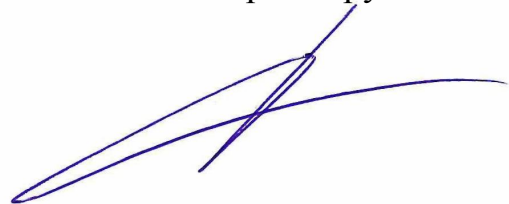


Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный
исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской
академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
(ИФ СО РАН)

На правах рукописи



Варнаков Сергей Николаевич

**Закономерности формирования фаз и свойства магнитных
силицидов переходных металлов в планарных
наноструктурах металл/кремний**

Диссертация

на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

01. 04. 07 – физика конденсированного состояния

Научный консультант:

доктор физико-математических наук,

профессор

Овчинников Сергей Геннадьевич

Красноярск – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	23
2.1 Технологическое оборудование	23
2.2 Технология приготовления подложек	28
2.3 <i>In situ</i> методы исследования	30
2.3.1 Лазерная отражательная эллипсометрия	30
2.3.2 Дифракция отражённых быстрых электронов	31
2.3.3 Электронная оже-спектроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергии электронами	33
2.4 <i>Ex situ</i> методы исследования	36
2.4.1 Структурные измерения и определение элементного состава	36
2.4.1.1 Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ	36
2.4.1.2 Рентгеновская дифрактометрия и рентгеновская рефлектометрия	37
2.4.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия	39
2.4.1.4 Атомно-силовая микроскопия	40
2.4.1.5 Фотоэлектронная спектроскопия	42
2.4.1.6 Мёссбауэровская спектроскопия	44
2.4.2 Магнитные, магниторезонансные и магнитотранспортные измерения	47
2.4.2.1 СКВИД-магнетометр	47
2.4.2.2 Рентгеновский магнитный круговой дихроизм	48
2.4.2.3 <i>Ex situ</i> магнитные исследования гистерезиса	50
2.4.2.4 Исследование магнитных свойств структур методом ферромагнитного резонанса	51

2.4.2.5	Установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на постоянном токе	54
2.4.2.6	Установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на переменном токе	55
2.4.3	Спектральная магнитоэллипсометрия	56
ГЛАВА 3 МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ «АНГАРА» И ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОНТРОЛИРУЕМОГО СИНТЕЗА		60
3.1	Разработка и апробация магнитоэллипсометрической <i>in situ</i> методики исследования оптических и магнитных свойств синтезируемых наноструктур	62
3.2	Модернизация и автоматизация спектральных магнитоэллипсометрических <i>in situ</i> измерений в процессе роста наноструктур $Fe/SiO_2/Si(100)$	67
3.3	Разработка эллипсометрической экспресс-методики определения толщины и профилей оптических постоянных в процессе роста наноструктур $Fe/SiO_2/Si(100)$	73
3.4	Апробация спектральных магнитоэллипсометрических <i>in situ</i> исследований на начальных этапах роста Fe	82
ГЛАВА 4 АНАЛИЗ СОСТАВА, СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОДНОСЛОЙНЫХ И МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЁНОК $Fe-Si$, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ		90
4.1	Исследование магнитной анизотропии при формировании однослойной плёнки Fe на подложках $Si(001)$ и $SiO_2/Si(001)$	91
4.2	Сравнение силицидов железа, полученных методами реактивной и твердофазной эпитаксии	103

4.3 Магнитные свойства и формирование немагнитных фаз в многослойных плёночных наноструктурах $(Fe/Si)_n$	115
4.4 Исследование морфологии и фазового состава на интерфейсах в многослойных плёночных наноструктурах $(Fe/Si)_n$	137
4.4.1 Исследования методами сканирующей просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами	138
4.4.2 Исследования методом рентгеновской рефлектометрии	140
4.4.3 Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	142
4.4.3.1 Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением	143
4.4.3.2 Исследования методом жёсткой рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	148
4.5 Анализ структуры и магнитных свойств интерфейсов в многослойных наноструктурах $(Fe/Si)_n$ с применением поверхностно-чувствительного метода рентгеновского магнитного кругового дихроизма	152
4.6 Исследование процессов фазообразования в наноструктурных плёнках $(Fe/Si)_3$ методом конверсионной мёссбауэровской электронной спектроскопии	165
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СИЛИЦИДОВ Fe_3Si И Fe_5Si_3	179
5.1 Исследование структурных и магнитных характеристик магнитного силицида Fe_3Si	180
5.2 Исследование структурных и магнитных характеристик магнитного силицида Fe_5Si_3	187
5.3 Исследование оптических и магнитооптических спектров магнитных силицидов Fe_3Si и Fe_5Si_3 методом спектральной магнитоэллипсометрии	189

5.4 Исследование спектров диэлектрической проницаемости и оптической проводимости плёночных наноструктур Fe_3Si и Fe_5Si_3 и их сравнение с результатами микроскопического расчёта спин-поляризованной электронной структуры	205
5.5 Исследование транспортных свойств структуры на основе Fe_3Si /Si(111)	218
ГЛАВА 6 НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ РОСТА Mn НА Si	226
6.1 Начальные стадии роста плёнок марганца на поверхности $Si(100)2\times 1$	226
6.2 Твердофазный синтез силицидов марганца на поверхности $Si(100)2\times 1$	235
6.3 Гибридные структуры на основе Mn	243
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	251
БЛАГОДАРНОСТИ	254
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	256
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	259

