

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК ОСТРІВЦЕВОЇ
СТРУКТУРИ**

Студент гр. ЕП-61к

А.В.Сулім

Науковий керівник,
к.ф.-м. н., ст. викладач

І.П. Бурик

Нормоконтроль,
к.т.н., ст. викладач

О.Д. Динник

Конотоп 2020

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи бакалавра є структурно-фазовий склад та магніторезистивні властивості острівцевих плівок, які можуть бути використані в сенсориці та електронному приладобудуванні.

Мета роботи полягає у вивченні особливостей структури та магніторезистивних властивостей острівцевих плівок із металевими та оксидними наночастинками та їх застосування у сучасній електроніці.

Унікальні структурні, фізико-механічні, магніторезистивні та інші властивості острівцевих плівок із органічними, металевими та оксидними наночастинками дають можливість їх застосування у електронному приладобудуванні та сенсориці.

Робота складається із вступу, трьох розділів основної частини та висновків. В першому розділі наведено огляд основних фізико-технічних характеристик та особливостей формування острівцевих плівок із металевими та оксидними матрицями. В другому розділі дається стислий аналіз методів отримання та дослідження таких матеріалів. В третьому розділі розглянуто структурно-фазовий склад та магніторезистивні властивості острівцевих плівок Fe-Mo-Fe_xO.

Робота викладена на 34 сторінках, включаючи 13 рисунків, 3 таблиці, список цитованої літератури із 43 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ПЛІВКОВИЙ СЕНСОР, ОСТРІВЦЕВА ПЛІВКА, СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СКЛАД, МАГНІТОМЕТРІЯ, МАГНІТООПІР

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 НАНОГРАНУЛЬОВАНІ ТОНКІ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ ОКСИДНИХ МАТРИЦЬ (ОГЛЯД)	5
1.1 Структура та характеристики плівок.....	5
1.2 Методи отримання плівкових структур.....	10
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	17
2.1 Методика отримання острівцевих плівок	17
2.2. Методи дослідження структурно-фазового складу.....	19
2.3. Методика дослідження магніторезистивних властивостей.....	20
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБОВОРЕННЯ	24
3.1.Структурно-фазовий склад плівок $Fe_{65}Mo_{35}-Fe_xO$	24
3.2 Магніторезистивні властивості плівок $Fe_{65}Mo_{35}-Fe_xO$	29
ВИСНОВКИ	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	31
ДОДАТОК А	35

ВСТУП

В епоху розвитку інформаційних технологій і глобальної мініатюризації елементів електроніки, велику увагу приділяють дослідженню фізико-магнітних явищ (кінетичні та магнітооптичні властивості, магнітна анізотропія, процеси перемагнічування) у магнітно-неоднорідних низькорозмірних плівкових матеріалах та масивних кристалах [1-4]. Постійно проводяться дослідження синтетично створених нанорозмірних структур, які можуть виявити надзвичайні властивості, з-поміж таких вивчаються структури із спін-залежним розсіюванням електронів – це такі острівцеві плівки, що повинні складатися з окремих немагнітних та магнітних компонент, або спеціальних гранульованих сплавів. Головними властивостями таких матеріалів з спін-залежним розсіюванням електронів являється ефект магнітоопору (МО) та, як частинний випадок, гігантський магнетоопір (ГМО) – ефект полягає у відносно великій зміні опору внаслідок дії зовнішнього магнітного поля. В таких плівках вищеописані ефекти утворюються завдяки феромагнітній (ФМ) та антиферомагнітній (АФМ) взаємодії між магнітними компонентами через немагнітні прошарки. Такі явища знаходять своє застосування в нано- і мікроелектроніці, спінтроніці і т.д. На їх основі розроблені та успішно використовуються різноманітні пристрої, які основані на цих ефектах: голівки зчитування / запису на жорстких магнітних і магнітно-оптичних дисках, зміни магнітного або поля датчики руху, енергонезалежний магнітний запам'ятовуючий пристрій з довільною вибіркою, тощо.

РОЗДІЛ 1

НАНОГРАНУЛЬОВАНІ ТОНКІ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ МЕТАЛЕВИХ ТА ОКСИДНИХ МАТРИЦЬ (ОГЛЯД)

1.1 Структура та характеристики плівок

Широкий інтерес до НТП (наногранульованої тонкої плівки) на основі металевих та ін. матриць, що виник в кінці 80-х років ХХ століття, після відкриття ефекту гігантського магнітоопору (ГМО) П. Грюнбергом і А. Фертом в 1988 році на надрешітках (001)Fe/(001)Cr. Є і більш ранні роботи по дослідженню гранульованих плівок на основі металевих матриць. Наприклад С.Л. Chien та ін. [4] показали, що в Fe_xCu_{1-x} (де x приймає значення від 0 до 1,0 з кроком 0,05) тонких плівках утворюються метастабільні тверді розчини по всьому діапазону концентрацій, що не характерно для такої системи в масивному стані.

Спочатку гранульовані матеріали, що містять металеві гранули в оксидній матриці, також відомі як металокераміки, використовувалися в якості електричних резисторів через їх високі питомі опорів і низькі температурні коефіцієнти питомого опору. Перші результати в області отримання та дослідження наногранульованих тонких плівок в оксидній матриці були зроблені ще в 60-х роках ХХ століття. Наприклад, В. Abeles та ін. [5] отримали НТП Al-Al₂O₃ методом термічного випаровування алюмінію в атмосфері кисню, при тиску порядку 10⁻⁴ Torr, з метою підвищення температури критичного переходу провідник-надпровідник. При цьому розмір гранул становив близько 40 Å. Надалі, з появою і розвитком технології іонного і магнетронного розпилення тонких плівок, були отримані і досліджені плівки різних складів. Перша оглядова робота по виготовленню і дослідженню НТП, написана В. Abeles і ін. [6] датується 1975 р., в якій гранульовані металеві плівки (товщиною 50-200000 Å) були отримані з розпиленням металів (Ni, Pt, Au) і ізоляторів (SiO₂, Al₂O₃), де об'ємна доля металу x змінювалася від $x = 1$ до $x = 0,05$. Авторами запропонована класифікація плівок по об'ємній частці металевих гранул x , яка визначає фізичні властивості плівок.

Існують три різних структурних режиму в гранульованих металах: Авторами запропоновано класифікацію плівок по об'ємній частці металевих гранул x , яка визначає фізичні властивості плівок. Існують три різних структурних режиму в гранульованих металах: Авторами запропонована класифікація плівок по об'ємній частці металевих гранул x , яка визначає фізичні властивості плівок. Існують три різних структурних режиму в гранульованих металах:

1. Металевий режим: коли об'ємна частка металу x велика, металеві зерна контактують і утворюють металевий континуум з діелектричними включеннями. В металевому режимі зберігаються явища, залежні від перенесення електронів. Наприклад, гранульований Ni-SiO_2 демонструє об'ємний ферромагнетизм при $0,7 < x < 1$ [7,8]. Однак властивості, що залежать від електронного вільного пробігу, сильно змінюються через сильний розсіювання електронів від діелектричні включення і кордони зерен. Наприклад, електропровідність зменшується на порядок від її кристалічного значення, а температурний коефіцієнт питомого опору (ТКО), хоча і позитивний, набагато менше, ніж в чистих металах [6].

2. Діелектричний режим: структура гранульованих плівок в цьому режимі є інверсією металевого режиму в тому сенсі, що невеликі ізольовані металеві частинки диспергують в діелектричному континуумі.

3. Перехідний режим: це режим, в якому відбувається структурна інверсія між металевим і діелектричним режимами. У перехідному режимі діелектричні включення стають взаємопов'язаними для формування лабіринтовою структури, яка з подальшим зменшенням x поступово розпадається на окремі металеві частинки, дисперговані в діелектричному континуумі. Електропровідність в цьому режимі обумовлена перколяції по металевій лабіринтовою структурі і туннелюванням електронів між ізольованими металевими частинками. ТКС змінює знак (стає негативним) при композиції і температурі, де внесок в електропровідність, обумовлений термічно активованим туннелюванням, стає порівняним з внеском, пов'язаним з перколяції [6].

Основний напрямок робіт В. Abeles і ін. В 60-70-х роках пов'язане з пошуком високотемпературних надпровідників, і саме в цьому ключі проходили дослідження

гранульованих плівок, описаних в роботі [6]. Однак магнітні НТП також стали активно досліджуватися в цей же час. J.I. Gittleman і ін. [8] вперше досліджували електричні і магнітні властивості плівок Ni-SiO₂. Було показано, що плівки мають магнітоопором близько 1% при кімнатній температурі і величиною магнітного поля 270 Ое, найкращими показниками володіють плівки з об'ємною часткою SiO₂ близько 50%. В роботі [9] вперше зафіксовано явище суперпарамагнетизм в гранульованих плівках Ni-SiO₂ і Ni-Al₂O₃.

У 80-ті роки активно стали вивчати магнітні НТП із залізними і кобальтовими гранулами. У статті S. Sarzilai і ін. [10] були досліджені магнітні і транспортні характеристики плівок Co-SiO₂ в діапазоні об'ємної концентрації наногранул кобальту від 20 до 80%. Встановлено, що плівки мають негативне магнітоопір на рівні 2,2% при кімнатній температурі і прикладеному полі 1 кОе для об'ємної частки гранул кобальту 41% [10]. Температура блокування лінійно залежить от об'ємної частки гранул в діапазоні від 20 до 50%.

З появою нових магнітних матеріалів, а також методів їх виготовлення, отримані і досліджені НТП різних складів. Матрицями найчастіше служать SiO₂ [11-14] і Al₂O₃ [15-18]. Хоча в останні кілька років інтерес до плівок на основі SiO₂ матриці помітно ослаб. Рідше використовуються TiO₂ [19,20], ZrO₂ [21,22], а також напівпровідникові оксиди, такі як ZnO [23,24] і In₂O₃ [25,26]. Як матеріал для магнітних гранул використовується [6-37] залізо, кобальт, нікель, їх тверді розчини, наприклад FeCo, FeNi, а також потрійні з'єднання, такі як FeCoV, FeCoZr та ін.

