrical Behavior with Asymmetric Multisegmented Polymer–Metal Nanowires // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 9385-9394.

31. Zhang M., Chen Z., Xiao L., et. al. Optical design for improving optical properties of top-emitting organic light emitting diodes // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113. – P. 113105.

32. Hammer M.S., Deibel C., Pflaum J., Dyakonov V. Effect of doping of zinc oxide on the hole mobility of poly(3-hexylthiophene) in hybrid transistors // *Organic Electronics*. – 2010. – V. 11. – P. 1569-1577.

33. Hu Z., Muls B., Gence L., et. al. High-throughput fabrication of organic nanowire devices with preferential internal alignment and improved performance // *Nano Letters*. – 2007. – V. 7. – P. 3639-3644.

34. Li W., Hendriks K.H., Furlan A., et. al. High quantum efficiencies in polymer solar cells at energy losses below 0.6 eV // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137. – P. 2231–2234.

35. Liu Y., Watson S.M., Lee T., et. al. Correlation between microstructure and magnetotransport in organic semiconductor spin-valve structures // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79. – P. 75312.

36. Grünewald M., Kleinlein J., Syrowatka F., et. al. Large room-temperature magnetoresistance in lateral organic spin valves fabricated by in situ shadow evaporation // *Organic Electronics*. – 2013. – V. 14. – P. 2082-2086.

37. Kumar P.S.A., Lodder J.C. The spin-valve transistor // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2000. – V. 33. – P. 2911-2920.

38. Khnykov A.Y., Zav'yalov S.A., Vorontsov P.S., et. al. Electrophysical response of thin-film titanium-containing nanocomposites based poly(pxylylene) on change of the atmosphere // *Russian Journal of Physical Chemistry B.* – 2016. – V. 10. – P. 23-27.
39. Ozerin S. A., Vdovichenko A. Yu, Streltsov D. R., et. al. Structure and magnetic properties of Ni-poly(p-xylylene) nanocomposites synthesized by vapor deposition polymerization // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2017. – V. 111. – P. 245-253.
40. Fatema U. K., Rahman M. M., Islam M. R., et. al. Silver/poly(vinyl alcohol) nanocomposite film prepared using water in oil microemulsion for antibacterial applications // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2018. – V. 514. – P. 648-655.
41. Abargues R., Marqués-Hueso J., Canet-Ferrer J., et. al. High-resolution electron-beam patternable nanocomposite containing metal nanoparticles for plasmonics // *Nanotechnology.* – 2008. – V. 19. – P. 355308.
42. Gautam A., Ram S. Preparation and thermomechanical properties of Ag-PVA nanocomposite films // *Materials Chemistry and Physics.* – 2010. – V. 119. – No. 1-2. – P. 266-271.
43. Khanna P. K., Singh N., Charan S., et. al. Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method // *Materials Chemistry and Physics.* – 2005. – V. 93. – No. 1. – P. 117-121.
44. Karthikeyan B. Spectroscopic studies on Ag polyvinyl alcohol nanocomposite films // *Physica B: Condensed Matter.* – 2005. – V. 364. – P. 328-332.
45. Ananth A. N., Umapathy S., Sophia J., et. al. On the optical and thermal properties of in situ/ex situ reduced Ag NP's/PVA composites and its role as a simple SPR-based protein sensor // *Applied Nanoscience.* – 2011. – V. 1. – Iss. 2. – P. 87-96.