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы многослойные магнитные структуры нашли своё применение во многих областях техники. Так, обнаружение гигантского магнитосопротивления в многослойных металлических структурах Fe/Cr [1, 2] стало отправной точкой использования таких материалов для считывания информации в устройствах магнитной памяти. Являясь искусственными многослойными наноматериалами, подобные структуры относятся к объектам металлической спинтроники [3, 4], получение и исследование которых активно продолжаются уже более 20 лет. Интерес к изучению таких наноматериалов обусловлен следующими причинами: существует возможность значительного изменения их функциональных характеристик с помощью выбора технологии изготовления. Изменяя состав, толщину составных элементов наноструктуры или используя внешние воздействия, можно обеспечить большое разнообразие получаемых особенностей физических свойств, представляющих интерес для фундаментальных исследований и практического применения в различных устройствах магнитоэлектроники и спинтроники. Первые применения этих материалов были связаны непосредственно с использованием эффекта гигантского магнитосопротивления для создания датчиков слабых магнитных полей. Гораздо большую значимость магнитные наноструктуры с гигантским магнитосопротивлением получили после того, как исследователи из фирмы IBM, возглавляемые С. Паркиным, в 1997 г. применили их для создания считывающих головок, что позволило уменьшить размер магнитных накопителей информации с одновременным увеличением их объёма в 8 раз [5]. Дальнейшее развитие технологий, основанных на эффекте гигантского магнитосопротивления, привело к современному прорыву в увеличении компьютерной памяти, что позволяет в настоящее время хранить гигабайты музыкальной, фото-, видео- и другой информации в самых различных портативных устройствах [6–8].

Достижения металлической спинтроники получили признание в виде нобелевской премии Ферту и Грюнбергу и широкомасштабного применения этих материалов в современных компьютерах. Однако развитие науки на этом не остановилось, и сейчас большое внимание привлекает другой уникальный вид мультислоёв, которые могут найти своё применение в микроэлектронике, оптоэлектронике, фото- и термоэлектронике – наноструктуры ферромагнетик/полупроводник. Данные структуры обладают свойствами как полупроводниковых сверхрешёток, так и магнитных мультислоёв. Дорожная карта развития полупроводниковых технологий (International Technology Roadmap for Semiconductors) 2005 г. напрямую указывает на первоочередную важность развития этого направления. С точки зрения полупроводниковых технологий, наноструктуры, полупроводников с магнитными прослойками, также могут дать новые возможности для будущих устройств полупроводниковой спинтроники. Поскольку самый распространённый в полупроводниковых технологиях материал – это кремний, а самый распространённый магнитный материал – это железо, то напрашивается мысль о создании и исследовании наноструктур системы Fe/Si в первую очередь. В данном случае важны также экологическая и экономическая составляющие проблемы выбора материалов. Известно немало полупроводников, превосходящих кремний по свойствам, например соединения типа A_3B_5 и A_2B_6 . Однако для производства этих полупроводников нужны достаточно редкие на Земле элементы, такие как In , Gd , As , Ge , Se , часть из которых к тому же достаточно вредна для экологии. Что касается Si и $3d$ металлов, то эти элементы присутствуют в большом количестве на Земле и нетоксичны.

Целью работы является установление закономерностей формирования фаз силицидов переходных металлов в планарных наноструктурах металл/кремний, разработка эффективных методов создания пленок магнитных силицидов и исследование их физических свойств и возможностей использования в устройствах спинтроники.

В этой связи **задачи настоящей работы** формулируются как:

1. Модернизация технологическо-аналитического комплекса на базе многомодульной установки «Ангара» для обеспечения *in situ* контроля магнитооптических свойств пленок при формировании силицидов железа и марганца.

2. Исследование закономерностей формирования фаз силицидов железа в планарных наноструктурах Fe/Si , в том числе:

- определение условий формирования магнитной анизотропии двух типов плёнок Fe , осаждённых в сверхвысоком вакууме на поверхность $Si(001)$ с тонким буферным слоем SiO_2 и на поверхность монокристаллического кремния $Si(001)$;

- комплексное *in situ* исследование влияния технологических условий на структуру и свойства стабильных фаз $Fe-Si$ на начальных этапах формирования пленок методами дифракции отражённых быстрых электронов, электронной оже-спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронами, одноволновой и спектральной эллипсометрии, а также магнитоэллипсометрии;

- исследование магнитных свойств многослойных наноструктур $(Fe/Si)_n$, в том числе с помощью поверхностно-чувствительного метода рентгеновского магнитного кругового дихроизма для определения пространственного распределения магнитных и немагнитных составляющих фаз на интерфейсах Fe -на- Si и Si -на- Fe ;

- изучение процессов формирования стабильных фаз силицидов железа, образующихся на различных границах раздела Fe -на- Si и Si -на- Fe в плёночных наноструктурах $(Fe/Si)_n$ методом электронной мёссбауэровской спектроскопии с использованием различного расположения слоя изотопа ^{57}Fe и определения их термостабильности.