На рис.1.1 наведені ПЕМ (просвічуючий електронний мікроскоп) зображення плівок Co-ZrO₂ при $x = 0,25$ (рис.1.1а) і $x = 0,35$ (рис. 1.1б). Дослідження магнітних характеристик плівок Co-ZrO₂ від концентрації кобальту, представлені в роботах [32,33], показують, що криві охолодження в нульовому полі демонструють характерні особливості вузького розподілу часток. Положення піку на кривих переміщається від 5 До при $x = 0,15$ до 36 К при $x = 0,42$ [32,33], при цьому при $x \leq 0,27$ температура Кюри-Вейса близька до нуля, що свідчить про незначні взаємодії між частинками, при $x > 0,3$ має позитивний знак, що свідчить про домінуючий антиферомагнітний характер міжчасткових взаємодій. Також плівки мають

негативний магнітоопором тунельного типу (TMP). Максимальний ефект TMP спостерігався для плівок з $x = 0,37$ на рівні 6% при кімнатній температурі і полях 50 кЕ [33]. В роботі [34] показано, що відпал приводить до зміни як структурних, так і електричних властивостей плівок. На рис. 1.1 наведені результати in-situ ПЕМ досліджень плівок при відпалі в колоні мікроскопа.

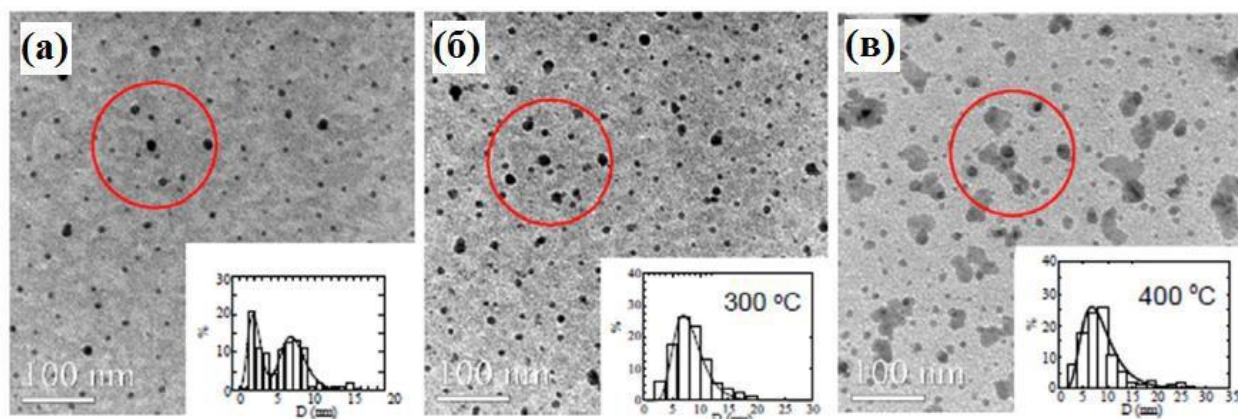


Рис. 1.1. In-situ ПЕМ дослідження плівок Co-ZrO_2 при відпалі в колоні мікроскопа: вихідний зразок (а), отжиг $300\text{ }^\circ\text{C}$ (б), отжиг $400\text{ }^\circ\text{C}$ (в) [34]

Об'ємна частка кобальту становила 29%. Гістограми розподілу (вставки на рис 1.1) показують, що сталася сегрегація нових дрібних частинок і зростання існуючих раніше. Ці мікроструктурні зміни мають вирішальне значення для електричних властивостей плівок на змінному струмі: дисперсійна область провідності зміщується на більш високі частоти, а її нахил зменшується з ростом температури відпалу майже до повного зникнення. ПЕМ дослідження показали, що відпал викликає поява невеликих прилеглих частинок, які занадто малі, щоб забезпечити ємкостною провідність між ними, але досить близькі один до одного для забезпечення тунельних каналів при термічно активованих носіїв заряду.

З точки зору практичних застосувань, завдяки своїм магнітним характеристикам Co-Zr-O гранульовані плівки використовувалися при створенні високочастотних DC-DC перетворювачів, розрахованих на великі струми і низькі напруги як прошарку для зменшення вихрових струмів [32].

Середній розмір частинок близько 2-3 нм, відстань між частинками 3-4 нм. Дифракційний аналіз зразків показав наявність як ГЦУ, так і ГЦК кобальту, а також оксиду кобальту CoO . У більш пізній роботі М. Ohnuma і ін. [37] показали, що в залежності від складу зразків спостерігалось три типи гранульованих мікроструктур: 1) гранульована структура з металевими частинками в оксидній матриці; 2) гранульована структура з оксидними включеннями в металевій матриці; 3) їх суміш. Мікроструктура плівок схематично представлена на рис. 1.2.

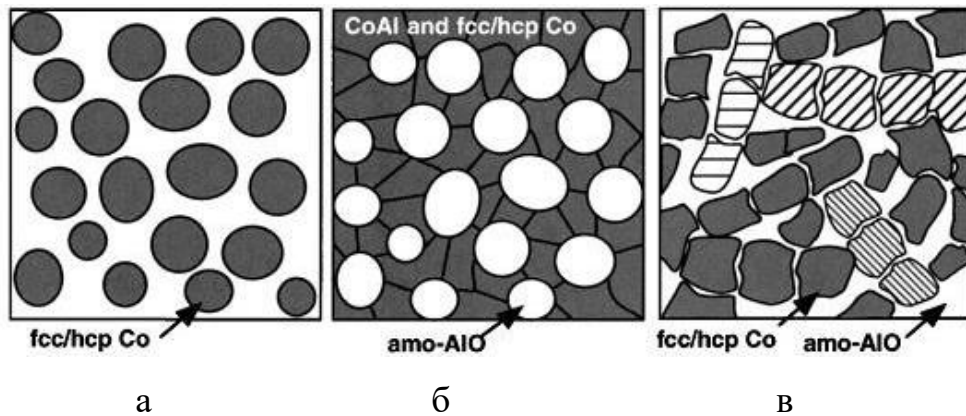


Рис. 1.2. Схематичне зображення мікроструктурних особливостей плівок Co-Al-O з різними властивостями [37]

Для першого типу плівок (рис.1.2а) характерно суперпарамагнітна поведінку, ефект тунельного магнітоопору, що досягає 9% для плівок складу $\text{Co}_{46}\text{Al}_{17}\text{O}_{37}$, питомий опір таких плівок близько $10^5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Другий тип плівок (рис. 1.2б) характеризується малим питомим опором порядку $10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, феромагнітними властивостями при кімнатній температурі з коерцитивної силою близько 50.

Цікавим також є отримання і дослідження гранульованих плівок для пристроїв високощільного магнітного запису. Матеріали в пристроях магнітного запису повинні володіти магнітожорстких характеристиками. Одним з таких кандидатів є структура $\text{L}_{10}\text{-FePt}$. Незважаючи на те, що більшість робіт присвячено плівкам FePt в вуглецевої матриці [27,28], оскільки при такому складі виходять найкращі результати по монодисперсній, розміром FePt наногранул і магнітними властивостями (рис. 1.3) є також роботи по гранульованим плівкам FePt-SiO_2 [29] і

FePt-TiO₂ [30]. На рис.1.3 наведені ПЕМ зображення FePt-C з об'ємною часткою вуглецю 29% і криві намагнічування в площині плівки (червона лінія) і перпендикулярно площині плівки (чорна лінія).

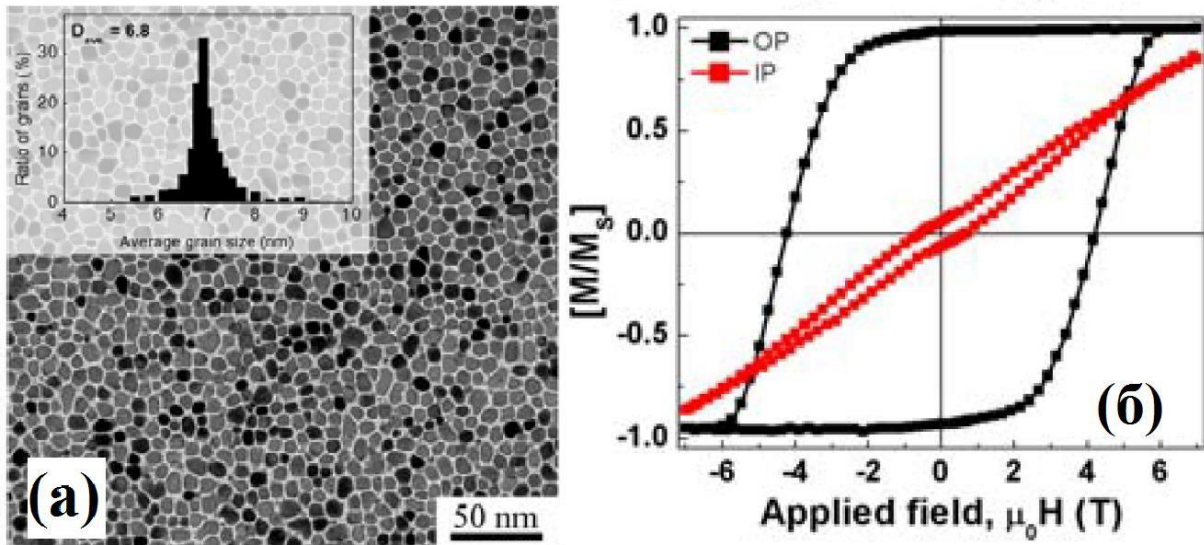


Рис. 1.3. ПЕМ зображення (а) і крива намагнічування (б) наногранульованої плівки FePt-C [31]

Середній розмір наногранул становить всього 6,8 нм, при цьому розкид за розмірами не перевищує 4 нм (вставка на рис. 1.3а). Криві намагнічування показують, то плівка володіє коерцитивною силою близько 4 Тл (40 кЕ) має яскраво виражену перпендикулярну анізотропію, з легкої віссю намагнічення, перпендикулярну площині плівки (рис. 1.3б). При цьому відношення залишкової намагніченості до намагніченості насичення близько до одиниці, що є хорошим показником для застосування таких структур в пристроях магнітної записи. Щільність запису для такої плівки може скласти близько Тбит / см² [31].

1.2. Методи отримання плівкових структур

Розроблено багато методик отримання НТП, які умовно можна розділити на хімічні і фізичні. Під хімічними методами отримання маються на увазі такі методи, в яких хоча б на одній зі стадій виготовлення відбуваються хімічні реакції з

утворенням нових речовин. До хімічних методів отримання тонкоплівкових композитів насамперед відноситься золь-гель метод, який широко використовується для отримання нанокompозитів різних складів. Менш відомі методи це спреї-піроліз, мікроемульсійний метод, електроосадження, тощо. Найпоширенішими фізичними методами отримання НТП є іонно-променеве розпилення і магнетронне осадження. Менш популярними є термічне випаровування, іонна імплантація, реактивне розпилення, а також метод лазерної абляції (імпульсно-лазерне осадження). Як приклад розглянемо деякі найбільш популярні методи отримання НТП.