46. Deepu T., Ajith T., Anju E. T., et. al. Highly selective gas sensors from photo-activated ZnO/PANI thin films synthesized by mSILAR // *Synthetic Metals*. – 2017. – V. 232. – P. 123-130.
47. Liu C., Tai H., Zhang P., et. al. Enhanced ammonia-sensing properties of PANI-TiO₂-Au ternary self-assembly nanocomposite thin film at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 246. – P. 85-95.
48. Rao V. K., Radhakrishnan T.P. In situ fabricated Ag/AgCl—polymer nanocomposite thin film: An appraisal of the efficient and reusable photocatalyst // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – V. 87. – P. 193-201.
49. Chien C. L., Liou S. H., Kofalt D., et. al. Magnetic properties of Fe_xCu_{1-x} solid solutions // *Physical Review B*. – 1986. – V. 33. – No. 5. – P. 3247-3250.
50. Childress J. R., Chien C. L., Nathan M. Granular Fe in a metallic matrix // *Applied Physics Letters*. – 1990. – V. 56. – No. 1. – P. 95-97.
51. Wang X.-Z., Wang L.-S., Zhang Q.-F. Electrical transport properties in Fe-Cr nanocluster-assembled granular films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 438. – P. 185-192.
52. Xiao J.Q., Jiang J.S., Chien C.L., Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems // *Physical Review Letters*. – 1992. – V. 68. – P. 3749-3752.
53. Zhang S., Levy P.M., Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – V. 73. – P. 5315-5319.
54. Berkowitz A.E., Mitchell J.R., Carey M.J., et. al Giant Magnetoresistance in heterogeneous Cu- Co alloys // *Physical Review Letters*. – 1992. – V. 68. – P. 3745-3748.
55. Xiong P., Xiao G., Wang J.Q., et. al Extraordinary Hall effect and giant magnetoresistance in the granular Co-Ag system // *Physical Review Letters*. – 1992. – V. 69. – P. 3220-3223.
56. Xiao G., Wang J.Q., Xiong P. Giant Magnetoresistance and anomalous Hall effect in Co-Ag and Fe-Cu, Ag, Au, Pt granular alloys // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1993. – V. 29. – P. 2694-2699.

57. Stearns M.B., Cheng Y. Determination of para- and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films (invited) // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – V. 75. – Iss. 10. – P. 6894-6899.
58. Jesche A., Gorbunoff A., Mensch A. et al. Structure and giant magnetoresistance of granular Co–Cu nanolayers prepared by cross-beam pulsed laser deposition // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 107. – P. 023904.
59. Бучин Э.Ю., Коканов Д.А. Эффект магнитомиграции в гранулированных пленках Co-Cu // *Журнал технической физики*. . – 2015. – Том. 85. – Вып. 5. – С. 43-49.
60. Childress J.R., Chien C.L. Granular cobalt in a metallic matrix // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – V. 70. – No. 10. – P. 5885-5887.
61. Pohorilyi A. N., Kravetz A. F., Shipil E. V., et. al. Effect of annealing and chemical composition on the giant magnetoresistance of electron beam deposited $\text{Co}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ ($11 \leq x \leq 45$) granular films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – V. 186. – P. 87-96.
62. Ниеп V. V., Chau N., Hong D. M., Luong N. H. High coercivity and giant magnetoresistance of CoAg, CoCu granular films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 310. – P. 2524-2526.
63. Du J., Zhang B., Zheng R. K., Zhang X. X. Memory effect and spin-glass-like behavior in Co-Ag granular films // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – P. 11415.
64. J. Q., Jiang J. S., Chien C. L. Giant magnetoresistance in the granular Co-Ag system // *Physical Review B*. – 1992. – V. 46. – No. 14. – P. 9266-9269.
65. Heck C., Chayahara A., Horino Y. Effect of Fe and Ar implantation on the resistivity of Cr films // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2006. – V. 242. – P. 137-139.
66. Fedosyuk V.M., Blythe H.I. Magnetic investigation of electrodeposited inhomogeneous alloyed CuCo films. // *Physica Status Solidi (a)*. – 1994. – V. 146. – P. K13-K17.