3. Отработка технологии формирования магнитных плёнок силицидов железа Fe_3Si и Fe_5Si_3 и исследование их структурных и магнитных свойств,

сравнение оптических и магнитооптических свойств плёнок Fe_3Si и Fe_5Si_3 с теоретически рассчитанными из первых принципов спектрами.

4. Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения исследование *in situ* начальных стадий роста плёнок марганца и силицидов марганца, полученных методом твердофазного синтеза на поверхности $Si(100)2\times1$.

5. Исследование магнитотранспортных свойств в системах Fe_3Si/Si и $Mn/SiO_2/Si$.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Реализовано оригинальное конструктивное решение для модернизации и автоматизации одноволновых и спектральных магнитоэллипсометрических *in situ* исследований в температурном диапазоне 85–900 К на базе комплекса молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара». Разработана и внедрена магнитоэллипсометрическая *in situ* методика исследования оптических и магнитных свойств, разработана эллипсометрическая экспресс-методика определения толщины и профилей оптических постоянных в процессе роста плёночных наноструктур «ферромагнитный металл/полупроводник».

2. На основе анализа необратимого изменения намагниченности от времени и температуры в многослойных наноструктурах $(Fe/Si)_n$ с различной толщиной слоёв Fe найдена зависимость энергии активации E_a реакции синтеза немагнитного силицида от толщины слоёв Fe .

3. Впервые записаны жесткие рентгеновские фотоэлектронные спектры NAXPES $Fe\ 1s$ как функции энергии фотонов для системы Fe/Si , состоящей не только из металлического железа, но и из других фаз силицида.

4. Установлено, что на интерфейсах Fe -на- Si и Si -на- Fe образуется симметричная парамагнитная фаза $c-Fe_{1-x}Si$, примыкающая к слою Si . Однако параметры смеси магнитных фаз для двух интерфейсов различаются.

5. Проведено сравнение спектров оптического поглощения монокристаллических плёнок $Fe_3Si/Si(111)$ с данными микроскопических расчётов, которое показало, что наилучшее согласие с экспериментом показывает самосогласованный метод *scGW*, лучше учитывающий электронные корреляции.

6. Определено влияние технологических условий формирования гибридных систем Fe/Si и Mn/Si на их структуру, химическое состояние, магнитные и магнитотранспортные свойства.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

В результате проведённых исследований разработаны новые *in situ* методики (шесть свидетельств об официальной регистрации программ для ЭВМ), которые могут существенно упростить и удешевить сверхвысоковакуумные методы производства и анализа элементной базы микро- и нанoeлектроники, что приведёт к росту производительности труда, а также к снижению трудоёмкости и себестоимости продукции. Полученная информация о влиянии технологических условий на структурные, магнитные и магнитооптические свойства может быть использована для прогнозирования свойств получаемых плёночных систем.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Результаты, включённые в диссертацию, были представлены и обсуждались на: Международном симпозиуме «Нанofизика и нанoeлектроника» (Нижний Новгород, 2006 г., 2007 г., 2009 г., 2012 г., 2013 г., 2015 г.), Международной Байкальской научной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии» (Иркутск, 2014 г., 2016 г.), Международной конференции «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, МГУ, 2006 г.), Пятой научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение» (Красноярск, 2003 г.),

Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009 г., 2013 г.), Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2007» (Новосибирск), «НАНО-2009» (Екатеринбург), Международной научной конференции «Фундаментальные проблемы физики» (Казань, 2005 г.), Международной научной конференции «Наноструктурные материалы–2008: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2008)» (Минск, Беларусь), Национальной конференции по использованию синхротронного излучения (Новосибирск, 2012 г.), Workshop «Trends in Nanomechanics and Nanoengineering» (Красноярск, 2009 г.), International Conference «Functional Materials», ICFM-2007 (Партенит, Крым, Украина), ICFM-2013 (Гаспра, Крым, Украина), 4 Joint China-Russia Workshop on Advanced Semiconductor Materials and Devices (Новосибирск, 2009 г.), Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, 2011 г., 2013 г., 2015 г.), Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», EASTMAG (Казань, 2007 г., Екатеринбург, 2010 г., Владивосток, 2013 г., Красноярск, 2016 г.), Moscow International Symposium on Magnetism MISM (Москва, МГУ, 2008 г., 2014 г.), International conference Nanomaterials: Application & Properties (Крым, Украина, 2013 г.), 8th Workshop Ellipsometry (Дрезден, Германия, 2014 г.), 20th International Conference on Magnetism (Барселона, Испания, 2015 г.), International conference «Spin physics, spin chemistry, and spin technology» (Санкт-Петербург, 2015 г.). В целом работа докладывалась на научных семинарах лаборатории физики магнитных явлений, отдела физики магнитных явлений и физическом семинаре Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, 2017 г.).