Метод спільного випаровування полягає в одночасному випаровуванні металу і оксиду іншого металу. Оскільки більшість оксидів термостійкі, то резистивний спосіб випаровування для таких матеріалів не підходить, тому використовуються електронно-променеві випарники. За даними електронної мікроскопії, наведеними в роботі [37], отримані таким способом плівки представляли собою металокерамічний композит, що складається з частинок нанометрових розмірів різної, переважно витягнутої форми, випадковим чином вбудованих в оксидну матрицю. Одним з істотних переваг даного методу є використання більш високого вакууму (тиск залишкових газів - 10^{-6} - 10^{-11} Torr).

Однак термічне випаровування має і недоліки, до яких відносяться недостатнє зчеплення плівок з підкладкою, складність адекватного перенесення складу багатокомпонентних матеріалів в плівку і труднощі при випаровуванні діелектриків, а також неоднорідність металевих частинок за формою, розміром, їх агрегація в процесі осадження. Зазначені недоліки не сприяли значному поширенню даної методики для отримання наногранульованих плівкових середовищ.

Іонна імплантація. Метод введення атомів домішок в поверхневий шар пластини або епітаксимальної плівки шляхом бомбардування його поверхні пучком іонів з високою енергією (10-2000 кеВ), який отримав широкий розвиток з 70-х років ХХ століття і застосовується в основному для легування напівпровідників, а також в металургії (азотування поверхні). Основна перевага даного методу - можливість впровадження будь-якого елемента періодичної системи практично в

будь-яку матрицю з концентрацією, що значно перевищує термодинамічний поріг розчинності впроваджуваної домішки. Перевищення порога розчинності обумовлює формування нанорозмірних частинок імпантується домішки в тонкому приповерхневому шарі підкладки [38]. На рис. 1.4 наведено ПЕМ зображення поперечних зрізів таких структур. Наногранули розподілені хаотично, йдеться не про малі за розміром, також на знімках під шаром наногранул можна помітити більш контрастний подслої, найімовірніше складається з субнанометрових частинок імпантованого металу. При цьому дані структури мають погану термостабільність, отжиг призводить до сильної агломерації наногранул. Також до недоліків методу можна додати високотехнологічність обладнання для іонної імпантації.

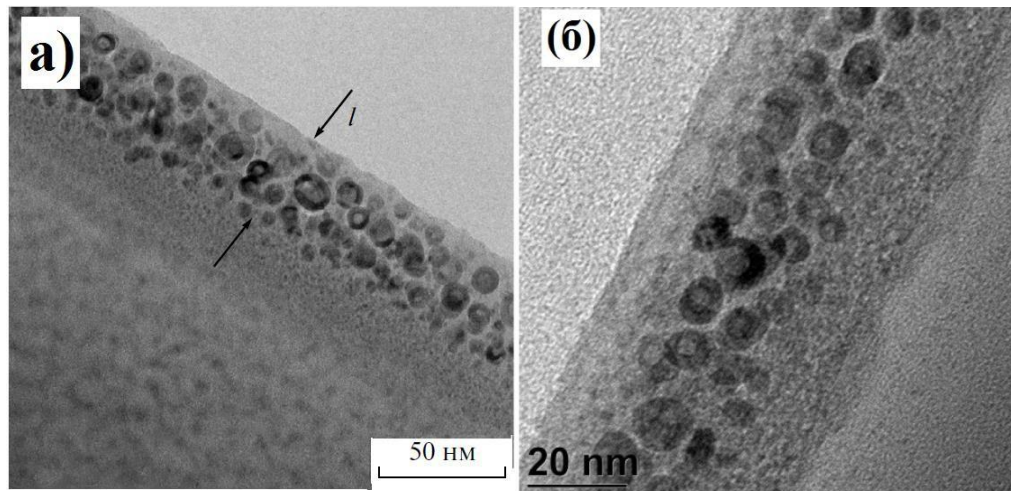


Рис. 1.4. ПЕМ зображення поперечних зрізів наногранулірованих структур, отриманих імпантацією іонів Ni^+ (А) і Co^+ (Б) в підкладку SiO_2 [38]

Магнетронне розпилення. Це цілий клас методів, які отримали широке застосування для створення тонкоплівкових покриттів в силу простоти використання, відносно невисокій вартості, а також можливості розпилення практично будь-яких кристалічних речовин.

Попередником магнетронного розпилення є іонне розпилення матеріалу мішені, яке відбувається в тліючому розряді інертного газу (як правило, аргону) (тиск 10^{-2} - 10^{-4} Torr). Під дією високої електричної напруги позитивні іони аргону прискорюються в бік складається з розпорошується матеріалу мішені, яка має

негативний електричний потенціал. Бомбардуючи мішень, іони Ar вибивають атоми матеріалу, які осідають на підкладку.

Для всіх вище перерахованих методів магнетронного розпилення характерно безладне розподіл наногранул в матриці і їх малий розмір. Але, мабуть ще одним серйозним недоліком є погана термічна стабільність плівок. На рис. 1.5 наведені результати ПЕМ досліджень плівок $(\text{FeCo})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$, в початковому стані і після відпалу при температурі 300°C [39]. На вставках приведені відповідні картини мікродифракції.

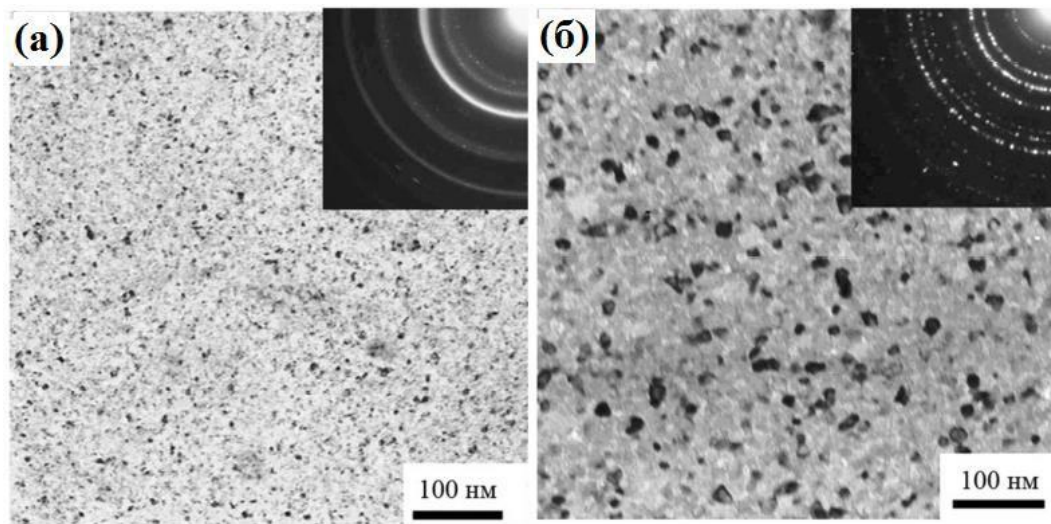


Рис. 1.5. ПЕМ зображення плівок $(\text{FeCo})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$ у конденсованому стані і після відпалу при температурі 300°C [39].

Аналіз зображень (рис 1.5) показує, що відпал призводить до укрупнення та агломерації наногранул, а також до кристалізації матриці, що в свою чергу призводить до зменшення магнітосопротивлення і збільшення електроопору і намагніченості насичення [39].

Послідовне напилення. Застосування роздільних джерел не обмежується тільки одночасним розпиленням. Використовується також послідовне осадження різних матеріалів на підкладку, що забезпечує формування багат шарових наногранулірованих плівок. Оскільки при дуже малих товщинах (менше 1 нм) матеріал має островкову структуру. В основному острівкові шари створюються з

магнітних 3d-металів, які чергуються з більш товстими шарами діелектрика, осадження якого відбувається рівномірно по всій поверхні. В результаті острівці-гранули з магнітного матеріалу виявляються оточеними немагнітної матрицею. Отримувані шаруваті плівки мають підвищену однорідністю і певною впорядкованістю в розташуванні гранул.

Регулювання структурних параметрів даних структур можливо в досить широких межах за рахунок варіювання співвідношення номінальних і абсолютних значень товщини, напильються магнітних і немагнітних шарів.

Метод імпульсного лазерного осадження полягає в опроміненні складовою мішені метал-діелектрик наносекундними лазерними імпульсами, при якому відбувається випаровування матеріалу мішені. У роботі [40] використовувалися наступні параметри лазера: довжина хвилі 248 нм, час імпульсу 34 нс, щільність енергії 2 або 3 Дж/см². Як і в разі магнетронного розпилення, варіюючи склад мішені можна регулювати зміст металевої фази в плівці.

Золь-гель метод. Історично «золь-гель» метод, отримав свою назву від процесів отримання матеріалів з молекулярних прекурсорів - алкоксиди металів Me (OR) n шляхом їх гідролізу і конденсації через стадії освіти золю і гелю, в кінцевому підсумку призводять до утворення матеріалу, що містить виключно зв'язку метал - кисень - метал. Сучасне, і більш загальне, розуміння золь-гель методу розглядає його як процес утворення твердої фази, що протікає через стадії освіти золю і гелю, незалежно від складу і природи вихідних реагентів.

Отримання плівок золь-гель методом засновано на видаленні розчинника з тонкого шару розчину, нанесеного на підкладку. Для отримання плівок застосовують виключно стабільні золі, що складаються з наночастинок необхідного речовини або проміжного продукту (наприклад, гідроксиду при отриманні плівки оксиду). Найчастіше плівки наносять на підкладку центрифугуванням або витягуванням. Центрифугування застосовують для нанесення тонких плівок на відносно плоскі підкладки. Крапля золю наноситься на підкладку, підкладка розкручується до високої швидкості, при якій золь розтікається по поверхні підкладки. З тонкого шару розчинник випаровується, залишаючи на підкладці

тонкий шар матеріалу. Суть методу отримання плівок витягуванням полягає в зануренні підкладки для плівки і наступним її витягуванні з контрольованою швидкістю.