67. Fedosyuk V.M., Kasyutich O.I., Blythe H.I.. Giant magnetoresistance in granular electrodeposited CuCo films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1996. – V. 156. – P. 345-346.
68. Jones G.A., Faunce C.A., Ravinder D., et. al. An investigation of the structural and magnetic properties of electrodeposited $\text{Co}_x\text{Re}_{100-x}$ films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – V. 184. – P. 28-40.
69. Abeles B., Cohen R. W., Cullen G. W. Enhancement of superconductivity in metal films // *Physical Review Letters*. – 1966. – V. 17. – No. 12. – P. 632-635.
70. Abeles B., Sheng P., Coutts M.D., et al. Structural and electrical properties of granular metal films // *Advances in Physics*. – 1975. – V. 24. – No. 3. – P. 407-461.
71. Rayl M., Wojtowicz P. J., Abrahams M.S., et. al. Effect of lattice expansion on the Curie temperature of granular nickel films // *Physics Letters A*. – 1971. – V. 36. – Iss. 6. – P. 477-478.
72. Gittleman, J. I., Goldstein Y., Bozowski, S. Magnetic Properties of Granular Nickel Films // *Physical Review B*. – 1972. – V. 5. – Iss. 9. – P. 3609-3621.
73. Gittleman J. I., Abeles B., Bozowski S. Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO_2 and $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ films // *Physical Review B*. – 1974. – V. 9. – Iss. 9. – P. 3891-3897.
74. Barzilai S., Goldstein Y. Balberg, I., Helman J. S. Magnetic and transport properties of granular cobalt films // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – Iss. 4. – P. 1809-1817.
75. Dormann J. L., Gibart P., Suran C., et. al. Superparamagnetism and relaxation effects in granular $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ thin films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1980. – V. 15-18. – P. 1121-1122.
76. Xiao G., Chien C. L. Giant magnetic coercivity and percolation effects in granular $\text{Fe-(SiO}_2)$ solids // *Applied Physics Letters*. – 1987. – V. 51. – P. 1280-1282.

77. Ge S., Yao D., Yamaguchi M., et. al. Microstructure and magnetism of FeCo–SiO₂ nano-granular films for high frequency application // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – V. 40. – No. 12. – P. 3660-3664.

78. Yildiz F., Kazan S., Aktas B., et. al. Ferromagnetic resonance studies on (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(SiO₂)_{1-x} granular magnetic films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V. 305. – Iss. 1. – P. 24-27.

79. Deng L., Feng Z., Jiang J., He H. Percolation and microwave characteristics of CoFeB–SiO₂ nano-granular films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. . – 2007. – V. 309. – Iss. 2. – P. 285-289.

80. Ge S., Yang X., Kim K. Y., et al. Study on mechanism of soft magnetic properties for high-frequency application in Ni₇₅Fe₂₅–SiO₂ granular films // Physica status solidi (a). – 2005. – V. 202. – No. 10. – P. 2021-2027.

81. Hirayama Y., Tamai I., Takekuma I., Nakatani R. Role of underlayer for segregated structure formation of CoCrPt-SiO₂ granular thin film // Journal of Physics: Conference Series. – 2009. – V. 165. – P. 012033.

82. Исхаков Р.С., Денисова Е.А., Комогорцев С.В., и др. Ферромагнитный резонанс и магнитная микроструктура в пленках нанокомпозитов Co_x(SiO₂)_{1-x}, (CoFeB)_x(SiO₂)_{1-x} // Физика твердого тела. – 2010. – Том 52. – Вып. 11. – С. 2120-2123

83. Антонец И.В., Голубев Е.А., Котов Л.Н., и др. Наноструктура и проводимость аморфных гранулированных композитных пленок (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)_x(Al₂O₃)_{1-x} // Журнал технической физики. – 2016. – Том 86. – Вып. 3. – С. 98-105

84. Трегубов И.М., Каширин М.А., Стогней О.В. Исследование механических свойств наноструктурных покрытий из гранулированного композита (Fe)_x(Al₂O₃)_{100-x} // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Том 8. – Вып. 9. – С. 83-87

85. Timopheev A. A., Bdikin I., Lozenko A. F., et. al. Superferromagnetism and coercivity in Co-Al₂O₃ granular films with perpendicular anisotropy // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 111. – P. 123915.