ПУБЛИКАЦИИ

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 47 статьях. Из них в Перечень ВАК РФ входят 34 статьи, опубликованные в рецензируемых журналах и индексируемых системой цитирования Web of Science.

СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованной литературы. Общий объем составляет 307 страниц, включая 122 рисунка и 15 таблиц. Список использованной литературы состоит из 407 наименований.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В последнее время достаточно активно исследуются структуры системы «ферромагнитный металл/полупроводник», а именно «ферромагнитные слои Fe , разделённые полупроводниковыми слоями Si ». В данной системе в качестве источника спин-поляризованных электронов используются слои железа, так как спиновая поляризация железа достигает 44 % [9]. Кремний, используемый в качестве немагнитной прослойки, обладает слабым спин-орбитальным взаимодействием. Это обеспечивает большое время жизни спинового состояния и, соответственно, большую длину спиновой диффузии. Технология создания данных структур также совместима с существующей кремниевой технологией.

При изучении свойств мультислойных систем Fe/Si был обнаружен ряд интересных явлений, обусловленных наличием полупроводниковой прослойки, причём до сих пор не полностью объяснены некоторые магнитные свойства таких систем. Важной проблемой в данных системах является обменное взаимодействие металлических слоёв через немагнитную прослойку. Природа этого взаимодействия зависит от структуры и состава прослойки. В плёнках системы Fe/Si в зависимости от условий синтеза реализуется либо ферромагнитный обмен [10], либо антиферромагнитный обмен между магнитными слоями [11]. Антиферромагнитное взаимодействие проявляется как через прослойки аморфного кремния ($\alpha-Si$) [12], так и через слои силицида железа [11]. Кроме того, в данных системах обменное взаимодействие между слоями железа может носить осциллирующий характер при изменении толщины аморфного кремния (d_{Si}) [10]. Здесь, с помощью анализа петель гистерезиса и спиновой поляризации вторичных электронов от толщины прослойки аморфного кремния, было показано, что обменное взаимодействие между слоями железа осциллирует от ферро- в антиферромагнитное и обратно в ферромагнитное в зависимости от толщины кремния с периодом $d_{Si} \approx 1.6$ нм (рисунок 1.1).

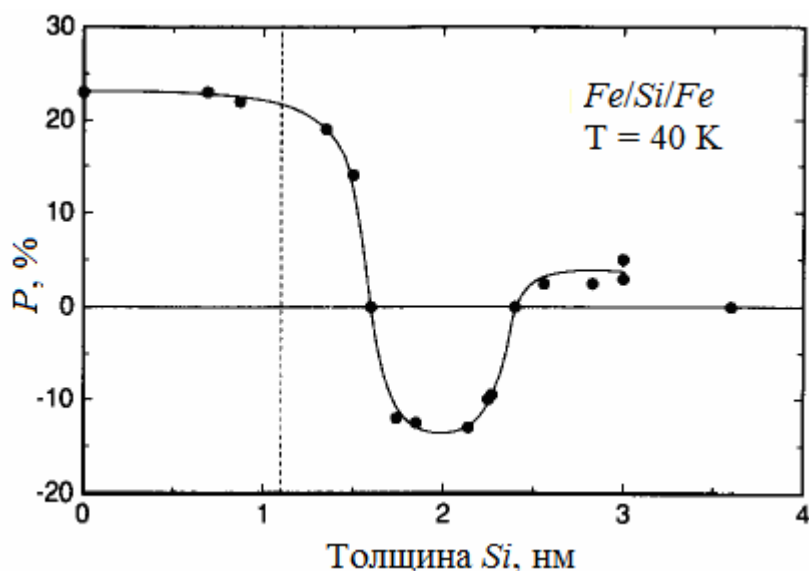


Рисунок 1.1 – Зависимость спиновой поляризации вторичных электронов от толщины прослойки аморфного *Si*. Пунктирной линией показана толщина (~1.1 нм) интерфейсного слоя, полученного из оже-анализа [10]

Таким образом было сделано заключение [10] о том, что первый переход от ферро- к антиферромагнитному взаимодействию происходит при толщине аморфного *Si* ≈ 0.5 нм. Это составляет примерно четверть периода колебаний и определяет фазу осцилляции обменного взаимодействия.

До настоящего времени остаётся нерешённой проблема формирования магнитного состояния в многослойной системе *Fe/Si/Fe* и связанного с ним спин-зависимого электронного транспорта через немагнитную прослойку. Ясно, что эффективность спин-зависимого переноса электронов должна зависеть как от материала немагнитной прослойки, так и от магнитного состояния слоёв. Для многослойных систем с немагнитной металлической прослойкой имеются теоретические разработки [13], указывающие на то, что величина межслоевого обменного взаимодействия между магнитными слоями может зависеть от толщины магнитного слоя, а также экспериментальные подтверждения такой зависимости [14], причём эта зависимость носит осциллирующий характер. В случае неметаллической немагнитной прослойки, когда промежуточный слой представляется в виде потенциального барьера, также существуют теоретические

разработки [15, 16], предсказывающие зависимость межслоевого взаимодействия от толщины магнитного слоя. Так, в работе [17] методом электронного магнитного резонанса было выявлено, что величина межслоевого взаимодействия в трёхслойных плёнках $Fe/Si/Fe$ существенно зависит от толщины не только немагнитной прослойки, но и ферромагнитного слоя (рисунок 1.2). В области величин $d_{Si} = 2$ нм, соответствующих максимуму антиферромагнитного межслоевого взаимодействия, при увеличении величины d_{Fe} от 2 нм параметр межслоевого взаимодействия (J) увеличивается, достигая максимума при $d_{Fe} \approx 5$ нм, а затем снова уменьшается.

