

13,05

## Структурные и магнитные характеристики однослойных и многослойных наногранулированных пленок $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом твердофазного синтеза

© М.Н. Волочаев<sup>1,2</sup>, С.В. Комогорцев<sup>1</sup>, В.Г. Мягков<sup>1</sup>, Л.Е. Быкова<sup>1</sup>, В.С. Жигалов<sup>1</sup>,  
Н.П. Шестаков<sup>1</sup>, Д.А. Великанов<sup>1</sup>, Д.А. Смоляков<sup>1</sup>, А.В. Лукьяненко<sup>1,3</sup>,  
В.Б. Рачек<sup>3</sup>, Ю.Ю. Логинов<sup>2</sup>, И.А. Тамбасов<sup>1</sup>, А.А. Мацынин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева,  
Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

E-mail: volochaev91@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 января 2018 г.)

Представлены результаты структурных и магнитных исследований наногранулированных пленок  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , формирующихся из тонкопленочных слоистых  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$  структур в процессе вакуумного отжига. Пленки  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$  получены последовательным реактивным магнетронным распылением мишени металлического кобальта в среде, состоящей из смеси газов  $\text{Ar} + \text{O}_2$  и магнетронным распылением алюминиевой мишени в среде чистого аргона. Показано, что такой подход позволяет получать тонкие однослойные и многослойные наногранулированные пленки  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$  с хорошо контролируемым размером магнитных гранул и их распределением по толщине пленки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00069.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта: „Исследование коэффициента теплопроводности и структурных особенностей в тонких наноструктурированных оксидных пленках, перспективных для термоэлектрического применения“.

DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46132.025

### 1. Введение

Тонкие наногранулированные пленки, содержащие наночастицы ферромагнетика ( $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ), распределенные в полупроводниковой либо диэлектрической матрице на основе оксидов металлов ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , и пр.) характеризуются уникальной совокупностью магнитных и электрических свойств и перспективностью для применения в устройствах спинтроники, высокоплотной магнитной памяти [1,2], термоэлектрических преобразователях [3], сенсорах магнитного поля [4], катализе [5], медицине [6] и т.д. Особое значение приобретают также поиски недорогих и эффективных способов получения подобных структур. На сегодняшний день известны и широко применяются как физические [7–9], так и химические [5,10,11] методы получения тонкопленочных нанокомпозитов.

Ранее [12] был предложен простой и эффективный метод твердофазного синтеза магнитных наногранулированных пленок, основанный на проведении термитных реакций между тонкими слоями оксида ферромагнитного металла и металлом восстановителем. В рамках данного метода реагенты выбираются таким образом, чтобы их энтальпия образования была выше энтальпии образования продуктов реакции. Синтезированные

пленки состоят из ферромагнитных наногранул ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ), равномерно распределенные в оксидной матрице ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и обладают одновременно магнитными, полупроводниковыми (диэлектрическими) свойствами, высокой химической, термической и временной стабильностью [12–15]. Основными параметрами, определяющими свойства синтезированных пленок (при одном и том же химическом составе), являются размер, форма магнитных гранул, плотность их распределения в матрице [16]. Подход, описанный в работах [12–15] обладал определенным ограничением, связанным с тем, что оксид ферромагнитного металла ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) получали термическим окислением металлической пленки ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ) в воздушной среде. Такой способ позволяет получать лишь двухслойные тонкопленочные реагенты. Предлагаемый в настоящем исследовании метод получения пленки оксида ферромагнитного металла основан на реактивном магнетронном распылении мишени ферромагнитного металла в среде, состоящей из смеси газов  $\text{Ar} + \text{O}_2$ . Данный метод, позволяющий менять местами реагенты и изготавливать многослойные структуры, успешно опробован для синтеза наногранулированных пленок  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$  из тонкопленочных слоистых реагентов  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ , с использованием термитной реакции  $3\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Co}$  [15].

В данной работе представлены результаты структурных исследований  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$  пленок (морфология, фазовый состав, зависимость размера, формы и плотности распределения магнитных гранул кобальта от толщины исходного слоя  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), синтезированных из двухслойных структур  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$  и многослойной структуры подложка/ $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_{10}$ .

## 2. Образцы и методы

Тонкопленочные слои оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  получали методом высокочастотного реактивного распыления мишени металлического кобальта (чистота 99.99%) в атмосфере, состоящей из смеси газов  $\text{Ar}$  (70%)+ $\text{O}_2$  (30%) при остаточном давлении в камере  $2.6 \cdot 10^{-3}$  Торг. Слои  $\text{Al}$  получали низкочастотным магнетронным распылением алюминиевой (чистота 99.99%) мишени в атмосфере чистого (99.999%) аргона.