86. Kołtunowicz T. N., Zukowski P., Sidorenko J., et. al. Ferromagnetic resonance spectroscopy of CoFeZr-Al₂O₃ granular films containing “FeCo core – oxide shell” nanoparticles // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 421. – P. 98-102.
87. Boff M.A.S., Canto B., Hinrichs R., et. al. Electrical current influence on resistance and localization length of a Co–Al₂O₃ granular thin film // *Physica B: Condensed Matter*. – 2011. – V. 406. – Iss. 22. – P. 4304-4306.
88. Kalita V. M., Timopheev A. A., Lozenko A. F., et. al. Positive magnetoresistance in granular magnetic films with perpendicular anisotropy, S. M. Ryabchenko // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 110 – P. 113918.
89. Wang Y., Zhang H., Wen D., et. al. Magnetic and high frequency properties of nanogranular CoFe-TiO₂ films // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113 – P. 17A316.
90. Wang Y., Zhang H., Wang L., et. al. Compositional dependence of magnetic and high frequency properties of nanogranular FeCo-TiO₂ films // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115 – P. 17A306.
91. Hattink B. J., García del Muro M., Konstantinović Z., et. al. Tunneling magnetoresistance in Co-ZrO₂ granular thin films // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73 – P. 045418.
92. Y. Yang, Zhong L., Lan W., et. al. Microstructure and magnetic behaviors of FeSi-ZrO₂ nanocomposite films // *Rare Metals*. – 2011. – V. 0 – P. 533-537.
93. Hattink B. J., García del Muro M., Konstantinović Z., et. al. Electrical properties in granular Co-ZrO₂ thin films // *International Journal of Nanotechnology*. – 2005. – V. 2. – No. 1-2. – P. 43-61.
94. Ohnuma S., Lee H. J., Kobayashi N., et. al. Co–Zr–O Nano-Granular Thin Films with Improved High Frequency Soft Magnetic Properties // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2001. – V. 37. – No. 4. – P. 2251-2254.
95. Wang G., Zhang F., Zuo H., et. al. Fabrication and Magnetic Properties of Fe₆₅Co₃₅–ZnO Nano-Granular Films // *Nanoscale Research Letters*. – 2010. – V. 5. – P. 1107-1110.

96. Lipinski B. B., Mosca D. H., Mattoso N., et. al. Electrodeposition of ZnO-Fe Granular Films // *Electrochemical Solid-State Letters*.– 2004. – V. 7. – Iss. 10. – P. 115-117.
97. Zhang L., Zhang L. S., Xiao S. Q. Giant magneto-optical faraday effect of nanometer Fe-In₂O₃ granular films // *Chinese Science Bulletin*.– 2008. – V. 53. – Iss. 8. – P. 1133-1137.
98. Zhang L., Liu Y., Zhang L., et. al. Structures and magnetic properties of nanometric Fe-In₂O₃ granular films // *Acta Metallurgica Sinica*.– 2003. – V. 39. – Iss. 1. – P. 109-112.
99. Zhang L., Takahashi Y. K., Hono K., et. al. L₁₀-ordered FePtAg–C granular thin film for thermally assisted magnetic recording media (invited) // *Journal of Applied Physics*.– 2011. – V. 109 – P. 07B703.
100. Zhang L., Takahashi Y.K., Perumal A., Hono K. L₁₀-ordered high coercivity (FePt)Ag–C granular thin films for perpendicular recording // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.– 2010. – V. 322. – Iss. 18. – P. 2658-2664.
101. Seki T. O., Takahashi Y. K., Hono K. Microstructure and magnetic properties of FePt-SiO₂ granular films with Ag addition // *Journal of Applied Physics*.– 2008. – V. 103. – P. 023910.
102. Ding Y. F., Chen J. S., Lim B. C., et. al. Granular L₁₀ FePt:TiO₂ (001) nanocomposite thin films with 5nm grains for high density magnetic recording // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 93. – P. 032506.
103. Pandey H., Wang J., Shiroyama T., et. al. Structure Optimization of FePt-C Nanogranular films for Heat Assisted Magnetic Recording Media // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2015. – V. 52. – Iss. 2. – P. B2(1-8).
104. Hattink B. J., Labarta A., Batlle X., et. al. Competing tunneling and capacitive paths in Co-ZrO₂ granular thin films // *Physical Review B*. – 2003. – V. 67. – P. 033402.
105. Konstantinović Z., García del Muro M., Hattink B. J., et. al. Structural and magnetic properties of granular Co-ZrO₂ films // *Materials Research Society Symposia Proceedings*. – 2005. – V. 877E. – P. S6.24 (1-6).