На рис. 1.6 показані стадії отримання магнітної остівкової плівки [41]. Отримані плівки складаються з трьох шарів на скляній підкладці. Перший шар являє собою шар SiO_2 , який був отриманий шляхом занурення з розчину тетраетілортосіліката і подальшого прожарювання при 400°C на повітрі. Другий шар був отриманий шляхом осадження на поверхню колоїдного розчину маггеміта. Зразок залишали для сушки на повітрі протягом трьох днів з подальшим нанесенням третього шару методом погрузного покриття розчину тетраетілортосіліката. Плівки сушили і потім прокалювали протягом 10 min в проточній атмосфері Ar при 500°C .

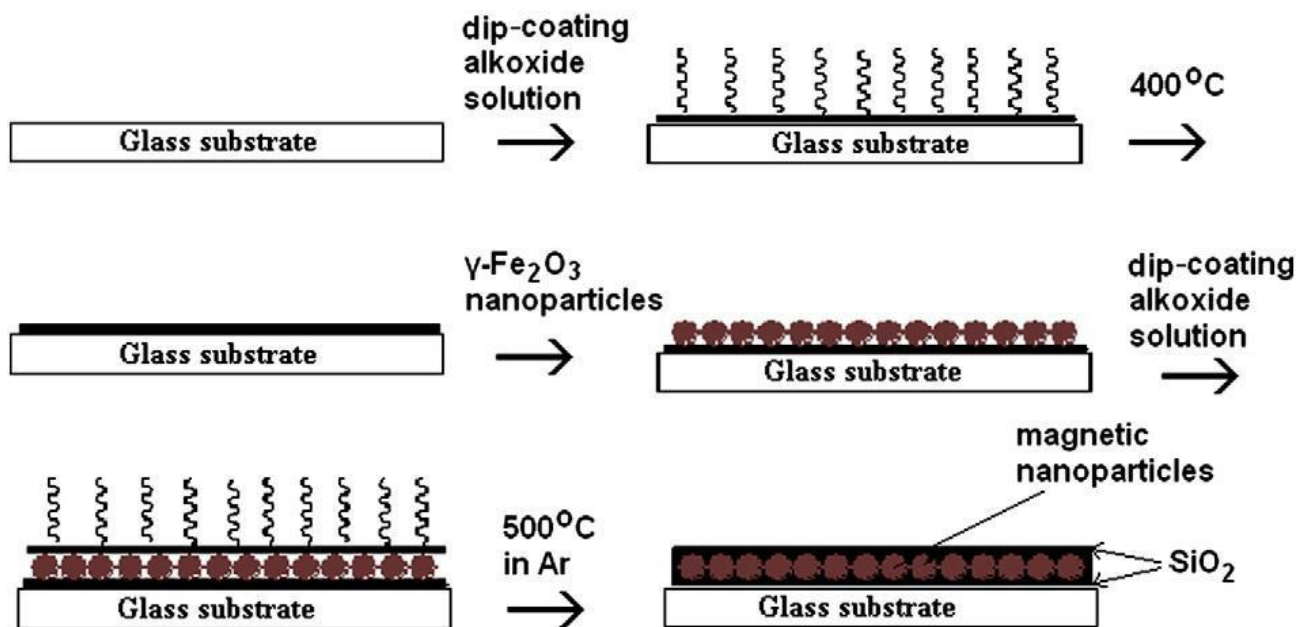


Рис. 1.6. Схема отримання тонкої наногранульованої плівки $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ [41]

Золь-гель метод дозволяє осаджувати плівки на поверхню складної форми, якщо на ній немає гострих кутів. З точки зору технології метод дозволяє створювати покриття від надтонких до покриттів товщиною в десятки мкм. Склад плівки можна змінювати, вводячи в розчин необхідні добавки, або просочуючи пористу плівку розчином з необхідною добавкою.

Золь-гель метод нанесення плівок володіє також істотними недоліками. Перш за все це трудомісткість процесу. Застосування цього методу у виробництві вимагає ретельної розробки технології на стадії проведення досліджень. Застосування цього методу багато в чому залежить від того, чи вдається отримати стабільний золь, що містить наночастки заданого і відтвореного розміру. Крім того, алкоксиди багатьох металів досить дороги і не виробляються в промислових масштабах.

Метод електролітичного осадження полягає у виділенні (осадженні) якої-небудь речовини (зазвичай металу) з електроліту на електроді при пропусканні струму через електроліт. Перевага методу - можливість отримання гранульованих плівок, компоненти яких утворюють стабільні тверді розчини, а також можливість рівномірного осадження плівки на основу абсолютно будь-якої форми. Однак осадження плівки можливо тільки на електропровідну підкладку. До недоліків також можна віднести погану термічну стабільність плівок.

Метод планарної металотермії заснований на використанні металотермічних реакцій (відновлення металів з їхніх сполук іншими металами, хімічно значно активнішими, ніж відновлювані, при підвищених температурах), спочатку застосовувався в промисловості при виробництві деяких металів, зварювальних роботах, тощо. Основна перевага методу - хороша термічна, хімічна і тимчасова стабільність плівок. Оскільки метало термічні реакції проходять при високих температурах (вище кімнатної), отримані плівки знаходяться в більш рівноважному стані.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Методика отримання острівцевих плівок

Острівцеві плівки Fe-Mo-Fe_xO були сформовані при термообробці плівкових сплавів Fe-Mo, які отримані методом сумісної термовакuumної конденсації при електронно-променевому (Mo) та резистивному (Fe) випаруванню в робочому об'ємі (рис.2.1a) вакуумної установки ВУП-5М. Тиск залишкового газу у вакуумній камері був постійним $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} Па. Робоча камера виготовлена із нержавіючої сталі X18H10T, що разом з гумовими ущільнювачами забезпечує вакуумну герметизацію.

Метод одночасного випарування полягає в одночасному осадженні на підкладку матеріалів з двох джерел. Хороше перемішування матеріалів здійснюється завдяки тому, що два атомно-молекулярних потоку від джерел перетинаються ще до того, як вони потраплять на підкладку. В рамках даного способу відносна зміна швидкостей розпилення вихідних матеріалів дозволяє варіювати склад плівок.

Технологічні параметри: середня швидкість конденсації ($\dot{\omega}$), температура підкладки ($T_{\text{п}}$) та температура відпалювання ($T_{\text{в}}$). Варіювання швидкості осадження дозволяло змінювати концентрацію (c) компонентів плівкових сплавів, $\dot{\omega}(\text{Fe}) = 1,0$ нм/с та $\dot{\omega}(\text{Mo}) = 0,3-0,4$ нм/с. У той час температури підкладки ($T_{\text{п}} = 300$ К) та відпалювання ($T_{\text{в}} = 750$ К) були постійними та визначали формування мікроструктури плівок. Дані про електричний опір плівок та температуру відпалювання знімалися за допомогою цифрових мультиметрів типу UT70D та UT70B. Постійно контролювалися електричний опір плівок (точність $\pm 0,05\%$) та температура підкладки (точність ± 1 К). Експериментальні дані з мультиметрів через інтерфейс RS232 (RS485) передавалися на комп'ютер.

Для технічного забезпечення цього методу використовувалися промисловий кварцевий резонатор типу РГ-08 з частотою 10 МГц, генератор електричних коливань та частотомір ЧЗ-54. Цей метод дає достовірні результати в інтервалі

температур 250-310 К, у випадку коли маса осадженої плівки не перевищує 1% від маси пластини резонатора.

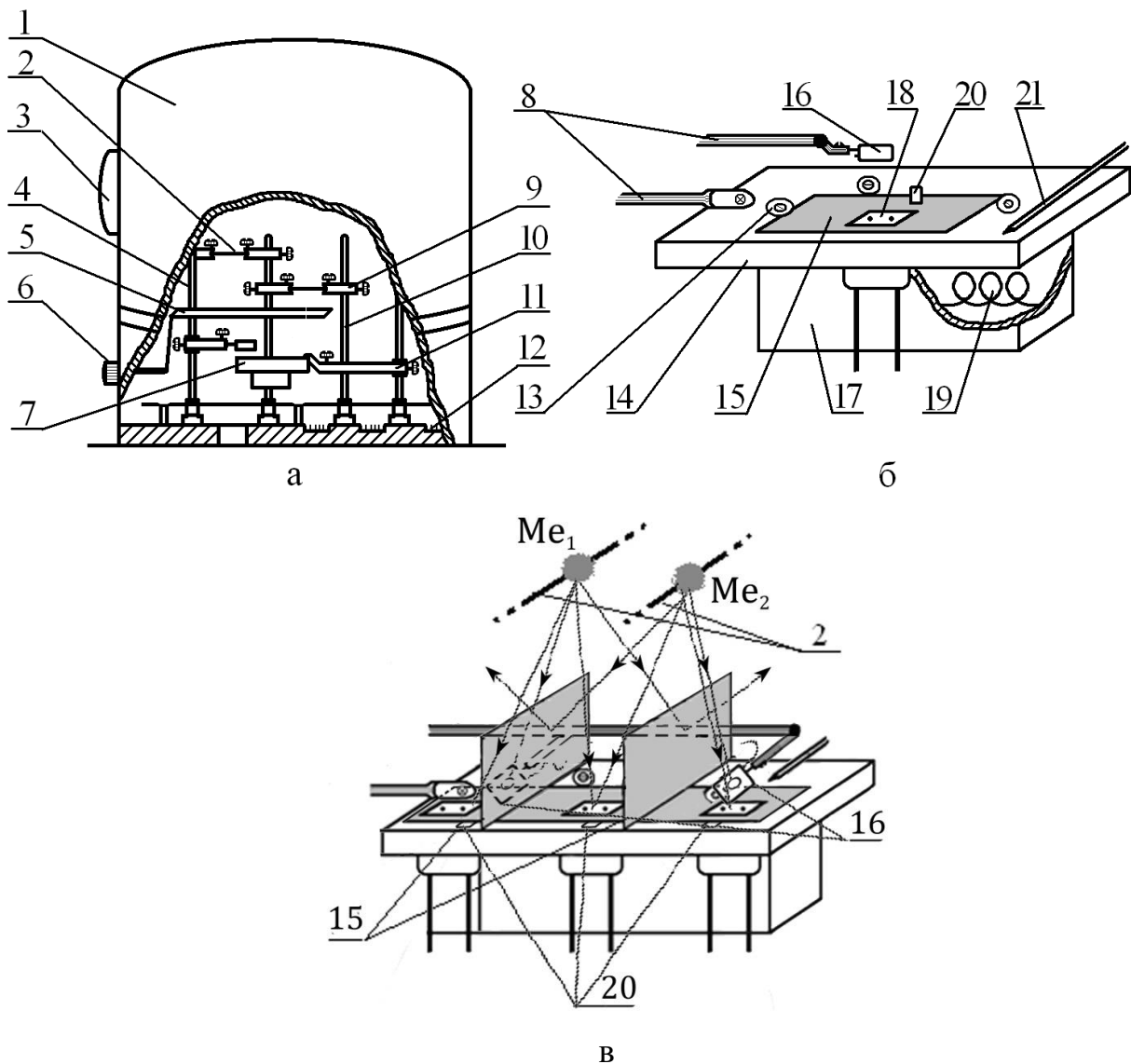


Рис.2.1. Схема робочої камери ВУП-5М (а), пристрій для термовідпалювання плівок у вакуумі (б) та розміщення випарників, підкладок та датчиків товщини для сумісної конденсації (в): 1 – корпус робочої камери; 2 – терморезистивні випаровувачі; 3 – спостережувальне віконце; 4, 10 – стійки; 5 – захисна маска; 6 – обертова ручка маски; 7 – столик для відпалювання зразків; 8, 9, 11 – тримачі; 12 – роз’єм; 13 – підкладкотримач; 14 – мідний столик; 15 – маска; 16 – п’єзорезонатор для контролю товщини плівки; 17 – піч для відпалювання; 18 – підкладка з молібденовими електродами; 19 – вольфрамова спіраль; 20 – підкладки для досліджень структури плівок; 21 – термопара

