03,13

Влияние кислорода и паров воды на структурные превращения в наногранулированных композитах (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x (LiNbO₃)_{100-x}

© А.В. Ситников^{1,2}, И.В. Бабкина¹, Ю.Е. Калинин¹, А.Е. Никонов¹, М.Н. Копытин^{1,¶}, А.Р. Шакуров¹, Д.С. Погребной¹, В.В. Рыльков²

 ¹ Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
 ² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия
 [¶] E-mail: michaelkopitin@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 мая 2021 г. В окончательной редакции 17 июля 2021 г. Принята к публикации 19 июля 2021 г.

> Исследовано влияние кислорода и паров воды в распылительной камере в процессе осаждения тонкопленочных нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ на их электрические свойства. Установлено существенное увеличение удельного электрического сопротивления нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ с увеличением парциального давления реактивных газов: кислорода и паров воды. Обнаружено увеличение температуры рекристаллизации синтезированных в атмосфере аргона композитов с ростом концентрации металлической фазы. Температура рекристаллизации нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, полученных в смешанной атмосфере аргона с реактивными газами (кислорода или паров воды) уменьшается вследствие увеличения степени окисления гетерогенной структуры.

> Ключевые слова: нанокомпозиты металл-диэлектрик, электрическое сопротивление, термическая устойчивость, фазовый состав, кислород, пары воды.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51585.129

1. Введение

Многокомпонентные гетерогенные системы с аморфной структурой обладают уникальным сочетанием физических свойств, которые сложно получить в кристаллических соединениях [1-3]. Такие материалы могут применяться в устройствах для хранения информации [4], прозрачной электроники [5-6], разного рода датчиках [7,8] и других областях [9]. В частности, наногранулированный композит $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ является перспективным материалом для применения в качестве функциональной среды при разработке мемристивных элементов для создания многоуровневой памяти и других устройств, в которых используется эффект обратимого резистивного переключения (РП) из одного состояния (высокоомного) в другое (низкоомное) и обратно [10-12]. Оптимизация функциональных характеристик мемристоров на основе нанокомпозитов связана с возможностью целенаправленного изменения тонкой структуры гетерогенной системы и получения материала с наперед заданными свойствами. В предыдущих работах было установлено, что ключевую роль в процессе резистивного переключения в такого рода системах играют кислородные вакансии в диэлектрической фазе [13,14]. Другим немаловажным фактором, ответственным за устойчивость и многоуровневый характер РП является концентрация внедренных (диспергированных) атомов металлической фазы в диэлектрической матрице [11,12,15–18]. Данные факторы чувствительны к технологии получения гетерогенных структур, в частности к присутствию в распылительной камере активных газов (кислорода и паров воды). Поэтому выявление их влияния на структуру и электрические свойства композита является важной задачей получения функциональных сред с заданными свойствами.

Поскольку аморфное состояние является термодинамически неустойчивым и при нагреве может переходить в кристаллическое состояние, то существенным фактором является термическая устойчивость электрических свойств функционального слоя мемристивного элемента, которая во многом зависит от элементного состава и технологических параметров получения гетерогенной системы. Физические свойства наногранулированных композитов и их термическая стабильность зависят от условий их синтеза и наличия в распылительной камере активных газов [19]. Такими газами в распылительной камере могут быть атомы кислорода и пары воды. Последние могут существенно влиять на характер РП мемристоров [20]. С учетом вышесказанного, целью данной работы было установление закономерностей влияния атомов кислорода и паров воды на стабильность структуры и фазовый состав нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при различных термических воздействиях.