106. Hattink B. J., García del Muro M., Konstantinović Z., et. al. Electrical properties in granular Co-ZrO₂ thin films // International Journal of Nanotechnology. – 2005. – V. 2. –No. 1-2 – P. 43-61.
107. Hattink B. J., García del Muro M., Konstantinović Z., et. al. Tunneling magnetoresistance in Co-ZrO₂ granular thin films // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – P. 045418.
108. García del Muro M., Konstantinović Z., Varela M., et. al. Magnetic properties of Co nanoparticles in zirconia matrix // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 316. – P. 103-105.
109. Konstantinović Z., García del Muro M., Kovylyna M., et. al. AC conductance in granular insulating Co-ZrO₂ thin films: A universal response // Physical Review B. – 2009. – V. 79. – P. 094201.
110. García del Muro M., Konstantinović Z., Batlle X., et. al. From capacitive to tunnelling conduction through annealing in metal-insulating granular films: the role of ultra-small particles // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – V. 46. – P. 495304.
111. Sun Y., Li W., Dhagat P., Sullivan C.R. Perpendicular anisotropy in granular Co-Zr-O films // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – P. 10N301.
112. Niklasson G. A., Granqvist C. G. Dielectric function of coevaporated Co-Al₂O₃ cermet films // Applied Physics Letters. – 1982. – V. 41. – No. 8. – P. 773-775.
113. Niklasson G. A., Granqvist C. G. Optical properties and solar selectivity of coevaporated Co-Al₂O₃ composite films // Journal of Applied Physics. – 1984. – V. 55. – No. 9. – P. 3382-3410.
114. Niklasson G. A., Brantervik K. Dielectric relaxation in Co-Al₂O₃ composite films // Thin Solid Films. – 1988. – V. 165. – P. 67-76.
115. Abe E., et. al. Microstructure of Co-Al-O granular thin films // Journal of Applied Physics. – 1997. – V. 82. – No. 11. – P. 5646-5652.

116. Hao S.-F., Fan B., Wang L.-M., et. al. Giant magnetoresistance in Co–Al₂O₃ granular films prepared by self-organized growth // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – P. 2062-2067.
117. Стогней О.В., Ситников А.В., Калинин Ю.Е., и др. Изотропное положительное магнитосопротивление наногранулированных композиционных материалов Co–Al₂O_n, // *Физика твердого тела* – 2007 – том 49. – вып. 1. – С. 158-164
118. Gorkovenko A.N., Vas'kovskiy V.O., Lepalovskij V.N., Shchegoleva N.N. The features of the structure and magnetic properties of Co-SiO₂, Co-Al₂O₃ composite films with Tunneling Magnetoresistance effect // *Solid State Phenomena*. – 2012. – V. 190. – P. 474-477.
119. Boff M.A.S., Canto B., Hinrichs R., et. al. Electrical current influence on resistance and localization length of a Co–Al₂O₃ granular thin film // *Physica B: Condensed Matter*. – 2011. – V. 406. – P. 4304-4306.
120. Эдельман И. С., Петров Д. А., Иванцов Р. Д., и др. Микроструктура и магнитооптика оксида кремния с имплантированными наноразмерными частицами никеля // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 2011. – Т. 140. – Вып. 6. – С. 1191-1202.
121. Prakash T., Williams G.V.M., Kennedy J., Rubanov S. Formation of magnetic nanoparticles by low energy dual implantation of Ni and Fe into SiO₂ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 667. – P. 255-261.
122. Tsunoda M., Okuyama K., Ooba M., Takahashi M. Microstructure and giant magnetoresistance of Co–Cu granular films fabricated under the extremely clean sputtering process // *Journal of Applied Physics*. – 1998. –Vol. 83. – P. 7004–7006
123. Tiwari, A. Effect of addition of Ni on the structure and giant magnetoresistance in Fe–Cu films / A. Tiwari, M. K. Senthil // *Physica B: Condensed Matter*. – 2007. – Vol. 387. – P. 63–68