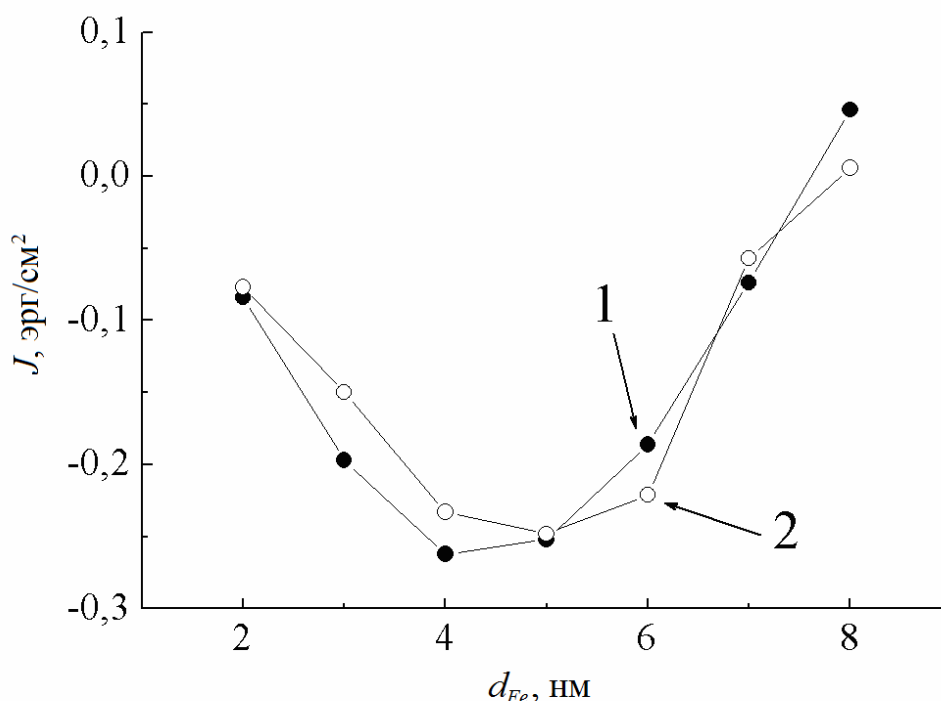


Рисунок 1.2 – Зависимости энергии межслоевого взаимодействия от толщины ферромагнитного слоя для плёнок с кремниевой прослойкой $d_{Si} = 2$ нм. 1 – $T = 200$ К, 2 – $T = 300$ К

При изучении мультислойных структур $Fe/SiFe/Fe$ [18], было обнаружено, что в случае эпитаксиального выращивания образцов в условиях сверхвысокого вакуума зависимость обмена от температуры с увеличением толщины немагнитной прослойки экспоненциально спадала.

Для интерпретации экспериментальных данных, полученных на плёнках *Fe/SiFe*, синтезированных методом магнетронного распыления, потребовался учёт биквадратичного вклада в межслоевое обменное взаимодействие [19]. Так, энергия межслоевого обменного взаимодействия была записана в виде [19]:

$$J_1(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) + J_2(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2)^2 \quad (1.1)$$

где J_1 и J_2 – константы билинейного и биквадратичного обменов, соответственно, \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 – намагниченность соседних ферромагнитных слоёв. Для $J_1 > 0$, межслоевой обмен имеет антиферромагнитную (АФМ) связь, в то время как $J_2 > 0$ предполагает 90° упорядочение. Причём оказалось, что величины J_1 и J_2 зависят от температуры [19]. Таким образом, свойства полупроводниковой прослойки играют важную роль в формировании магнитного состояния. Это, в свою очередь, даёт возможность использования такого способа воздействия, как оптическое облучение, для изменения числа носителей в немагнитной прослойке и, как следствие, управления взаимодействием между магнитными слоями.

Действительно, в трёхслойных структурах *Fe/Si/Fe* было обнаружено фотоиндуцированное изменение обменного взаимодействия [20, 21]. Методом двойного радиооптического резонанса на трёхслойных плёнках (*Fe/Si/Fe*) было показано (по сдвигу резонансного поля при облучении (δH_p^{ind}) рисунок 1.3), что наблюдаемый эффект не сводится к простому нагреву образца под влиянием внешнего облучения, а именно, существует значительный вклад в межслоевое взаимодействие, связанное с фотогенерацией носителей тока. При этом вклад фотоиндуцированного изменения зависит от температуры и при низких температурах этот фотоиндуцированный вклад в константу обменного взаимодействия между слоями железа является антиферромагнитным [20].