2. Методика эксперимента

Тонкие пленки нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ были получены методом распыления ионно-лучевого [19,21]. Распыляемая мишень состояла из металлического основания сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ размером 270 × 80 × 15 mm, на поверхности которого неравномерно по длине мишени были закреплены 16 пластин монокристаллического соединения LiNbO₃ pазмером $80 \times 10 \times 2$ mm. Осаждение нанокомпозита осуществлялось одновременно на пять подложек размером $60 \times 48 \text{ mm}$ (или четыре в зависимости от ориентации подложек), которые располагались на держателе соосно относительно мишени на расстоянии 200 mm от нее в виде полоски длиной 240 mm. Такая компоновка составной мишени и подложек позволяла в одном технологическом цикле получать образцы с различным соотношением диэлектрической и металлической фазы в диапазоне $x \approx 10-40$ at.% вдоль всей длины полоски. В качестве подложек использовался ситалл для электрических измерений и окисленный кремний для рентгеновских исследований. Толщина нанокомпозитных пленок составляла $\sim 0.4\,\mu{
m m}$. Были изготовлены три вида образцов: без добавления активных газов, с добавлением кислорода 1.8% и паров воды 3.2% по отношению к аргону.

Температурные зависимости электрического сопротивления измеряли в вакууме при давлении остаточных газов не хуже 10^{-5} Тогг и скорости нагрева 5°C/min в диапазоне температур $20-600^{\circ}$ C. Отжиг образцов проводился в вакууме не хуже 10^{-5} Тогг при фиксированной температуре в течение 30 min.

Структуру полученных пленок исследовали методами дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D2 Phaser ($\lambda_{CuK_{a1}} = 1.54$ Å) с использованием программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 и базы данных ICDD PDF Release 2012.

3. Результаты исследований

3.1. Электрические свойства

Влияние атомов кислорода и паров воды на концентрационную зависимость электрического сопротивления нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ представлено на рис. 1. Для композитов, полученных в атмосфере Ar, удельное электрическое сопротивление уменьшается от $\rho \approx 60 \,\Omega \cdot \mathrm{cm}$ при $x = 11 \,\mathrm{at.\%}$ металлической фазы до $\rho \approx 0.01 \,\Omega \cdot \mathrm{cm}$ при $x = 40 \,\mathrm{at.\%}$. Введение атомов кислорода или паров воды приводит к увеличению удельного электрического сопротивления нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ во всем исследованном диапазоне концентраций (кривые 2 и 3 соответственно). При этом влияние атомов кислорода на величину удельного электрического сопротивления более значительно, чем паров H₂O, что связано с увеличением степени окисления диэлектрической матрицы и частичного окисления металлической фазы.



Рис. 1. Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере Ar (кривая *1*), при добавлении 1.8% кислорода (кривая *2*) и при добавлении 3.2% паров воды (кривая *3*).

Температурные зависимости электрического сопротивления R(T)для нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{x}(LiNbO_{3})_{100-x}$ при увеличении температуры от 20 до 600°C и затем ее уменьшении представлены на рис. 2. При синтезе в атмосфере Ar изменение электрического сопротивления композитов зависит от концентрации металлической фазы (рис. 2, а): при малой концентрации металлической фазы (ниже порога протекания) электрическое сопротивление после рекристаллизации возрастает (кривые 1-3), а при больших концентрациях металлической фазы — уменьшается (кривая 4). В композите (Co₄₀Be₄₀B₂₀)_{36 5}(LiNbO₃)_{63 5} наблюдается область резкого уменьшения значения сопротивления при ~ 500°С (кривая 4). Кроме того, в данном образце наблюдается положительное значение температурного коэффициента сопротивления после охлаждения, характерное для металлических пленок. Такой вид зависимости позволяет заключить, что исследуемый состав находится за порогом протекания. В случае нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, синтезированных в атмосфере аргона как при добавлении 1.8% кислорода, так и 3.2% паров воды, наблюдается рост сопротивления для всех составов после рекристаллизации аморфной структуры (рис. 2, b и 2, c соответственно).