Для исследований структурных характеристик (морфология, фазовый состав, размер, форма, плотность распределения магнитных гранул кобальта) от толщины исходного слоя  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на монокристаллических подложках  $\text{NaCl}$  (001) была изготовлена серия пленок  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$  с толщинами слоев оксида кобальта 10, 15, 20, 40, 60, 80 и 100 nm, соотношение толщин слоев  $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Al} = 1 : 0.8$ . После напыления пленки отжигались в вакууме  $10^{-6}$  Торг при температуре отжига  $550^\circ\text{C}$  (при большей температуре отжига  $\text{NaCl}$  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  $10^{-6}$  Торг при температуре  $700^\circ\text{C}$  для завершения процесса синтеза [15].

Для изучения влияния последовательности чередования слоев в исходных двухслойных тонких пленках на структурные и магнитные характеристики пленок  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , на подложки  $\text{NaCl}$  (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 nm, слоя алюминия 30 nm. 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  $10^{-6}$  Торг при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение часа.

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

Структурные исследования синтезированных пленок проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi HT7700 при ускоряющем напряжении 100 kV. Поперечные срезы

изготавливали с помощью однолучевой системы фокусируемого ионного пучка (FIB, Hitachi FB2100) по методике, описанной в [17–18], согласно которой для защиты от разрушения в процессе приготовления среза образец заранее покрывают защитной пленкой аморфного германия. Рельеф поверхности исследовали на атомно-силовом микроскопе Nanolnk DPN5000. Намагниченность насыщения  $M_S$  и коэрцитивная сила  $H_C$ , а также форма петель гистерезиса в плоскости пленки и перпендикулярно к ней измерялась на вибрационном магнитометре в магнитных полях до 10 kOe при комнатной температуре.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждения

3.1. Однослойные наногранулированные  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$  пленки. На рис. 1, *a* приведено ПЭМ-изображение синтезированной пленки  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$  с толщиной исходного слоя  $\text{Co}_3\text{O}_4$  15 nm. Пленка содержит наногранулы кобальта, преимущественно круглой формы, равномерно распределенные в матрице оксида алюминия. На вставке рис. 1, *a* 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 рис. 1, *b* приведена картина дифракции электронов, полученная с области диаметром 10  $\mu\text{m}$ . Расшифровка дифракционной картины (таблица) 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  $\text{CoO}$ . На рис. 1, *c* приведено ПЭМ-изображение высокого разрешения пленки  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , на котором отчетливо видно, что частицы окружены оболочкой толщиной 2–3 nm. Поскольку контраст от оболочки темнее, чем от нанокристаллической  $\text{Al}_2\text{O}_3$  матрицы, то средний атомный вес оболочки больше чем у  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что указывает на присутствие кобальта в ее составе.

Так как дифракционная картина содержит слабые рефлексы  $\text{CoO}$ -фазы, можно заключить, что оболочка во-

Индексация дифракционной картины (рис. 1, *b*)