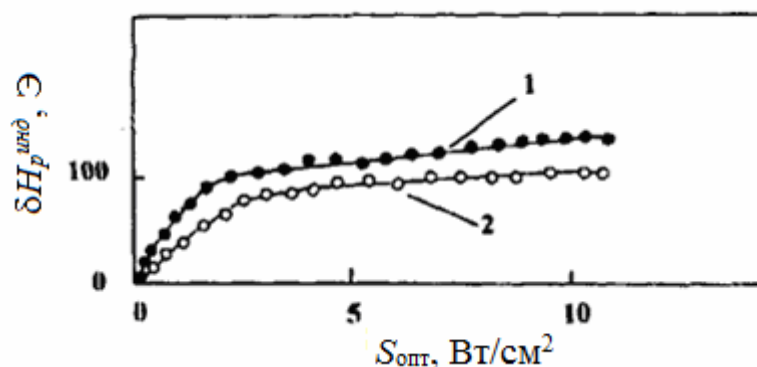


Рисунок 1.3 – Зависимости сдвига резонансного поля плёнок $Fe/Si/Fe$ от освещённости: кривая 1 – $d_{Si} = 1$ нм; 2 – $d_{Si} = 2$ нм; $T = 80$ К

Объяснить поведение межслоевой связи в многослойной системе Fe/Si оказалось значительно сложнее, чем в системах из металлических мультислоёв. Экспериментальное изучение мультислоёв Fe/Si проводилось ранее на структурах, полученных, в основном, методами высоковакуумного осаждения испаряемых материалов, такими как методы молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и магнетронного распыления на различные подложки: $Si(100)$, $Si(111)$, $Ge(001)$, $Cu(100)$, стекло и др., температура которых варьировалась от 40 до 1000 К [22–24]. Причём при анализе полученных структур различные авторы отмечают как образование различных силицидов толщиной до 2 нм на границах раздела, так и их отсутствие [22, 23]. Понимание микроскопических химических свойств силицида железа на интерфейсе Fe/Si , формирующегося в результате взаимодиффузии в процессе роста на границах Fe/Si при комнатной температуре или при отжиге образца [25], чрезвычайно важно, так как образование различных фаз может приводить к изменению физических свойств всей структуры.

Согласно фазовой диаграмме системы $Fe - Si$ (рисунок 1.4) [26, 27] при температурах меньше 1073 К существуют два стабильных силицида ($FeSi$ и $FeSi_2$). При этих температурах растворимость Si в Fe около 26 % (ат.). При достижении состава Fe_3Si твёрдый раствор кремния в объёмно-центрированной кубической решётке (ОЦК) Fe претерпевает фазовый переход «порядок-беспорядок» к упорядоченной α фазе с кубической ячейкой и со структурой типа Bi_3F .

Значительный вклад интерфейса в энергию системы $(Fe/Si)_n$ с нанометровыми слоями приводит к тому, что здесь наблюдаются фазы, отсутствующие на равновесной фазовой диаграмме. Ввиду малости объёма образующихся фаз идентифицировать и изучать их стандартными структурными дифракционными методиками сложно. Большей информативностью здесь обладают, например, исследования методом ядерного гамма-резонанса.