Характерной особенностью образцов, полученных в атмосфере активных газов, является наблюдение максимума на зависимости R(T), который наиболее ярко проявляется во всем исследованном диапазоне концентраций для нанокомпозитов, выращенных в парах воды (рис. 2, *c*). В синтезированном при добавлении кислорода композите (Co₄₀Be₄₀B₂₀)_{22.7}(LiNbO₃)_{73.3} при ~ 380°C выражен слабо по причине высокого значения электрического сопротивления данной пленки. Общей закономерностью проявления данной особенности в



Рис. 2. Температурные зависимости электрического сопротивления композитов R(T) (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x (LiNbO₃)_{100-x}, полученных в атмосфере Ar (*a*) при добавлении 1.8% кислорода (*b*) и при добавлении 3.2% паров воды (*c*).

зависимости R(T) является увеличение температуры наблюдения максимума при увеличении концентрации металлической фазы композита.

Отметим также, что для всех образцов, синтезированных в атмосфере активных газов, характерно увеличение электрического сопротивления после термической обработки в области температур $500-600^{\circ}$ С. При охлаждении исследуемые пленки, кроме случая отмеченного выше, имеют отрицательное значение температурного коэффициента электрического сопротивления, характерное для полупроводников или "грязных" металлов (например, для аморфных пленок Co₄₀Be₄₀B₂₀; см. рис. 6 из [22]).

3.2. Рентгенографические исследования

Для исследования изменения фазового состава пленок в процессе рекристаллизации образцы нанокомпозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x (LiNbO₃)_{100-x} были подвергнуты серии термообработок при температурах от 300°С до 600°C через 50°C в течение 30°min в вакуумной камере при давлении остаточных газов не хуже 10^{-5} Torr. Характерные зависимости интенсивности рентгеновского отражения I(2 Θ) для пленок нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, осажденных в атмосфере Ar, приведены на рис. 3. Видно, что в исходном состоянии и до температуры отжига 400°С пленки имеют рентгеноаморфную структуру. После отжига при температурах от 450-550°С происходит процесс рекристаллизации, что проявляется в появлении максимумов на зависимости $I(2\Theta)$. После термической обработки при $T = 600^{\circ}$ С в течение 30° min кристаллическая фаза существенно изменяется с образованием новых химических соединений. Следует отметить, что образование новых соединений в исследуемом температурном диапазоне наблюдалось только у композитов, полученных в атмосфере чистого Ar с



Рис. 3. Дифрактограммы пленки нанокомпозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{22.7}(LiNbO_3)_{77.3}$, полученной в атмосфере Ar, в исходном состоянии и после отжига в вакууме при различных температурах в течение 30 min.



Рис. 4. Дифрактограммы пленки нанокомпозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{22.7}(LiNbO_3)_{77.3}$, синтезированной в атмосфере Ar, после термообработки в вакууме в течение 30 min при 550°С (*a*) и при 600°С (*b*).

концентрацией металлической фазы 17-28.5 at.% [23]. Дифрактограммы всех синтезированных образцов при переходе из рентгеноаморфного в кристаллическое состояние имели одинаковую структуру. Отличие наблюдалось лишь в относительной интенсивности выявленных максимумов. Поэтому на рис. 4, а представлена расшифровка характерной рентгенограммы для нанокомпозита (Co₄₀Be₄₀B₂₀)_{22.7}(LiNbO₃)_{77.3}, синтезированного в атмосфере Ar. Анализ полученной рентгенограммы показал, что в процессе рекристаллизации образуются две диэлектрические фазы: LiNbO3 ромбоэдрической сингонии и NbO2 тетрагональной сингонии. Металлическая фаза в процессе осаждения и последующего отжига стабилизируется в форме гранулированного сплава Со е с ОЦК структурой, как было ранее выявлено из исследований электронной микроскопии с атомарным разрешением [11,24].

Как отмечено выше, при температуре отжига $T = 600^{\circ}$ С в течение 30 min в образцах, полученных без добавления активных газов, кристаллическая фаза существенно изменяется с образованием новых химических соединений. На рис. 4, *b* приведена расшифровка такой дифрактограммы. Кроме выявленных ранее фаз на графике появляются максимумы, которые можно отнести к соединению LiNbO₂ гексагональной сингонии. Заметим, что образовавшаяся фаза имеет ярко выраженную текстуру в направлении (004) к плоскости пленки.