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

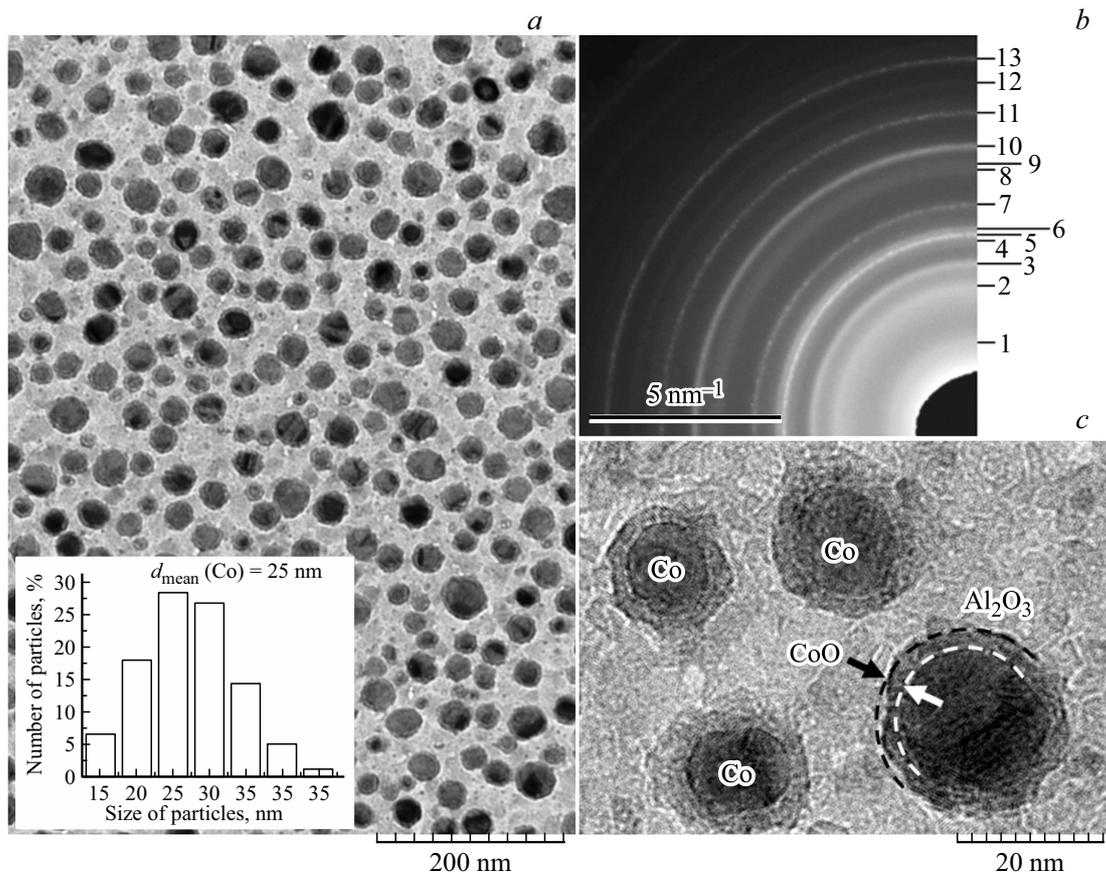


Рис. 1. ПЭМ-изображение (a), картина микродифракции (b) и ПЭМ-изображение высокого разрешения (c) Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленки.

круг частиц состоит из нанокристаллического CoO. Аналогичные результаты наблюдались в остальных пленках, отличались пленки только размером и формой зерен, толщина оболочки не превышала 4 nm.

На рис. 2 приведен график зависимости среднего размера Co-частиц от толщины исходного слоя Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

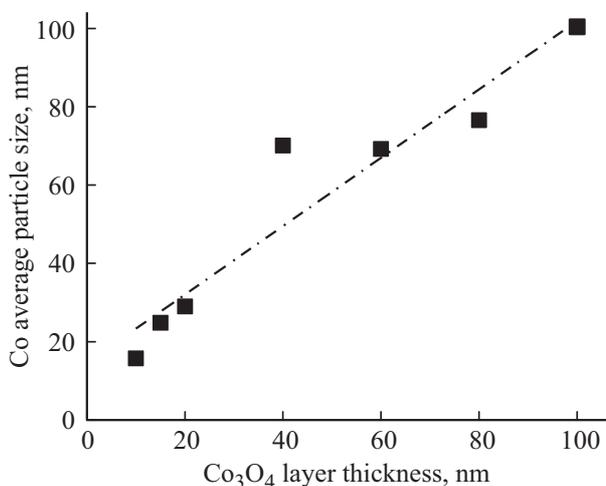
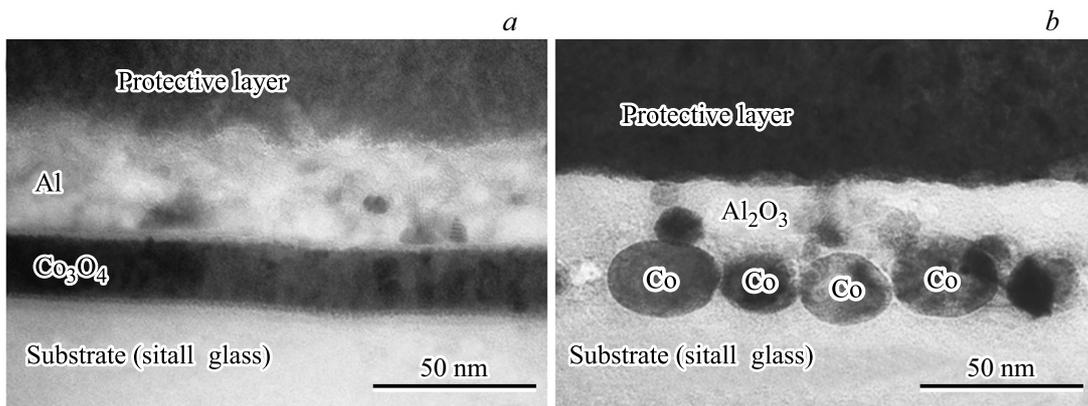