124. Wang C.Z., Zhang P., Zheng L., et. al. Influence of annealing on microstructure and magnetic-transport of FeCo–Al₂O₃ nanogranular films // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – P. 3422-3430.
125. Babonneau D., Petroff F., Maurice J.-L., et. al. Evidence for a self-organized growth in granular Co/Al₂O₃ multilayers // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 76. – No. 20.– P. 2892-2894.
126. Sahadevan A. M., Kalitsov A., Kalon G., et. al. Electric-field-induced magnetization changes in Co/Al₂O₃ granular multilayers // *Physical Review B*. – 2013. – V. 87. – P. 014425.
127. Михайлов М. Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов // СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. – 2012. – 259 с.
128. Baikousi M., Kostoula O., Panagiotopoulos I., et. al. Magnetic/SiO₂ nanocomposite thin films prepared by sol–gel dip coating modified method // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 520. – P. 159-165.
129. Santini O., Mosca D.H., Schreiner W.H., et. al. Microstructure and magnetism of Fe nanoparticles embedded in Al₂O₃–ZnO matrix // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – V. 36. – P. 428-433.
130. Yuzepovich O. I., Bengus S. V., Kościelska B., Witkowska A. Superconductivity of 80NbN–20SiO₂ granular films // *Low Temperature Physics*. – 2010. – V. 36. – No. 12.– P. 1058-1063.
131. Kenane S., Chainet E., Nguyen B., et. al. Giant magnetoresistance in Co–Ag granular films prepared by electrodeposition // *Electrochemistry Communications*. – 2002. – V. 4. – Iss. 2. – P. 167-170.
132. Ge S., Li H., Li C., et. al. Giant magnetoresistance in electro-deposited Co–Cu granular film // *Journal of Physics: Condenser Matter*. – 2000. – V. 12. – P. 5905-5916.
133. Moraes A.R., Mosca D.H., Schreiner W.H., et. al. Structural and chemical properties of ZnSe-Fe electrodeposited granular films // *Brazilian Journal of Physics*. – 2002. – V. 32. – No. 2A. – P. 383-385.

134. Fujita N., Mori Y., Yagi R., et. al. Fabrication of metal-oxide ferromagnetic granular films by metal-oxide co-electrodeposition // IEEE Transactions on Magnetics. – 2002. – V. 38. – Iss. 5. – P. 2619-2621.
135. Wang L.L., Munir Z.A., Maximov Y.M. Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials // Journal of Material Science. – 1993. – V. 28. – P. 3693-3708.
136. Babakhani A., Zahabi E., Mehrabani H.Y. Fabrication of Fe/Al₂O₃ composite foam via combination of combustion synthesis and spark plasma sintering techniques // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V. 514. – P. 20-24.
137. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2010. – V. 46. – P. 243-266.
138. Rogachev A.S. Exothermic reaction waves in multilayer films // Russian Chemistry Review. – 2008. – V. 77. – P. 21-37.
139. Adams D.P. Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review // Thin Solid Films. – 2015. – V. 576. – P. 98-128.
140. Myagkov V.G., Bykova L.E., Zharkov S.M., Bondarenko G.V. Fofmation of NiAl shape memory alloy thin films by solid-state reaction // Solid State Phenomena. – 2008. – V. 138. – P. 377-384.
141. V.G. Miagkov, K.P. Polyakova, G.N. Bondarenko, V.V. Polyakov, Granular Fe–Al₂O₃ films prepared by self-propagating high temperature synthesis // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V. 258-259. – P. 358-360.
142. Поляков В.В., Полякова К.П., Середкин В.А., Жарков С.М. Синтез и магнитооптические свойства наногранулированных пленок Co–Ti–O // Физика твердого тела. – 2009. – Том 51. – Вып. 9. – С. 1757-1760
143. Жигалов В. С., Кононов В. П., Фролов Г. И., Яковчук В. Ю. Вакуумная технология получения тонких магнитных пленок: учебное пособие // ВКрасноярск: Препринт. – 1987. –102 с.