Обсуждение полученных результатов

Наши исследования атомной структуры нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ (x < 20 at.%) методами высокоразрешающей электронной микроскопии показа-

Реагенты	Li		Nb	
	Энтальпия образования ΔH_{f0} , kcal/mol	Энергия разрыва связи ΔH_0 , kcal/mol	Энтальпия образования ΔH_{f0} , kcal/mol	Энергия разрыва связи ΔH_0 , kcal/mol
$\begin{array}{c} O\\ O_2 \end{array}$	$15.7 \pm 3 \\ -39.8 \pm 1.5$	$\begin{array}{c} 81\pm3\\ 93\pm4 \end{array}$	$\begin{array}{c} 48\pm10\\-50.1\pm5\end{array}$	$\begin{array}{c} 183\pm10\\ 157\pm10 \end{array}$

Сравнение энтальпий образования и энергий разрыва связей Li и Nb с кислородом [21]

ли, что матрица LiNbO₃ является аморфной, а наногранулы CoFe имеют кристаллическую OULK-структуру с параметром решетки 0.285 nm и размером в плоскости пленки $\sim 2-4$ nm [11,18]. Кристалличность гранул указывает на то, что значительная часть бора при росте нанокомпозита оказывается в оксидной матрице, а его содержание в гранулах заметно меньше 20 at.%, при котором существенна аморфизация сплава CoFeB при его синтезе в виде тонких пленок. Отмеченные особенности приводят к интересной закономерности: температура рекристаллизации, определенная по максимуму температурной зависимости электросопротивления нанокомпозитов (рис. 2), полученных в атмосфере Ar, увеличивается с увеличением содержания металлической фазы (кривая 1 на рис. 5).

Образование при отжиге зародышей кристаллических оксидных фаз LiNbO₃ и NbO₂ можно объяснить некоторым дефицитом атомов Li в окисленном состоянии в аморфной изолирующей матрице. Кроме того, необходимо заметить, что относительное количество NbO₂ возрастает с увеличением x при отсутствии активных газов. Можно предположить следующий механизм возникновения дефицита Li в изолирующей матрице. Для этого рассмотрим процесс синтеза оксида при ионноплазменном распылении мишени. При бомбардировке



Рис. 5. Концентрационные зависимости положения максимумов кривых R(T), связанных с процессами рекристаллизации нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере Ar (кривая *I*), при добавлении 1.8% кислорода (кривая *2*) и при добавлении 3.2% паров воды (кривая *3*).

ионами аргона навесок из LiNbO3 с ее поверхности могут быть выбиты как отдельные элементы в атомарном состоянии (Li, Nb и O) так и в виде соединений различного молекулярного состава (LiO, NbO, LiNbO и т.п.). Вероятность образования данных продуктов распыления, определяющая их относительную концентрацию, зависит от энергии связи между атомами. Исходя из этого, атомов Li в потоке распыленного соединения LiNbO3 должно быть больше, чем Nb по причине заметно меньшей энергии разрыва связи LiO по сравнению с NbO (см. таблицу). В результате поверхностной диффузии продуктов распыления происходит не только процесс формирования наноструктурирированной гетерогенной системы $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, но и химические реакции при столкновении активных атомов и молекул. Вероятность химических реакций зависит от энтальпии образования данного соединения и энергии разрыва связи продукта реакции. С этой точки зрения окисление Nb более вероятно, чем окисление Li. Виду очень ограниченной растворимости лития в Со и Fe [25] и его низкой температуры плавления 180°С, неокисленные атомы Li могут быть термически перераспылены с поверхности подложки и образовывать металлические наногранулы как третью фазу в гетерогенной системе, или быть диспергированы в гранулы CoFe. Последнее может объяснить относительное возрастание количества NbO2 к LiNbO3 при увеличении концентрации металлической фазы композита. С увеличением концентрации активных газов происходит увеличение количества атомов лития в окисленном состоянии, которые встраиваются в диэлектрическую аморфную фазу.