Рис. 2. График зависимости среднего размера наногранул кобальта от толщины исходного слоя Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

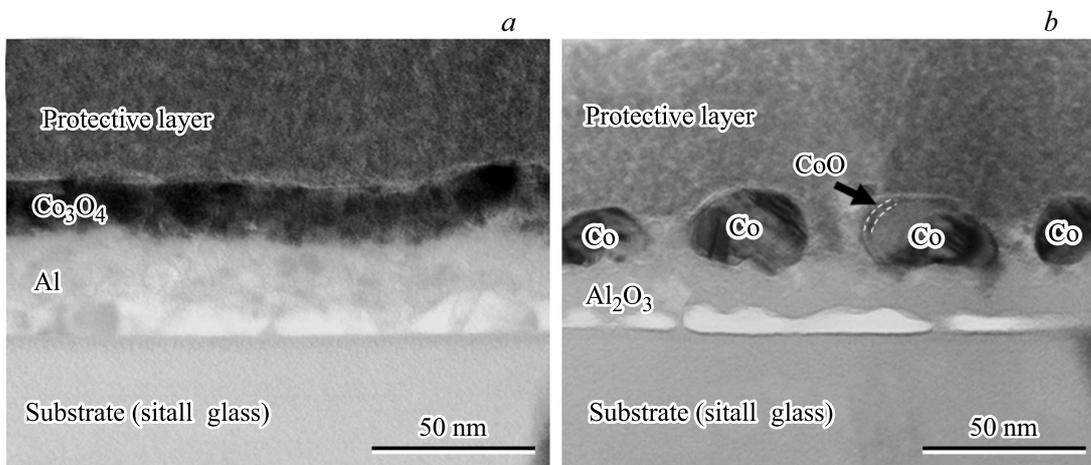
Выборка для гистограммы (вставка рис. 1, a) и графика (рис. 2) состояла не менее, чем из полутора тысяч частиц для каждого образца. Частицы, содержание которых было менее 0.5% не учитывались в расчетах. Точками обозначены экспериментальные данные, штрихпунктирная линия — аппроксимация. Полученные результаты показывают, что характер зависимости близок к линейному. Следует отметить, что при увеличении толщины исходного слоя Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, форма частиц становится более вытянутой, возрастает и дисперсность частиц, однако размеры частиц остаются в пределах одного порядка.

Отметим, что на размер и форму образующихся наногранул влияют также и другие факторы, такие как теплопроводность и структура подложки, температура и время отжига. Так, например, эксперименты по отжигу пленок, отделенных от подложек сразу после осаждения, показали резкое увеличение среднего размера и дисперсности кобальтовых наногранул, а при толщине исходного слоя оксида кобальта 80 nm и более, формируется сплошная пленка кобальта.

В предыдущей работе [15] синтезированные Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленки содержали фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Co,  $\beta$ -Co и CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, размеры частиц отличались на порядок, толщина исходного слоя кобальта составляла 20 nm (или



**Рис. 3.** ПЭМ-изображения поперечного сечения пленки  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$  в исходном состоянии (а) и синтезированной  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$  пленки (b).



**Рис. 4.** ПЭМ-изображения поперечного сечения пленки  $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$  в исходном состоянии (а) и после термитной реакции (b).

30 nm в пересчете на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). 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 [14,15].

На рис. 3, а приведено ПЭМ-изображение поперечного среза исходной пленки  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ , на котором отчетливо видны слои алюминия и оксида кобальта с четким интерфейсом без признаков перемешивания. Изображение поперечного среза этой же пленки после отжига при температуре  $700^\circ\text{C}$  показано на рис. 3, b. Отчетливо видно образование эллипсоидных наногранул кобальта, частично погруженных в подложку и окруженных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  матрицей.

Результаты ПЭМ-исследований пленок  $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$  в геометрии поперечного сечения до и после отжига представлены на рис. 4, а и рис. 4, b соответственно. В данном случае наногранулы кобальта формируются на поверхности слоя оксида алюминия.

Средний размер наногранул в обоих случаях одинаков, однако он несколько больше (порядка 40 nm) чем у пленок, полученных на  $\text{NaCl}$ -подложке (рис. 2), различий в фазовом составе пленок не наблюдается. Вокруг частиц также наблюдается более светлая оболочка толщиной порядка 2 nm, хотя и не такая ярко выраженная, как в пленках, приготовленных на  $\text{NaCl}$ -подложке. Отсутствие четкого контраста оболочки может быть связано с образованием разрушенного слоя в процессе приготовления поперечных срезов, который может достигать  $\sim 20$  nm [19].