Термічну обробку плівок в інтервалі температур 300 – 850 К проводили за допомогою пристрою, вигляд якого приведений на рис. 2.1б. При $T_e < 750$ К як підкладки використовували відполіровані скляні пластини з вплавленими молібденовими електродами. На основі даних про геометричні розміри та електричний опір зразка розраховувався його питомий опір. Відстань між контактами приймали за довжину плівкового зразка, а ширина визначалася маскою.

Схему розташування випарників, предметного столика та датчиків товщини (кварцові резонатори) при сумісній конденсації двох металів приведено на рис. 2.1в. Для випарування металів використовувалися терморезистивні випаровувачі. Вони представляли собою дві вольфрамові дротини діаметром близько 0,8 мм, між якими закріплювалась наважка.

2.2. Методи дослідження структурно-фазового складу

Фазовий склад та структура плівок досліджувались електроннографічними та електронно-мікроскопічними методами за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125К. Квадратичні формули для кристалітів кубічної та гексагональної сингонії мають такий вигляд

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2}, \quad a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + kh}{a_{hkl}^2} + \frac{l^2}{c_{hkl}^2}, \quad a_{hk0} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{hk0} \sqrt{h^2 + kh + k^2}, \quad c_{00l} = l d_{00l}, \quad (2.2)$$

В співвідношеннях (2.1) та (2.2) використані наступні позначення: d_{hkl} – міжплощинна відстань; h, k, l – індекси Міллера; a_{hkl} і c_{hkl} – параметри ґраток в межах відповідних сингоній.

Середній розмір кристалітів (L_c) визначався за електронно-мікроскопічними знімками, шляхом побудови гістограм (залежність концентрації кристалітів від їх

розміру $N=f(L)$).

Середній розмір зерна у площині плівки визначається співвідношенням:

$$L_c = \left(\frac{\sum_{i=1}^n N_i L_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \right), \quad (2.3)$$

де N_i - кількість кристалітів у i -тому гістограмному інтервалі;

L_i - середнє значення розміру кристаліту в гістограмному інтервалі.

ІЧ-спектри (інфрачервоні) поглинання з Фур'є перетворенням від сконденсованих та відпалених при 750 К плівок Fe-Mo-Fe_xO на ситалових підкладках були отримані за допомогою спектрометра Agilent Cary 630. Прилад працював в режимі повного відбиття Diamand ATR Appliance. Принцип дії якого наступний. При взаємодії ІЧ-випромінювання з речовиною відбувається його поглинання на частотах, що збігаються з власними частотами коливань кристалічної решітки або з коливальними і обертальними частотами молекул. В результаті інтенсивність ІЧ-випромінювання на цих частотах падає – утворюються смуги поглинання. ІЧ-спектри можуть бути отримані або в результаті безпосереднього поглинання речовиною інфрачервоного випромінювання. Також при поглинанні видимого та ультрафіолетового випромінювання частина поглиненої енергії витрачається на збудження молекул, а інша частина реємується речовиною. Діапазон частот поглинання від 4000 до 400 см⁻¹.

2.3. Методика дослідження магніторезистивних властивостей

Установка для дослідження магніторезистивних характеристик представляє собою автоматизовану систему з двох електромагнітів на рухомій платформі (рис.2.2), яка витримує чіткий дискретний крок зміни магнітного поля. Програмне забезпечення виконано на мові програмування LabView, що дає змогу керувати експериментом за допомогою комп'ютера. При обертанні крокового двигуна регулюється опір змінного резистора і відповідно сила струму в котушках. Сила

струму фіксується за допомогою ампер-вольтметра С 4311. Використання програмного середовища LabView дозволяє будувати графічні залежності в реальному часі. Максимальне значення сили струму складає 1,5 А при напрузі живлення 12 В.

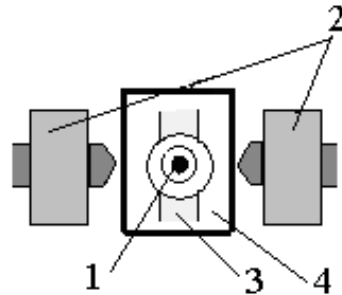
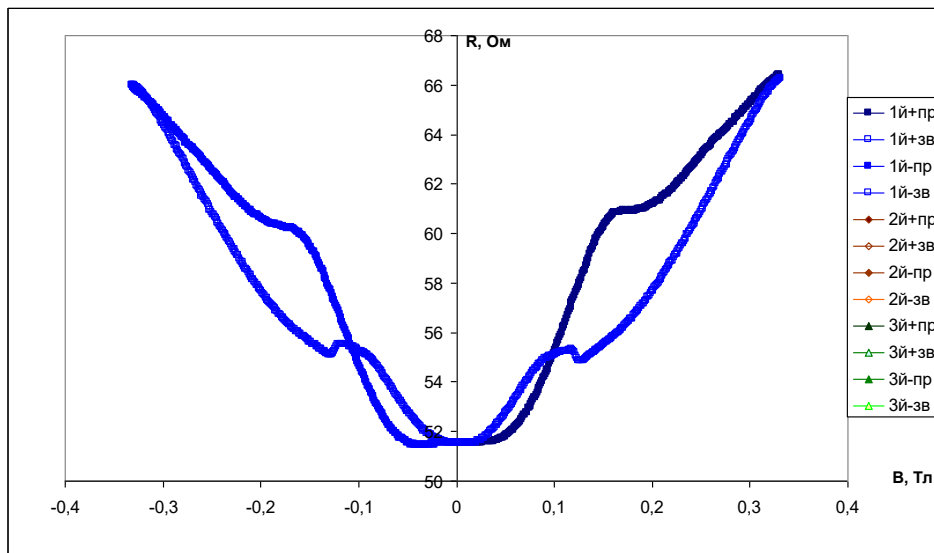


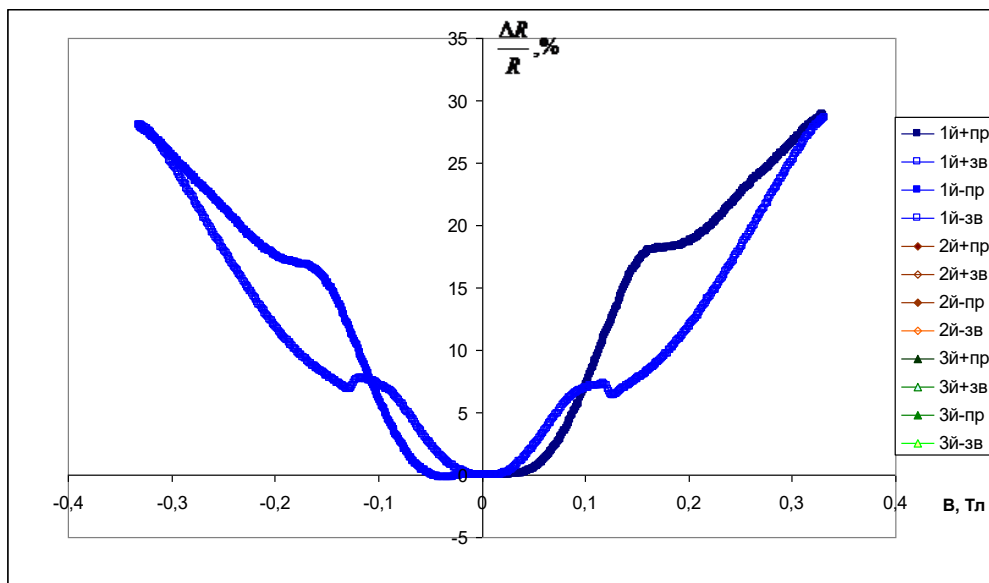
Рис. 2.2. Схема установки для дослідження магнітоопору зразка [42]: (1) – зразок; (2) – система з двох електромагнітів; (3) – кріплення зразка; (4) – платформа, на якій розміщується зразок

Розроблений автоматичний комплекс складається з 8-канального 16-бітного АЦП(Аналого-цифровий перетворювач) ADAM-4118, перетворювача інтерфейсів ADAM-4520, схеми керування кроковим двигуном, персонального комп'ютера. З робочої області у вигляді аналогових сигналів до АЦП перетворювача надходять дані про зниження напруги на зразку. АЦП ADAM-4118 перетворює аналогові сигнали на цифрову і передає їх через інтерфейс RS-485 до перетворювача інтерфейсів ADAM-4520, якій пересилає за допомогою інтерфейсу RS-232 дані до послідовного COM-порта персонального комп'ютера. Контролер ADAM-4118 відрізняється високою надійністю, точністю, можливістю програмної зміни між вимірюваннями та відносною легкістю його інтеграції в систему збору та обробки інформації [42]. Значення магнітного поля вимірювалось тесламетром універсальним 43205. Під час зміни величини магнітного поля, де знаходився зразок, постійно здійснювався контроль опору R при відповідних значеннях індукції магнітного поля B . Як тест-об'єкти досліджень використовувались магніторезистори типу SM4-1, що характеризуються високою температурною стабільністю параметрів у широкому діапазоні температур від - 60 до +85 °С.