Как было сказано выше, в композитах $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере Ar, после отжига при температуре 600°C в течение 30 min кристаллическая оксидная фаза заметно модифицируется из-за образования нового соединения LiNbO₂. Это может быть связано с существенной нестехиометрией диэлектрической фазы рассматриваемой системы, а также взаимодействием металлического Li с соединениями диэлектрической матрицы. При этом возможно протекание химической реакции Li + NbO₂ = LiNbO₂.

Рассмотрим теперь возможные причины проявления максимума на температурной зависимости сопротивления R(T) при температурах $T \sim T_c$, отвечающих началу процессов рекристаллизации оксида T_c (рис. 2). Рост



Рис. 6. Дифрактограммы пленки нанокомпозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{28.5}(LiNbO_3)_{71.5}$, полученной в атмосфере Ar с добавлением паров воды 3.2% в исходном состоянии и после отжига в вакууме при различных температурах в течение 30 min.

сопротивления в области температур $T \leq T_c$, предшествующих активной фазе рекристаллизации, представляется естественным связать с плохой растворимостью металлов типа Fe(Co) в оксидной матрице композитов и сильной неравновесностью возникающей гетерогенной системы, в которой процессы нуклеации гранул и последующей их коалесценции оказываются чувствительными к температуре [18,19]. В результате этих процессов при содержании металла ниже порога перколяции гранулы укрупняются, средние расстояния между ними увеличиваются, что и приводит к росту сопротивления нанокомпозита [19]. В пользу такого сценария свидетельствуют дифрактограммы образцов, подвергнутых термической обработке при температурах ниже температуры рекристаллизации диэлектрической фазы (рис. 6). Видно, что максимум интенсивности, характеризующий нанокристаллическую фазу CoFe ($2\Theta \approx 45 \text{ deg}$), начинает существенно изменяться при $T \leq T_c$, что указывает на существенный рост размеров нанокристаллов металлической фазы.

Между тем, уменьшение электрического сопротивления нанокомпозитов при $T \ge T_c$, т.е. в условиях рекристаллизации оксида, следует, по-видимому, связать с изменением его электронной структуры. Действительно, в аморфном состоянии диэлектрика его дефекты определяются оборванными связями, энергетические уровни которых простираются глубоко в запрещенную зону материала, где пиннингуют уровень Ферми, приводя к увеличению эффективного межгранульного барьера и понижению его туннельной проводимости. Между тем, в кристаллическом состоянии доминирующими дефектами оксида могут оказаться более мелкие дефекты типа вакансий кислорода [26], которые будут приводить к смещению уровня Ферми к границам зоны проводимости или валентной зоны и, соответственно, понижению межгранульного барьера и увеличению его туннельной проводимости.

С увеличением температуры рекристаллизации Т_с с ростом концентрации металлической фазы тесно связана и другая особенность, а именно — снижение температуры рекристаллизации при введении в распылительную камеру реактивных газов (рис. 5). При этом введение кислорода оказывает заметно большее влияние на температуру рекристаллизации (рис. 5, кривая 2) по сравнению с добавлением паров воды (рис. 5, кривая 3). Такое поведение Т_с объясняется тем, что добавление активных газов приводит к увеличению степени окисления изолирующей матрицы и частичному окислению металлической фазы нанокомпозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, о чем свидетельствует значительная разница удельных электрических сопротивлений исследуемых образцов (рис. 1). При введении реактивных газов общая концентрация металлической фазы уменьшается, что сопровождается снижением температуры рекристаллизации (рис. 5).

Таким образом, введение реактивных газов в распылительную камеру в процессе ионно-лучевого синтеза нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ сопровождается ростом удельного электрического сопротивления синтезированных пленок и снижением температуры рекристаллизации композитов по сравнению с пленками, полученными в атмосфере аргона.