На рис. 5 приведено АСМ-изображение поверхности пленки  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированной из  $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$  двухслойной пленки, на котором отчетливо видны частицы, равномерно распределенные по поверхности образца. Поверхностная доля частиц  $\sigma \approx 0.31 \pm 0.05$ . Возможность синтеза наногранул на поверхности позволяет расширить область потенциального применения наногранулированных пленок в качестве каталитически активных покрытий в реакциях гидрирования и восстановления [20], либо как каталитически активные центры

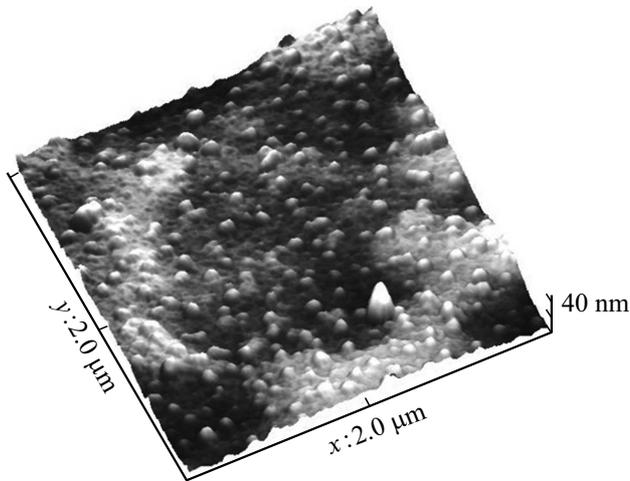


Рис. 5. АСМ-изображение синтезированной  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  пленки.

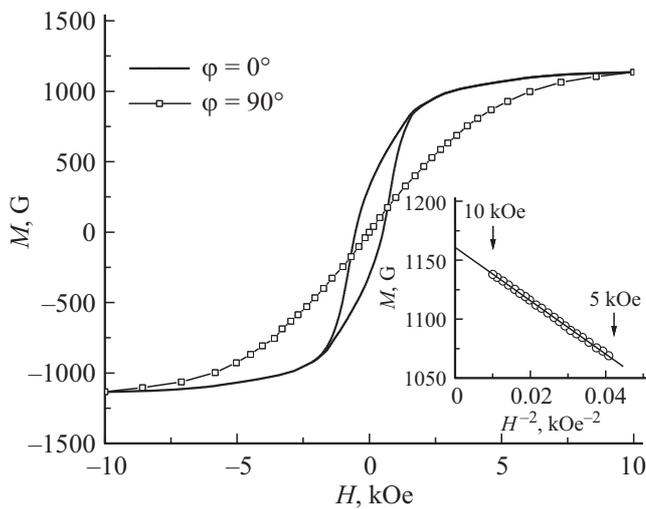


Рис. 6. Кривые намагничивания наногранулированных пленок  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ , снятые в плоскости пленки ( $\varphi = 0^\circ$ ) и перпендикулярно пленке ( $\varphi = 90^\circ$ ).

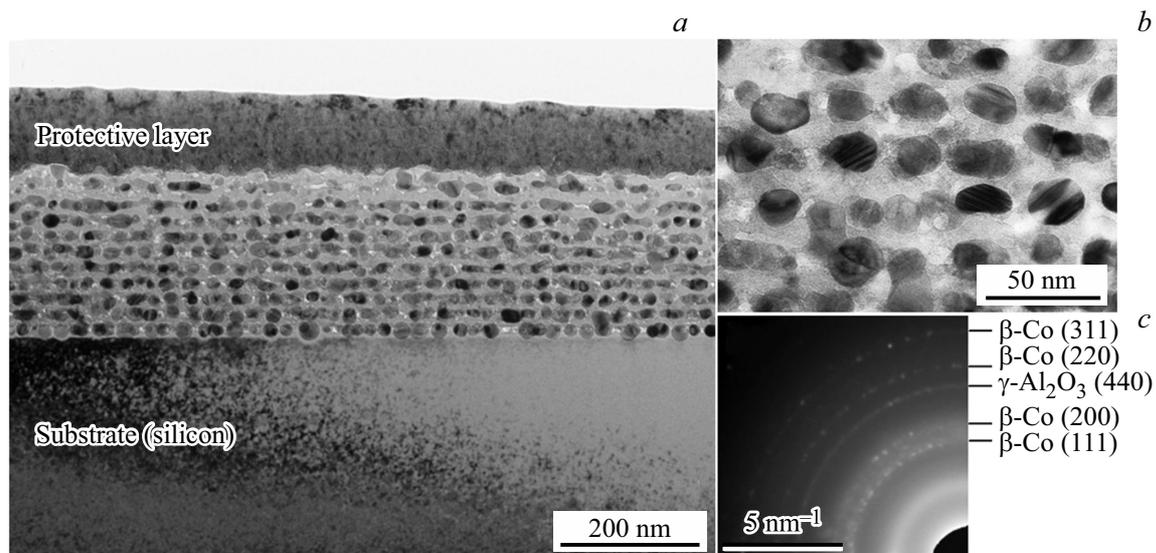
для роста массива нанотрубок [21]. Поскольку частицы прочно связаны с оксидной основой, то такие покрытия будут обладать большой температурной стабильностью и износостойкостью.