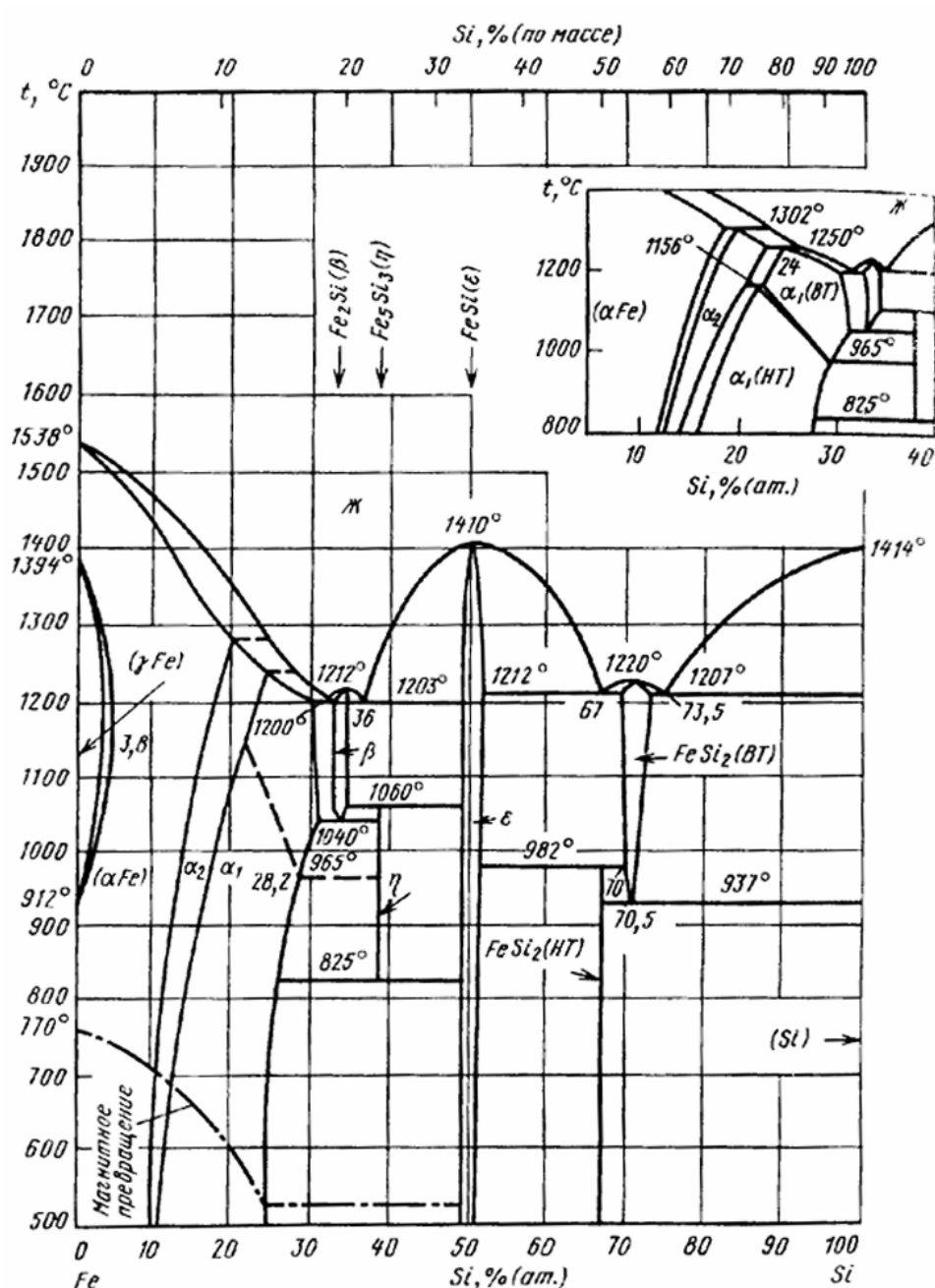


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма системы $Fe-Si$

Так, ранее было установлено, что в состав интерфейса *Fe*-на-*Si* входят $FeSi_2$ [23, 28–30,] $FeSi$ [22, 28, 31], Fe_2Si [32–34], Fe_3Si [35–38], в то время как в интерфейсе *Si*-на-*Fe* обнаружена только парамагнитная фаза $c-Fe_{1-x}Si$ [22, 35, 39, 40], но ряд авторов утверждает, что в состав интерфейса входит так же богатая железом ферромагнитная фаза [32, 33, 38]. Кроме того, интерфейсы *Fe*-на-*Si* и *Si*-на-*Fe*, по-видимому, различны по составу в связи с тем, что диффузия железа в кремний выше [22, 23, 32, 35, 41–43]. Было установлено также, что процесс силицидообразования на интерфейсах *Si*-на-*Fe* и *Fe*-на-*Si* асимметричен и по толщине [22, 32, 35, 39]

Таким образом, из вышесказанного следует, что граница раздела между слоями *Fe* и *Si* не резкая, и фактически содержит силициды железа, которые могут быть или ферро- или парамагнетиками при комнатной температуре, причём их магнитные свойства могут оказывать отрицательный эффект на транспорт носителей спина.

Другими возможными источниками спин-поляризованных электронов в структурах системы «ферромагнитный металл/полупроводник» могут выступать силициды марганца, которым в этой связи уделяется в последние годы большое внимание [44–46]. Хотя в объёмной фазе эти соединения либо имеют очень низкую температуру Кюри (T_C), либо немагнитны, в сверхтонких слоях они способны обладать высокотемпературным ферромагнетизмом. Теоретические оценки T_C , проведённые для метастабильных слоёв $MnSi$ со структурой типа *B2* (рисунок 1.5), стабилизированной поверхностью *Si*(100), показали, что для плёнок толщиной в один и два монослоя эта температура может достигать соответственно 241 и 328 К. Кроме того, было показано, что в такой структуре может наблюдаться высокая степень поляризации на уровне Ферми в пределах 30–50 %, в зависимости от толщины слоёв $MnSi$ [47–49].

Формирование магнитных структур на основе марганца требует детального знания процессов взаимодействия атомов *Mn* с поверхностью кремния, а также реакций, протекающих в системе Mn/Si при повышенных температурах. Этим

вопросам посвящён ряд статей, авторы которых подробно исследовали рост плёнок марганца на поверхности $Si(111)7\times7$ и формирование на ней тонких слоёв $MnSi(111)$ методом твердофазной эпитаксии [45, 50–53].