5. Заключение

Исследовано влияние введения молекул кислорода и паров воды в распылительную камеру в процессе синтеза тонкопленочных нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ на их электрические свойства и структурные превращения при термических воздействиях от 30 до 600°С. Показано, что рекристаллизация диэлектрической фазы синтезированных композитов приводит к образованию соединений LiNbO₃ и NbO₂. В композитах $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере чистого аргона при термической обработке при $T = 600^{\circ}$ С в течение 30 min, кристаллическая фаза существенно изменяется из-за образования дополнительного соединения LiNbO₂.

Рост сопротивления нанокомпозитов R(T) при температурах, меньших температуры рекристаллизации оксида $T_c \sim 350-500$ °C, связан с увеличением размеров металлических наногранул и межгранульных зазоров за счет нуклеации в гранулы, диспергированных в матрице атомов Fe(Co), а также коалесценции гранул. Между тем, в условиях рекристаллизации диэлектрической фазы гетерогенной системы (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} рост сопротивления нанокомпозитов сменяется его довольно резким падением. Температура рекристаллизации диэлектрической фазы нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере аргона, увеличивается с ростом концентрации металлической фазы, и уменьшается с увеличением степени окисления гетерогенной структуры путем введения в распылительную камеру при синтезе пленок реактивных газов — кислорода и паров воды.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№№ 19-29-03022, 19-07-00471).

При изучении свойств нанокомпозитов использовалось оборудование ресурсного центра электрофизических методов (НИЦ "Курчатовский институт").

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Л.Е. Быкова, В.Г. Мягков, И.А. Тамбасов, О.А. Баюков, В.С. Жигалов, К.П. Полякова,Г.Н. Бондаренко, И.В. Немцев, В.В. Поляков, Г.С. Патрин, Д.А. Великанов. ФТТ 57, 2, 366 (2015).
- [2] S.A. Gridnev, L.N. Korotkov. Amorphous materials based on perovskite ferroelectrics. Perovskites and other framework structure crystalline materials: new trends and perspectives — Collaborating Academics. P. 373. (2021).
- [3] В.В. Рыльков, А.В. Емельянов, С.Н. Николаев, К.Э. Никируй, А.В. Ситников, Е.А. Фадеев, В.А. Демин, А.Б. Грановский. ЖЭТФ 158, 1 (7), 164 (2020).
- [4] D. Strukov, F. Alibart, R. Stanley Williams. Appl. Phys. A 107, 4, 509 (2012).
- [5] O.V. Zhilova, S.Yu. Pankov, A.V. Sitnikov, Yu.E. Kalinin, M.A. Kashirin, V.A. Makagonov. Mater. Res. Express 6, 8, 086330 (2019).
- [6] M.N. Volochaev, A.B. Granovsky, O.V. Zhilova, Yu.E. Kalinin, V.V. Ryl'kov, M.P. Sumets, V.A. Makagonov, S.Yu. Pankov, A.V. Sitnikov, E. Fadeev, E. Lahderanta, V.A. Foshin. Superlat. Microstruct. 140, 106449 (2020).
- [7] А.А. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов. УФН 188, 12, 1288 (2018).
- [8] K. Toshio, H. Hideo. NPG Asia Mater. 2, 1, 15 (2010).
- [9] S. Sanctis, J. Krausmann, C. Guhl, J.J. Schneider. J. Mater. Chem. C 6, 3, 464 (2018).
- [10] В.В. Рыльков, А.Б. Дровосеков, А.Н. Талденков, С.Н. Николаев, О.Г. Удалов, А.В. Емельянов, А.В. Ситников, К.Ю. Черноглазов, В.А. Демин, О.А. Новодворский, А.С. Веденеев, А.С. Бугаев. ЖЭТФ 155, *1*, 127 (2019).
- [11] В.В. Рыльков, С.Н. Николаев, В.А. Демин, А.В. Емельянов, А.В. Ситников, К.Э. Никируй, В.А. Леванов, М.Ю. Пресняков, А.Н. Талденков, А.Л. Васильев, К.Ю. Черноглазов, А.С. Веденеев, Ю.Е. Калинин, А.Б. Грановский, В.В. Тугушев, А.С. Бугаев. ЖЭТФ 153, 3, 424 (2018).
- [12] В.В. Рыльков, А.В. Емельянов, С.Н. Николаев, К.Э. Никируй, А.В. Ситников, Е.А. Фадеев, В.А. Демин, А.Б. Грановский. ЖЭТФ 158, 1 (7), 164 (2020).
- [13] Е.В. Окулич, В.И. Окулич, Д.И. Тетельбаум. Письма в ЖТФ 46, 1, 24 (2020).