Основна характеристика магніторезисторів – залежність $R=f(B)$. Ця залежність в інтервалі малих магнітних індукцій квадратична відносно B , тоді як при великих значеннях B буде практично лінійною. Як приклад можна розглянути залежність опору магніторезисторів типу СМ4-1 від магнітної індукції (рис.2.3а) при кімнатній температурі. В діапазоні індукцій від 0,3 Тл вона буде квадратичною, а при індукції більше 0,3 Тл буде лінійна. На їх основі можна побудувати залежність відносної зміни опору від індукції магнітного поля (рис.2.3б), які добре узгоджуються з відповідними паспортними даними (рис.2.4).



а



б

Рис. 2.3. Експериментальна залежність опору та відносної зміни опору магніторезистора СМ4-1 від магнітної індукції

Залежність опору магніторезисторів типу СМ4-1 від магнітної індукції (рис.2.4) в діапазоні індукцій від 0,3 Тл квадратична, а при індукції більше 0,3 Тл лінійна.

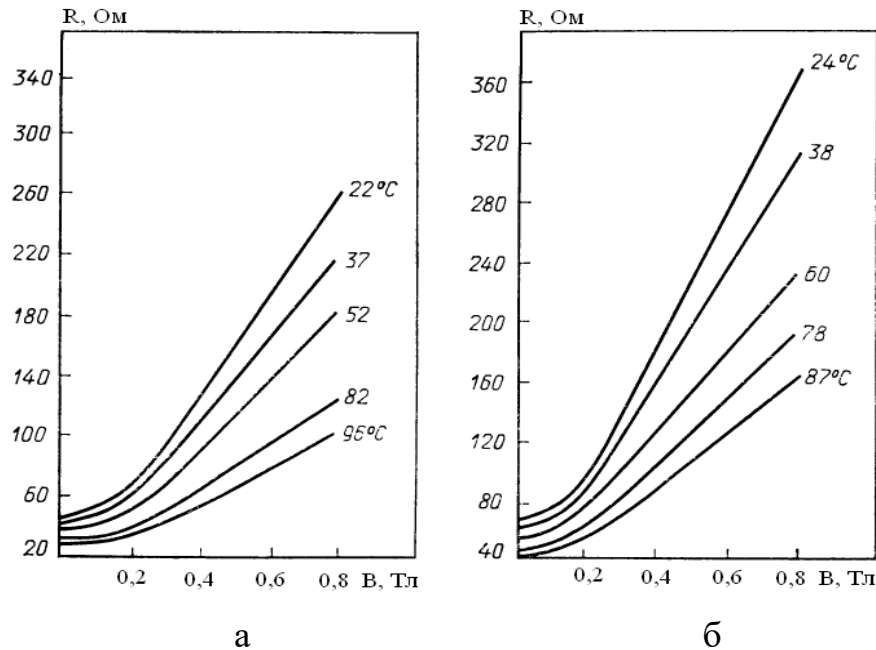


Рис. 2.4. Залежність опору магніторезисторів СМ4-1 від магнітної індукції для зразків з номінальними опороми 47 (а) і 68 Ом (б) при різних температурах

Слід відмітити, що конструктивно магніторезистор типу СМ4-1 складається з магніторезистивного елемента, який закріплений на підкладці лаком УР-231. При заданих габаритах конструкція магніторезистивного елемента дозволяє отримати необхідні параметри приладу, котрий виконаний у вигляді меандра з напівпровідникового сплаву InSb—NiSb (антимонід індію – антимонід нікелю), легованого телуrom (Te) марки САИН-1. Магніторезистивний елемент має наступні електрофізичні властивості: концентрація основних носіїв заряду n-типа при 22 °С налічує $(4 - 4,5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; магніторезистивне відношення більш або дорівнює 3,3; ТКО(температурний коефіцієнт опору) 0,15 %/°С (у діапазоні $-60 \div +20$ °С) і ТКО 0,55%/°С (у діапазоні $22 \div 85$ °С); питомий опір 0,0023 ($\pm 20\%$) Ом·см. При виготовленні магніторезисторів кристал розташовують так, щоб голкоподібні включення направлялися перпендикулярно напрямку струму в магніторезистивному елементі і паралельно площині підкладки. Таке розміщення забезпечує максимальну зміну опору приладу в магнітному полі.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Структурно-фазовий складу плівок $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}\text{-Fe}_x\text{O}$

Залежно від умов конденсації можуть утворюватися плівки різних структур. У наших попередніх роботах ми зосереджувались на умовах утворення різних фаз у гетерогенних плівках [43]. Таким чином, при температурі підкладки 450-500 К та швидкості конденсації до 0,8 нм/с утворюється дрібнодисперсна кристалічна структура (рис.3.1а) з такими типами фаз: гранічно-центрована кубічна (ГЦК) решітка ГЦК- $\text{Mo}(\text{C,N})_x$ та об'ємно-центрована кубічна (ОЦК) решітка ОЦК- Mo з параметрами решіток - 0,419 нм та 0,314 нм, відповідно.

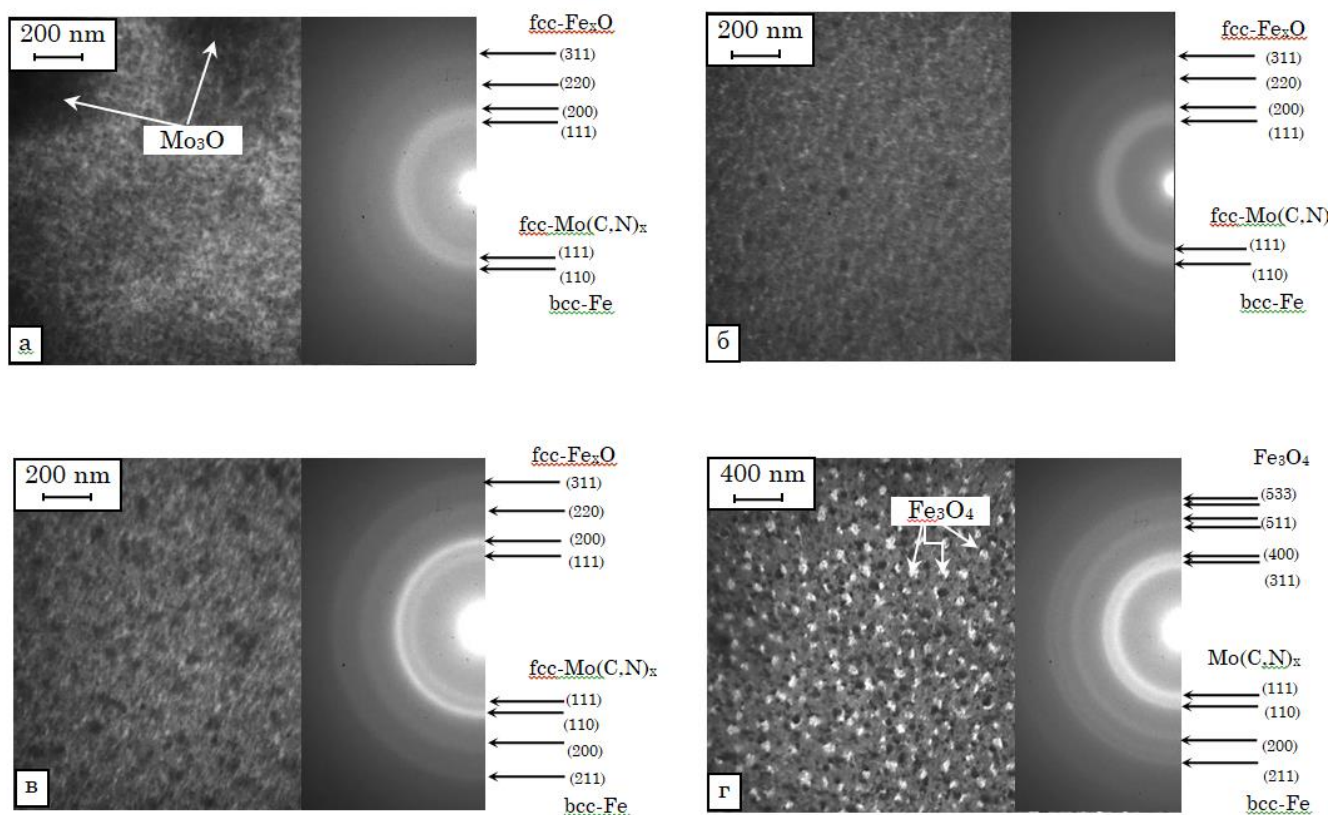


Рис.3.1. Кристалічна структура та електронограми острівцевих плівок $\text{Fe-Mo-Fe}_x\text{O}$ після осадження (а) і відпалена при 550 К (б), 700 К (в) і 800 К (г)

За аналогічних умов також присутня оксидна фаза кубічного Mo_3O (параметр решітки - 0,499 нм). Осадження плівок заліза на поверхні гетерогенних плівок молібдену призводить до утворення оксиду заліза фази ГЦК рис.3.1а,б. Результати електронно-дифракційних досліджень свідчать про те, що спостережувані фази належать до ГЦК- Fe_xO (параметр решітки - 0,427 нм), які залишаються стабільними при відпалі до температури 700 К (рис.3.1в, табл.3.1). Як еталон використовували відпалену плівку Al товщиною $d=30-40$ нм, що забезпечувало точність вимірювання міжплощинних відстаней $\Delta d_{hkl} = \pm 0,002$ нм та відповідних параметрів ґраток $\Delta a_{hkl} = \pm 0,001$ нм і $\Delta c_{hkl} = \pm 0,001$ нм.

Таблиця 3.1

Розшифрування електронограми плівкового сплаву $\text{Fe-Mo-Fe}_x\text{O}$

№	$\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$ (відпалений при 700 К)				
	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	Фаза	a , нм
1	сер.	0,247	111	ГЦК- Fe_xO	0,428
2	сер.	0,241	111	ГЦК- $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$	0,417
3	Д.С.	0,215	200	ГЦК- Fe_xO	0,428
4	Д.С.	0,202	110	ОЦК-Fe	0,286
5а	сер.	0,151	220	ГЦК- Fe_xO	0,427
5б	сл.	0,149	440	Fe_3O_4	0,842
5в	сл.	0,144	200	ОЦК-Fe	0,288
6	сл.	0,117	211	ОЦК-Fe	0,286
$\bar{a}(\text{ГЦК-Fe}_x\text{O}) = 0,427$ нм; $\bar{a}(\text{ОЦК-Fe}) = 0,287$ нм; $\bar{a}(\text{ГЦК-Mo}(\text{C},\text{N})_x) = 0,418$ нм					

Д.С.-дуже сильна,сер.- середня, сл. - слабка

При температурі відпалу 800 К масив Fe_3O_4 (параметр решітки - 0,839 нм) наночастинки утворюються у вигляді легких кристалітів на поверхні плівкової системи (рис.3.1г, табл.3.2).