Измерение величины намагниченности насыщения (рис. 6) позволяет оценить степень восстановления чистого кобальта. Величина намагниченности, вычисленная приведением магнитного момента к полному объему кобальта в образце (в предположении, что  $\text{Co}$  представлен только в виде ГЦК-фазы), приближается к насыщению согласно закону Акулова  $M = M_S(1 - (\alpha \cdot 2K/M_S H)^2)$  (см. вставку к рис. 6), где  $K$  — константа анизотропии гранулы,  $M_S$  — намагниченность насыщения,  $\alpha$  — коэффициент, принимающий значение  $(1/15)^{1/2}$  для одноосной анизотропии и  $(2/105)^{1/2}$  для трехосной [22,23]. Величина на-

магниченности насыщения в данном случае составила  $M_S = (1160 \pm 20)$  Gs. Заниженное значение в сравнении с намагниченностью насыщения чистого ГЦК  $\text{Co}$  ( $M_{S\_fcc} = 1400$  Gs) можно интерпретировать как результат неполного восстановления кобальта, в результате чего  $M_S = M_{S\_fcc} \cdot \eta$  где  $\eta$  — 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  $\text{CoO}$ .

Полученное значение  $\eta$  хорошо согласуется с оценкой на основе анализа ПЭМ-изображений. Для гранул в форме шара, объемная доля оболочки  $\delta V = (V_0 - V)/V_0 = (R_0^3 - R_3)/R_0^3$ , 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 (рис. 4, b) 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  $\text{CoO}$  ( $6.45 \text{ g/cm}^3$ ) и металлического ГЦК кобальта ( $8.9 \text{ g/cm}^3$ ) можно вычислить долю кобальта, находящегося в оболочке  $\delta V_{\text{Co}} \approx 0.18$ . Следовательно, доля кобальта, находящегося в ядрах гранул составляет  $\eta' = 1 - \delta V_{\text{Co}} = 0.82$ , что согласуется с полученной оценкой степени восстановления  $\eta = 0.83 \pm 0.02$ . Коэффициент  $\alpha$  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  $\text{Co}$  ( $K_{fcc\_Co} \approx 1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ) [24–27]. Такая ситуация характерна для наночастиц, магнитная анизотропия которых определяется эффектами поверхности (непосредственно связанными с типом матрицы) и формой частицы [28–32]. Температура блокировки частиц, оцененная по формуле  $T_B = K \cdot V / (25k_B) \approx 1400$  K ( $K$  — константа анизотропии гранулы,  $V$  — объем гранулы,  $k_B$  — постоянная Больцмана), даже для наиболее мелких гранул ( $D = 15$  nm) 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 (рис. 6), обусловленной магнитным диполь-дипольным взаимодействием гранул. Константа этой магнитной анизотропии, оцененная из экспериментальных кривых намагничивания как разница работ по намагничиванию вдоль двух различных направлений  $K_{\perp} = \int (M(H)_{\perp} - M(H)_{\parallel}) dH$ , 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 ( $\nu$ ) и величиной намагниченности:  $K_{\perp} = -2\pi M_S^2 \cdot \nu$  [33–35], мы можем оценить  $\nu = 0.24 \pm 0.05$ . Полученное значение неплохо согласуется с данными ПЭМ (рис. 4, b) и АСМ (рис. 5) микроскопии.



**Рис. 7.** (а) ПЭМ-изображение поперечного сечения многослойной наногранулированной  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$  пленки. (б) Увеличенный фрагмент изображения (а). (с) Картина микродифракции, соответствующая (а).