- [14] С.Н. Николаев, А.В. Емельянов, Р.Г. Чумаков, В.В. Рыльков, А.В. Ситников, М.Ю. Пресняков, Е.В. Кукуева, В.А. Демин. ЖТФ 90, 2, 257 (2020).
- [15] И.В. Быков, Е.А. Ганышина, А.Б. Грановский, В.С. Гущин. ФТТ **42**, *3*, 487 (2000).
- [16] V. Rylkov, A. Sitnikov, S. Nikolaev, A. Emelyanov, K. Chernohlazov, K. Nikiruy, A. Drovosekov, M. Blinov, E. Fadeev, A. Taldenkov, V. Demin, A. Vedeneev, A. Bugaev, A. Granovsky. IEEE Magn. Lett. 10, 2509504 (2019).
- [17] А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, А.Е. Никонов, М.Н. Копытин, К.Э. Никируй, А.И. Ильясов, К.Ю. Черноглазов, С.Н. Николаев, А.Л. Васильев, А.В. Емельянов, В.А. Демин, В.В. Рыльков. Наноиндустрия **13**, *S5-3* (102), 687 (2020).
- [18] M.N. Martyshov, A.V. Emelyanov, V.A. Demin, K.E. Nikiruy, A.A. Minnekhanov, S.N. Nikolaev, A.N. Taldenkov, A.V. Ovcharov, M.Yu. Presnyakov, A.V. Sitnikov, A.L. Vasiliev, P.A. Forsh, A.B. Granovsky, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk, V.V. Rylkov. Phys. Rev. Appl. 14, *3*, 034016 (2020).
- [19] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. Бином. Лаборатория знаний, М. (2012). 352 с.
- [20] I. Valov, T. Tsuruoka. J. Phys. D 51, 41, 413001 (2018).
- [21] V.V. Rylkov, V.A. Demin, A.V. Emelyanov, A.V. Sitnikov, Yu.E. Kalinin, V.V. Tugushev, A.B. Granovsky. Novel Magnetic Nanostructures: Unique Properties and Applications / Ed. N. Domracheva, M. Caporali, E. Rentschler, Elsevier (2018). P. 427.
- [22] G.V. Swamy, P.K. Rout, M. Singh, R.K. Rakshit. J. Phys. D 48, 475002 (2015).
- [23] А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, А.Е. Никонов, М.Н. Копытин, А.Р. Шакуров, В.В. Рыльков. ЖТФ 91, 9, 1393 (2021).
- [24] V.V. Rylkov, S.N. Nikolaev, K.Yu. Chernoglazov, V.A. Demin, A.V. Sitnikov, M.Yu. Presnyakov, A.L. Vasiliev, N.S. Perov, A.S. Vedeneev, Yu.E. Kalinin, V.V. Tugushev, A.B. Granovsky. Phys. Rev. B 95, 144202 (2017).
- [25] Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др. Справочник: Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Машиностроение, М. (1997). Т. 2. 1024 с.
- [26] Т.В. Перевалов. Электронная структура вакансий кислорода в оксидах алюминия, гафния тантала и титана. Автореф. канд. дис. Новосибирск (2015). 22 с.

Редактор Т.Н. Василевская