Таблиця 3.2

Розшифрування електронограми Fe-Mo-Fe₃O₄

№	Fe ₆₅ Mo ₃₅ (відпалений при 800 К)				
	I, в.о.	d _{hkl} , нм	hkl	Фаза	a, нм
1	Д.С.	0,253	311	Fe ₃ O ₄	0,839
2	сер.	0,242	111	ГЦК- Mo(C,N) _x	0,419
3а	сер.	0,210	400	Fe ₃ O ₄	0,840
3б	Д.С.	0,202	110	ОЦК-Fe	0,286
4	сер.	0,161	511	Fe ₃ O ₄	0,839
5	сер.	0,148	440	Fe ₃ O ₄	0,837
6	сл.	0,128	533	Fe ₃ O ₄	0,839
7а	сл.	0,120	222	ГЦК-Mo(C,N) _x	0,416
7б	сл.	0,117	211	ОЦК-Fe	0,286
$\bar{a}(\text{ГЦК-Fe}_3\text{O}_4) = 0,839 \text{ нм}; \bar{a}(\text{ОЦК-Fe}) = 0,287 \text{ нм};$ $\bar{a}(\text{ГЦК- Mo(C,N)}_x) = 0,417 \text{ нм}$					

Д.С.-дуже сильна,сер.- середня, сл. – слабка

ІЧ-спектри невідпалених та відпалених плівок Fe-Mo-Fe_xO представлені на рис.3.2. Аналіз спектрів (табл. 3.3) показав, що в обох спостерігаються піки які відповідають режимам вібрації металооксидів (діапазон частот $\nu = 400-1000 \text{ см}^{-1}$).

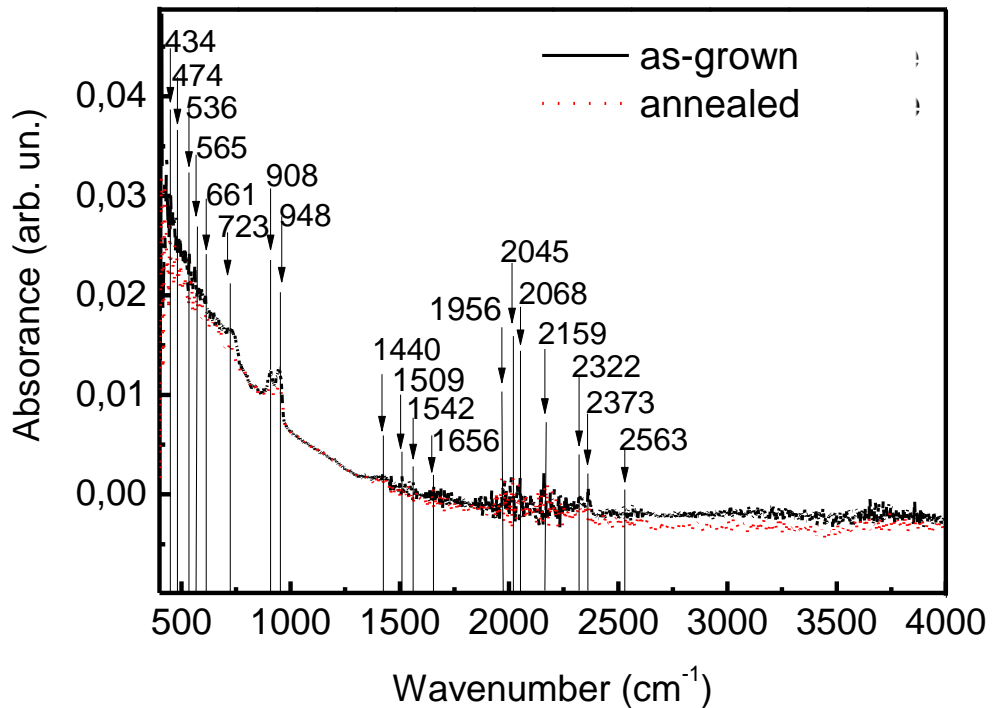


Рис.3.2. ІЧ спектри невідпалених та відпалених при 750 К плівок Fe-Mo-Fe_xO

Піки 434 cm^{-1} та 536 cm^{-1} або 428 cm^{-1} та 540 cm^{-1} утворені валентними коливаннями Fe–O, що фіксуються для невідпалених та відпалених плівок. Окремо для невідпалених або відпалених плівкових сплавів відповідно фіксуються піки 565 cm^{-1} або 600 cm^{-1} , які можуть утворені за рахунок валентних коливань Fe–O у оксиді Fe₃O₄. Поряд з цим пік 661 cm^{-1} може бути інтерпретований як такий, що утворений валентним коливанням Fe–O так і валентним коливанням Mo₂–O, пік 565 cm^{-1} утворений валентним коливанням Mo₃–O фіксується тільки для невідпалених плівок. Піки 474 cm^{-1} , 908 cm^{-1} та 948 cm^{-1} або 500 cm^{-1} , 902 cm^{-1} та 946 cm^{-1} утворені валентними коливаннями Mo=O у оксидах MoO_x, що фіксуються для невідпалених та відпалених плівкових сплавів.

При частотах $\nu = 1000\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються піки, характерні для вібраційних зв'язків поверхні плівки з органічними матеріалами.

Розшифрування ІЧ-спектрів острівцевих плівок Fe-Mo-Fe_xO

Хвильове число, см ⁻¹		Інтерпретація
Невідпалений	Відпалений	
434	428	Fe-O
474	500	Mo=O
536	540	Fe-O
565	-	Mo ₃ -O Fe-O
-	600	Mo=O Fe-O
616	-	Fe-O
-	661	Mo ₂ -O Fe-O
723	-	Mo ₂ -O Fe-OH
908	902	Mo=O
948	946	Mo=O
1440	1438	C=O
1509	1507	C=C
1542	1540	C=O
1656	1652	C=N
1956	1958	C≡O
2045	2046	C≡O
2068	2066	C≡O
2159	2160	C-O
2322	2320	C≡N
2373	2370	C≡N
2563	2561	C-H

У плівках Fe-Mo-Fe_xO після термічного відпалу продемонстровано наявність оксидних фаз. Цей факт підтверджений дослідженнями ПЕМ, дослідженням ЕГ та ІЧ-спектроскопією (FTIR). Дослідження ПЕМ показало, що у разі відпалу плівок спостерігали дифракційні максимуми, які відповідають наявності оксидної фази. Додатковий аналіз ЕГ та дослідження ІЧ-спектроскопії FTIR показали, що присутність оксидної фази спостерігається також у конденсованих плівках Fe-Mo, але їх інтенсивність (в основному за допомогою дослідження FTIR) значно слабшає. На наш погляд, це може бути викликано спонтанним окисненням плівок із атмосфери.

3.2. Магніторезистивні властивості плівок $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}\text{-Fe}_x\text{O}$

Розглянемо магніторезистивні залежності для плівок $\text{Fe-Mo-Fe}_x\text{O}$. На рис.3.3 наведені магніторезистивні залежності для невідпаленої плівкової системи $\text{Fe-Mo-Fe}_x\text{O}$ в перпендикулярній геометрії вимірювання MO .

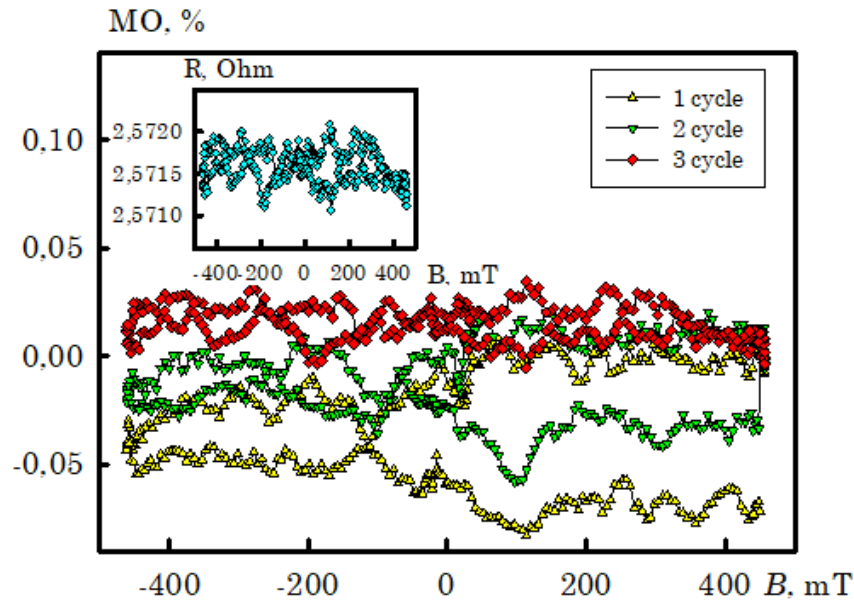


Рис.3.3. Залежності MO від індукції магнітного поля $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}\text{-Fe}_x\text{O}$ (1-3 цикл)

У цій роботі було проведено дослідження магнітного опору (MO) залежно від концентрації (немагнітний та феромагнітні компоненти - $c = 30\text{-}70\%$ ат.) плівок $\text{Fe-Mo-Fe}_x\text{O}$. Варіювання швидкості конденсації дає можливість змінювати концентрацію компонентів, яка у двокомпонентній системі визначалась як:

$$c_1 = \frac{D_1 d_1 M_1^{-1}}{D_1 d_1 M_1^{-1} + D_2 d_2 M_2^{-1}} \quad \text{та} \quad c_2 = \frac{D_2 d_2 M_2^{-1}}{D_1 d_1 M_1^{-1} + D_2 d_2 M_2^{-1}}, \quad (3.1)$$

де D і M – густина і молярна маса.

При $c_{\text{Mo}} = 35\%$ ат. характер MO має властивості ізотропії, яка виражається як зменшення електроопору в магнітному полі незалежно від геометрії вимірювань. Поздовжні і поперечні значення MO не були більше $0,015\text{-}0,020\%$, коли геометрія була перпендикулярною MO була в діапазон $0,035\text{-}0,045\%$.