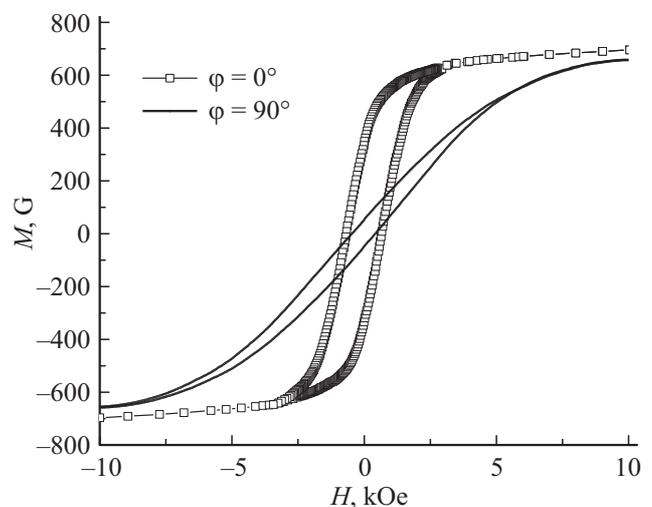
3.2. Многослойные наногранулированные  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$  пленки. На рис. 7,а представлено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения многослойной наногранулированной пленки  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученной из слоистой структуры  $\text{Si}/(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_{10}$  методом твердофазного синтеза. Синтезированная пленка состоит из десяти слоев кобальтовых наногранул, разделенных прослойкой оксида алюминия, толщина пленки  $\sim 240$  нм. На рис. 7,б приведен увеличенный фрагмент пленки, показывающий, что средний размер частиц порядка 20–25 нм, а среднее расстояние между ними 5–10 нм. 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.

Электроннограмма (рис. 7,с) содержит четкие рефлексы ГЦК-фазы кобальта и отражение (440) от  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  матрицы. Размытые гало на дифракционной картине — следствие аморфизации кремниевой подложки в процессе приготовления образца ионным пучком [19].

Величина намагниченности многослойного гранулированного образца, также как и для однослойной пленки приведенная к полному объему кобальта оказывается меньше чем в однослойном образце (рис. 8). Степень восстановления здесь составляет  $\eta = M_S/M_{S_{fcc}} = 0.50 \pm 0.05$ . Менее эффективное восстановление по сравнению с результатами, полученными для однослойных  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$  пленок, по-видимому, связано с недостаточным количеством алюминия в данном многослойном образце.

Многослойные гранулированные пленки также характеризуются магнитной анизотропией типа легкая плос-

кость, 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.



**Рис. 8.** Кривые намагничивания многослойных наногранулированных пленок  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , снятые в плоскости пленки ( $\varphi = 0^\circ$ ) и перпендикулярно пленке ( $\varphi = 90^\circ$ ).

## 4. Заключение

Наногранулированные пленки  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  синтезированы с использованием термитной реакции в тонкопленочных  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ -структурах, полученных последовательным реактивным магнетронным распылением мишени металлического кобальта в среде, состоящей из смеси газов  $\text{Ar} + \text{O}_2$  и магнетронным распылением алюминиевой мишени в среде чистого аргона.

Синтезированные пленки содержат наногранулы  $\beta$ -Co в  $\text{CoO}$ -оболочке, равномерно распределенные в  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  матрице. Установлено, что средний размер кобальтовых наногранул, формирующихся в процессе синтеза, линейно зависит от толщины исходных реагентов в диапазоне толщин 10–100 nm. Получение слоя  $\text{Co}_3\text{O}_4$  методом высокочастотного реактивного распыления позволяет синтезировать тонкие пленки  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  с наногранулами кобальта, расположенными на поверхности пленки.

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

Величина намагниченности однослойного и многослойного гранулированного образцов дает оценку степени восстановления кобальта в термитной реакции  $0.83 \pm 0.02$  и  $0.50 \pm 0.05$  соответственно. Измерение магнитной анизотропии гранулированных пленок позволяет оценить объемную долю гранул  $0.24 \pm 0.05$  для однослойных и  $0.58 \pm 0.05$  для многослойных пленок.