144. Haynes, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition // CRC Press: Boca Raton, FL. – 2015. – 2677 p.
145. Chase, M. W. Thermochemical Tables, Forth Edition / // Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 9. – 1998. – 1951 p.
146. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении // Москва: Металлургия. – 1973. – 583 с.
147. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии // Москва: Мир. – 1966. – 471 с.
148. Хирш П., Хови А., Николсон Р., и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов // Москва: Мир. – 1968. – 574 с.
149. Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия металлов // Москва: Наука. – 1983. – 320 с.
150. Амелинкс С. Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении // Москва: Металлургия. – 1984. – 502 с.
151. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия // Москва: Техносфера. – 2006. – 249 с.
152. Фульц Б., Хау Дж. М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов // Москва: Техносфера. – 2011. – 904 с.
153. Williams D.B., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science // Berlin: Springer. – 2009. – 760 p.
154. Digital Micrograph: 1.83.841, [Электронный ресурс] : Gatan Inc., 2009.
155. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA, 2014 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
156. Jeanne A. Sample Preparation Handbook for TEM. Techniques // Berlin: Springer. – 2010. – 338 p.

157. Orloff J. Fundamental limits to imaging resolution for focused ion beams // *Journal of Vacuum Science and Technology B.* – 1996. – Vol. 14. – No. 6. – P. 3759-3767
158. Reyntjens S., Puers R. A review of focused ion beam applications in microsystem technology // *Journal of Micromech and Microengineering.* – Vol. 11 – No. 4. – P. 287-300
159. Orloff J., Utlaut M., Swanson L. High Resolution Focused Ion Beams: FIB and Its Applications // Berlin: Springer. – 2003. 303 p.
160. Giannuzzi L.A., Stevie F.A. Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice // Berlin: Springer. – 2005. – 357 p.
161. Koch J., Grun K., Ruff M., et. al. Creation of nanoelectronic devices by focussed ion beam implantation. Industrial Electronics Society // *IECON '99 Proceedings. The 25th Annual Conference of the IEEE.* 1999. Vol. 1. – P. 35-39
162. Volkert C.A., Minor A.M. Focused Ion Beam: Microscopy and Micromachining // *MRS Bulletin.* 2007. Vol. 32. – P. 389-399
163. Khizroev S., Litvinov D. Focused-ion-beam-based rapid prototyping of nanoscale magnetic devices // *Nanotechnology.* – 2004. – Vol. 15. – No. 3. – P. 7-15.
164. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений // Институт физики микроструктур РАН. Нижний Новгород. – 2004. – 114 с.
165. Кузнецова, Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ: Методические указания // Иркутск: ИГУ. – 2005. — 28 с.
166. Брандон, Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля // М.: Техносфера. – 2004. – 384 с
167. Мацынин А. А. Фазовые, структурные и магнитные превращения в пленочных системах Fe/Mn и Mn/Ge при вакуумном отжиге: диссертация ... кандидата физико-математических наук: 01.04.07; [Место защиты:

Красноярск. «Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН»] — Красноярск, 2014. — 110 с.

168. Быкова, Л.Е. Твердофазный синтез в двухслойных тонких металлических пленках, вызванный мартенситными превращениями в продуктах реакции: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07; [Место защиты: Красноярск. «Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН»] – Красноярск, 2005. – 23 с.

169. Neugebauer C.A., Webb M.B. Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films // *Journal of Applied Physics*. – 1962. – V. 33. – P. 74-82.

170. Mott N.F., Conduction in Non-crystalline Materials III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands // *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. – 1969. – V. 19. – Iss. 160. – P. 835-852

171. Fendle J.H. (ed.) Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications // NY: Wiley-VCH. – 1998. – 488 p.

172. Zhang D., Xiang Q. Electrophoretic fabrication of an Al-Co₃O₄ reactive nanocomposite coating and its application in a microignitor // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – V. 55. – P. 8243-8247.