ВИСНОВКИ

1. Методи отримання острівцевих плівок умовно розділяють на хімічні і фізичні: метод спільного випаровування – полягає в одночасному випаровуванні металу і оксиду іншого металу; іонна імплантація – введення атомів домішок в поверхневий шар пластини або епітаксильної плівки шляхом бомбардування його поверхні пучком іонів з високою енергією (10-2000 кеВ); магнетронне розпилення – технологія нанесення тонких плівок на підкладку за допомогою катодного розпилення мішені в плазмі магнетронного розряду; послідовне напилення – використовується послідовне осадження різних матеріалів на підкладку, що забезпечує формування багатошарових наногранульованих плівок; метод імпульсного лазерного осадження – полягає в опроміненні мішені метал-діелектрик наносекундними лазерними імпульсами, при якому відбувається випаровування матеріалу мішені; золь-гель метод – метод що включає метод отримання золю з переводом його в гель призводять до утворення матеріалу, що містить виключно зв'язку метал - кисень – метал; метод електролітичного осадження – полягає у виділенні (осадженні) якої-небудь речовини (зазвичай металу) з електроліту на електроді при пропусканні струму через електроліт; метод планарної металотермії – відновлення металів з їхніх сполук іншими металами, хімічно значно активнішими, ніж відновлювані, при підвищених температурах.

2. Результати електронно-дифракційних досліджень свідчать про те, при відпалюванні $\text{Fe-Mo-Fe}_x\text{O}$ при температурі 750-800 К формується масив частинок Fe_3O_4 (параметр решітки - 0,839 нм), наночастинки утворюються у вигляді кристалітів на поверхні плівкового сплаву Fe-Mo.

3. Аналіз ІЧ-спектрів спектрів невідпалених та відпалених плівок $\text{Fe-Mo-Fe}_x\text{O}$ показав, що в обох спостерігаються піки які відповідають режимам вібрації металооксидів (діапазон частот $\nu = 400-1000 \text{ см}^{-1}$).

4. Величина МО для острівцевих плівок $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}\text{-Fe}_x\text{O}$ знаходилась в інтервалі 0,035-0,045%. Характер МО має властивості ізотропії, що проявляється зменшенням електроопору в магнітному полі незалежно від геометрії вимірювань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures/ A. Barthelemy, V. Cros, J.L. Duvail et al. // Nanostr. Mater. – 1995.– V.6. – P. 217 – 266.
2. Magnetoresistance and spin electronics/ A. Barthelemy, A. Fert, J-P. Contour et al. // J. Magn. Magn. Mater.–2002.–V.242.– P.68 – 76.
3. Giant magnetoresistance for tomorrows hard drivers/ K. Derbyshire, E. Korczynsky // Solid State Technol. – 1995. – V.5. – P. 57 – 66.
4. Magnetic properties of Fe_xCu_{1-x} solid solutions/ C. L. Chien, S. H. Liou, D. Kofalt, et. al. // Physical Review B. – 1986. – V. 33. – No. 5. – P. 3247-3250.
5. Enhancement of superconductivity in metal films/ B. Abeles, R.W. Cohen, G.W. Cullen // Physical Review Letters. - 1966. - V. 17. - No. 12. - P. 632-635.
6. Structural and electrical properties of granular metal films/ B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, et al. // Advances in Physics. - 1975. - V. 24. - No. 3. - P. 407- 461.
7. Effect of lattice expansion on the Curie temperature of granular nickel films/ M. Rayl, P.J. Wojtowicz, M.S. Abrahams, et. al. // Physics Letters A. - 1971. - V. 36. - Iss. 6. - P. 477-478.
8. Magnetic Properties of Granular Nickel Films/ J.I. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowski // Physical Review B. - 1972. - V. 5. - Iss. 9. - P. 3609-3621.
9. Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃ films/ J.I. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski // Physical Review B. - 1974. - V. 9. - Iss. 9. - P. 3891-3897.
10. Engineering Nonlinear Electrical Behavior with Asymmetric Multisegmented Polymer–Metal Nanowires/ L. Gence, V. Callegari, S. Demoustier-Champagne, J.-L. Duvail // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – P. 9385-9394.
11. Giant magnetic coercivity and percolation effects in granular Fe- (SiO₂) solids/ G. Xiao, C.L. Chien // Applied Physics Letters. - 1987. - V. 51. - P. 1280- тисячі двісті вісімдесят дві.
12. Microstructure and magnetism of FeCo-SiO₂ nano-granular films for high frequency application/ S. Ge, D. Yao, M. Yamaguchi, et. al. // Journal of Physics D:

Applied Physics. - 2007. - V. 40. - No. 12. - P. 3660-3664.

13. Ferromagnetic resonance studies on $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ granular magnetic films/ F. Yildiz, S. Kazan, B. Aktas, et. al. // J. Magn. Magn. Mater. - 2006. - V. 305. - Iss. 1. - P. 24-27.

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

15. Наноструктур і провідність аморфних гранульованих композитних плівок $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ / І.В. Антонєць, Е.А. Голубєв, Л.Н. Котов, та ін. // Журнал технічної фізики. - 2016. - Том 86. - Вип. 3. - С. 98-105

16. Дослідження механічних властивостей наноструктурних покриттів з гранульованого композиту $(\text{Fe})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ / І.М. Трегубов, М.А. Каширін, О.В. Стогній // Вісник Воронежського державного технічного університету. - 2012. - Том 8. - Вип. 9. - С. 83-87

17. Superferromagnetism and coercivity in Co-Al₂O₃ granular films with perpendicular anisotropy/ A.A. Timopheev, I. Bdikin, A.F. Lozenko, et. al. // Journal of Applied Physics. - 2012. - V. 111. - P. 123 915.

18. Ferromagnetic resonance spectroscopy of CoFeZr-Al₂O₃ granular films containing "FeCo core - oxide shell" nanoparticles/ T.N. Kołtunowicz, P. Zukowski, J Sidorenko., et. al. // J. Magn. Magn. Mater. - 2017. - V. 421. - P. 98-102.

19. Magnetic and high frequency properties of nanogranular CoFe-TiO₂ films/ Y. Wang, H. Zhang, D. Wen, et. al. // J.App.Phys.. - 2013. - V. 113 - P. 17A316.

20. Compositional dependence of magnetic and high frequency properties of nanogranular FeCo-TiO₂ films/ Y. Wang, H. Zhang, L. Wang, et. al. // Journal of Applied Physics. - 2014. - V. 115 - P. 17A306.

21. Tunneling magnetoresistance in Co-ZrO₂ granular thin films/ B.J. Hattink, M. García del Muro, Z. Konstantinović, et. al. // Physical Review B. - 2006. - V. 73 - P. 045 418.

22. 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.

23. 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.
24. Lipinski BB, Mosca DH, Mattoso N., et. al. Electrodeposition of ZnO-Fe Granular Films // *Electrochemical Solid-State Letters*.- 2004. - V. 7. - Iss. 10. - P. 115-117.
25. Zhang L., Zhang LS, Xiao SQ Giant magneto-optical faraday effect of nanometer Fe-In₂O₃ granular films // *Chinese Sci. Bulletin*.- 2008. - V. 53. - Iss. 8. - P. 1133-1137.
26. 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.
27. Zhang L., Takahashi YK, 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.
28. Zhang L., Takahashi YK, 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.
29. Seki TO, Takahashi YK, Hono K. Microstructure and magnetic properties of FePt-SiO₂ granular films with Ag addition // *Journal of Applied Physics*.- 2008. - V. 103. - P. 023 910.
30. Ding YF, Chen JS, Lim BC, 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. 032 506.
31. 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).
32. Konstantinović Z., García del Muro M., Hattink BJ, et. al. Structural and magnetic properties of granular Co-ZrO₂ films // *Materials Research Society Symposia Proceedings*. - 2005. - V. 877E. - P. S6.24 (1-6).
33. Tunneling magnetoresistance in Co-ZrO₂ granular thin films/ B.J.Hattink, M. García del Muro, Z. onstantinović et al. // *Physical Review B*. - 2006. - V. 73. - P. 045 418.

34. From capacitive to tunnelling conduction through annealing in metal-insulating granular films: the role of ultra-small particles/ M. García del Muro, Z. Konstantinović, X. Batlle, et. al. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2013. - V. 46. - P. 495-504.
35. Perpendicular anisotropy in granular Co-Zr-O films/ Y. Sun, W. Li, P. Dhagat, C.R. Sullivan // *Journal of Applied Physics*. - 2005. - V. 97. - P. 10N301.
36. Dielectric function of coevaporated Co-Al₂O₃ cermet films/ GA Niklasson, CG Granqvist // *Applied Physics Letters*. - 1982. - V. 41. - No. 8. - P. 773-775.
37. Microstructures and magnetic properties of Co-Al-O granular thin films/ M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera et. al. // *Journal of Applied Physics* – 2000 – Vol. 87. – No 2. – P. 817-823.
38. Magneto-optics of cobalt and nickel nanoparticles implanted in SiO₂: comparative study/ D. A. Petrov, I. S. Edelman, R. D. Ivantsov // *Solid State Phenomena*. – 2014. – Vol. 215. – P. 214-217.
39. Influence of annealing on microstructure and magnetic-transport of FeCo-Al₂O₃ nanogranular films/ C.Z. Wang, P. Zhang, L. Zheng, et. al. // *Thin Solid Films*. - 2008. - Vol. 516. - P. 3422-3430.
40. Soft magnetic properties of obliquely deposited Co-Zr-O films/ Yu Sun., C. R.Sullivan, W. Li., et al. // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2007. – Vol. 43. – No. 12. – P. 4060-4063.
41. Magnetic/SiO₂ nanocomposite thin films prepared by sol-gel dip coating modified method/ M. Baikousi, O. Kostoula, I. Panagiotopoulos, et. al. // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 520. – P.159-165.
42. Автоматизований комплекс досліджень терморезистивних властивостей наноструктурованих плівкових систем/ Р.О. Зленко, С.И. Проценко, Р. Сафріч // *Ж. нано- і електр. фіз.* – 2009, - Т.1, № 2. – С. 34-41.
43. Strain deformation properties of heterogeneous film materials based on refractory metals/ I.P. Buryk, L.V. Odnodvoretz // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2009. – V.1 No 3. – P.24-29.