## Список литературы

- [1] S.-C. Chen, P.C. Kuo, A.C. Sun, C.T. Lie, W.C. Hsu. *Mater. Sci. Eng. B* **88**, 91 (2002).
- [2] L. Zhang, W.W. Zhong, S.S. Yu, S.X. Xue, Y.P. Liu, Z.G. Li, W.P. Chen. *J. Alloys Compd.* **560**, 177 (2013).
- [3] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. *Успехи физ. наук* **180**, 821 (2010).
- [4] J. Garcia-Torres, E. Valles, E. Gomez. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 3186 (2010).
- [5] X. Zhang, R. Hu, Y. Liu, J. Zhao, L. Hou, D. Yang, Z. Hao, H. Su. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 10026 (2015).
- [6] S.M.H. AL-Jawad, A.A. Taha, M.M. Salim. *Optik* **142**, 42 (2017).
- [7] J.C. Denardin, M. Knobela, X.X. Zhang, A.B. Pakhomov. *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 15 (2003).
- [8] T.N. Kohtunowicz, P. Zukowski, J. Sidorenko, V. Bayev, J.A. Fedotova, M. Opielak, A. Marczuk. *J. Magn. Magn. Mater.* **421**, 98 (2017).
- [9] Y. Gao, J. Lu, G. Han. *Phys. B* **458**, 40 (2015).
- [10] L. Benea, P. Ponthiaux, F. Wenger. *Surf. Coat. Technol.* **205**, 5379 (2011).
- [11] S.A. Singh, B. Vemparala, G. Madras. *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 2684 (2015).
- [12] V.G. Myagkov, I.A. Tambasov, O.A. Bayukov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, Y.L. Mikhlin, M.N. Volochaev, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **612**, 189 (2014).
- [13] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, O.A. Bayukov, V.S. Zhigalov, I.A. Tambasov, S.M. Zharkov, A.A. Matsynin, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **636**, 223 (2015).
- [14] V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, S.M. Zharkov, A.A. Matsynin, M.N. Volochaev, I.A. Tambasov, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **665**, 197 (2016).
- [15] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, V.S. Zhigalov, A.A. Matsynin, M.N. Volochaev, I.A. Tambasov, Yu.L. Mikhlin, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **724**, 820 (2017).
- [16] A. Granovsky, Yu. Kalinin, A. Sitnikov, O. Stognei. *Phys. Proc.* **82**, 46 (2016).
- [17] М.Н. Волочаев, Ю.Ю. Логинов, М.В. Савельева. *Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации* **14**, 287 (2015).
- [18] М.Н. Волочаев, Ю.Ю. Логинов. *Вестн. СибГАУ*, **17**, 792 (2016).
- [19] J. Mayer, L.A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael. *MRS Bull.* **32**, 400 (2007).
- [20] Ю.В. Попов, В.М. Мохов, Д.Н. Небыков, И.И. Будко. *Изв. ВолгГТУ* **12**, 5 (2014).
- [21] H. Sugime, S. Esconjauregui, J. Yang, L. D'Arsie, R.A. Oliver, S. Bhardwaj, C. Cepek, J. Robertson. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 073116 (2013).
- [22] N. Akulov. *Z. Phys.* **81**, 790 (1933).
- [23] R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev. *Phys. Met. Metallogr.* **112**, 666 (2011).
- [24] D.S. Rodbell. *J. Appl. Phys.* **29**, 311, (1958).
- [25] J.C. Anderson. *Proc. Phys. Soc.* **75**, 33 (1960).
- [26] C.W. Berghout. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 507 (1963).
- [27] D.G. Lord, J. Goddard. *Phys. Status Solidi* **37**, 665 (1970).
- [28] H.K. Lachowicz, A. Sienkiewicz, P. Gierlowski, A. Ślawska-Waniewska. *J. Appl. Phys.* **88**, 368 (2000).
- [29] M. Hillenkamp, S. Oyarzún, N. Troc, J. Ramade, A. Tamion, F. Tournus, V. Dupuis, V. Rodrigues. *Eur. Phys. J. D* **71**, 330, (2017).
- [30] С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, Ч.Н. Барнаков, Н.А. Момот, В.К. Мальцев, А.П. Козлов. *ФММ* **109**, 1 (2010).
- [31] А.А. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhtudinov, O.A. Bayukov, O.N. Pletnev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. *J. Appl. Phys.* **118**, 213901, (2015).
- [32] D.A. Balaev, I.S. Poperechny, A.A. Krasikov, K.A. Shaikhutdinov, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, A.D. Balaev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, Y.L. Raikher. *J. Appl. Phys.* **117**, 63908 (2015).
- [33] V.A. Ignatchenko, I.S. Edelman, D.A. Petrov. *Phys. Rev. B* **81**, 54419 (2010).
- [34] E.A. Denisova, S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov, L.A. Chekanova, A.D. Balaev, Y.E. Kalinin, A.V. Sitnikov. *J. Magn. Magn. Mater.* **440**, 221 (2017).
- [35] S.V. Komogortsev, E.A. Denisova, R.S. Iskhakov, A.D. Balaev, L.A. Chekanova, Y.E. Kalinin, A.V. Sitnikov. *J. Appl. Phys.* **113**, 17C105 (2013).

Редактор Т.Н. Василевская