173. Xu D., Yang Y., Cheng H., et. al. Integration of nano-Al with Co₃O₄ nanorods to realize high-exothermic core-shell nanoenergetic materials on a silicon substrate // *Combustion and Flame*.

174. Colgan E.G. A review of thin-film aluminide formation // *Materials Science Reports*

175. Pretorius R., Theron C.C., Vantomme A., Mayer J.W. Compound phase formation in thin film structures // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 1999. – V. 24. – P. 1-62.

176. Bean C. P., Livingston J. D. Superparamagnetism // *Journal of Applied Physics*. – 1959. – Vol. 30. – No. 4. – P. 120S-129S.

177. 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. – V. 240. – P. 599-642
178. Skomski R. *Nanomagnetics* // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2003. – Vol. 15. – P. R841–R896.
179. Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Будко И. И. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления (обзор) // *Известия Волгоградского государственного технического университета.* – 2014 – Т. 12. – № 7 – С. 5-44
180. Sugime H., Esconjauregui S., Yang J., et. al. Low temperature growth of ultra-high mass density carbon nanotube forests on conductive supports // *Applied Physics Letters.* – 2013 – V. 103 –Iss. 7. – P. 073116.
181. N. Akulov. Zur Theorie der Hysteresisverluste // *Zeitschrift für Physik.* – 1933 – V. 81 –Iss. 11-12. – P. 790-794.
182. Iskhakov R. S., Komogortsev S. V. Magnetic microstructure of amorphous, nanocrystalline, and nanophase ferromagnets // *The Physics of Metals and Metallography.* – 2011 – V. 112 –Iss. 7. – P. 666-681.
183. Berghout C.W. The uniaxial magnetic anisotropy of the F.C.C. cobalt precipitate in copper // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1963 – V. 24 –Iss. 4. – P. 507-516.
184. Lord D.G., Goddard J. Magnetic Anisotropy in F.C.C. Single Crystal Cobalt—Nickel Electrodeposited Films. II. Thickness Dependence of the Magnetocrystalline and Uniaxial Anisotropy Constants from (110) Deposits // *Physica Status Solidi.* – 1970 – V. 37 –Iss. 2. – P. 665-672.
185. Lachowicz H.K., Sienkiewicz A., Gierłowski P., Ślawska-Waniewska A. Temperature dependence of ferromagnetic resonance in granular Cu–Co alloy // *Journal of Applied Physics.* – 2000 – V. 88 –P. 368-370.
186. Hillenkamp M., Oyarzún S., Troc N., et. al. Size effects of the magnetic anisotropy of fcc cobalt nanoparticles embedded in copper // *The European Physical Journal D.* – 2017 – V. 71 –P. 330 (1-5).

187. Dubrovskiy A.A., Balaev D.A., Shaykhutdinov K.A., et. al. Size effects in the magnetic properties of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles // Journal of Applied Physics. – 2015 – V. 118 –P. 213901.
188. Balaev D.A., Poperechny I.S., Krasikov A.A., et. al. Dynamic magnetization of ϵ -Fe₂O₃ in pulse field: Evidence of surface effect // Journal of Applied Physics. – 2015 – V. 117 –P. 063908.
189. Ignatchenko V.A., Edelman I.S., Petrov D.A. et. al. Magnetostatic fields in planar assemblies of magnetic nanoparticles // Physical Review B. – 2010 – V. 81 –P. 054419.
190. Denisova E.A., Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., et al. Magnetic anisotropy in multilayer nanogranular films (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₅₀(SiO₂)₅₀/α-Si:H // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017 – V. 440 –P. 221-224.
191. Komogortsev S. V, Denisova E.A., Iskhakov R.S., et al. Multilayer nanogranular films (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₅₀(SiO₂)₅₀/α-Si:H and (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₅₀(SiO₂)₅₀/SiO₂: Magnetic properties// Journal of Applied Physics. – 2013 – V. 113 –P. 17C105.