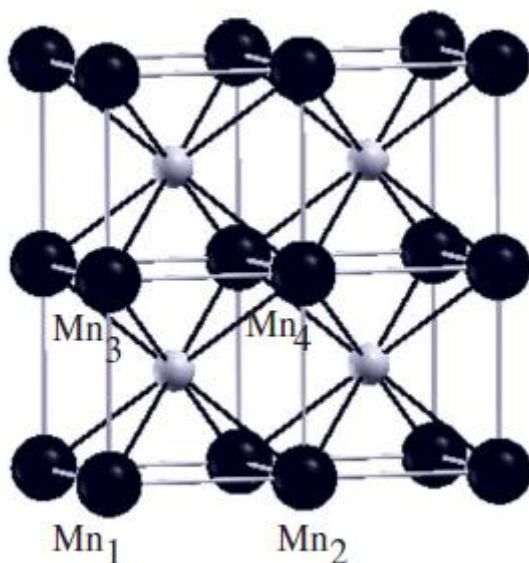


Рисунок 1.5 – Элементарная ячейка ($2\times1\times2$) объёмного $MnSi$ с кристаллической структурой типа $B2$. Большие чёрные сферы представляют собой атомы Mn , небольшие серые сферы – атомы Si [49]

Что касается полученных экспериментальных данных для сплавов $Si_{1-x}Mn_x$, то они ставят серьёзные вопросы о природе наблюдаемого высокотемпературного ферромагнетизма. Ферромагнитные свойства с температурой Кюри $T_c \approx 250\text{--}400\text{ K}$ наблюдались в сплавах $Si_{1-x}Mn_x$ с низким или умеренным ($x \approx 0.001\text{--}0.1$) содержанием марганца, полученных методами вакуумного осаждения [54], ионной имплантации [55] и магнетронного напыления марганца [56], однако механизм этого порядка остаётся неясным. В плёнках $Si_{1-x}Mn_x$, полученных лазерным распылением, обнаружен ферромагнетизм ниже 250 K [57]. С другой стороны, в сплавах $\alpha\text{-}Si_{1-x}Mn_x$ ($0.01 < x < 0.175$), полученных легированием аморфного кремния марганцем с последующей гомогенизацией сплава, ферромагнитный (ФМ) порядок не был обнаружен [58], хотя в магнитной восприимчивости этих сплавов в широком диапазоне составов наблюдался закон Кюри-Вейса с очень малым эффективным моментом (менее $0.1\text{ }\mu\text{B}/Mn$).

Физический механизм образования дальнего магнитного порядка при малой концентрации магнитных ионов в полупроводниковой матрице не вполне ясен. Наряду с дальнодействующим механизмом, образованным вследствие s - d обменного взаимодействия Шубина-Вонсовского, предлагаются механизмы за счёт дефектов, сформированных при росте плёнки [59]. Тем не менее, работы по созданию и исследованию свойств разбавленных магнитных полупроводников на основе кремния и германия продолжаются. Наиболее перспективным направлением в настоящее время считается создание разбавленных магнитных полупроводников введением магнитных ионов в полупроводниковую матрицу периодическим образом в виде ультратонких слоёв (субмонослойных или монослойных). Этот метод в полупроводниковой технологии получил название дельта-легирования, а конструируемые при этом системы получили название дискретных магнитных сплавов [60]. Данный метод может быть успешно реализован в процессе МЛЭ. Началом экспериментальных работ по созданию подобных магнитных наноструктур в системе Si/Mn можно считать работу [61]. Механизм формирования межслоевого обменного взаимодействия в таких системах рассмотрен в работах [62, 63]. В последнее время резко увеличилось число работ, посвящённых исследованиям начальных этапов роста Mn на подложках $Si(100)2\times1$, в том числе с толщиной слоя менее 0.3 монослоя (ML) [64–67].

Таким образом, при наличии большого количества работ, посвящённых системам Fe/Si и Mn/Si , нет полного понимания, как и в какой последовательности формируются различные соединения на границе раздела слоёв «ферромагнитный металл/полупроводник», что вносит неопределённость в понимание формирования их структуры и свойств. Причём необходимо учитывать и тот факт, что на свойства получаемых образцов и состав интерфейсов на границах раздела многослойных структур влияет также большое разнообразие факторов, связанных с технологией их получения – метод получения образца, температура подложки, скорость осаждения материала, качество подложки и др. Варьируемые

технологические аспекты могут кардинально влиять на структуру растущих плёнок, а вследствие этого и на физические свойства структур в целом. Поэтому проблема получения и исследования многослойных структур «ферромагнитный металл/полупроводник» с контролируемой *in situ* технологией остаются важными и актуальными задачами физики конденсированного состояния.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования плёночных наноструктур *Fe-Si* и *Mn-Si*, полученных методом сверхвысоковакуумного испарения, было применено разнообразное современное технологическое и исследовательское оборудование, позволяющее определить элементный состав, структурные, оптические, магнитные, магнитооптические, магнитотранспортные свойства полученных структур и установить их взаимосвязь.

2.1 Технологическое оборудование

Технологические работы по созданию исследуемых наноразмерных структур осуществлялись на оборудовании, расположенном в лаборатории Физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского, методом термического осаждения в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) на многомодульном сверхвысоковакуумном комплексе молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [68–73]. Используемый метод синтеза тонких плёнок основан на молекулярной эффузии паров исходного вещества и последующей его кристаллизации на поверхности подложки. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) отличается от других технологий изготовления тонких плёнок малыми скоростями осаждения плёнок (менее 1000 нм/час) и высокими требованиями к вакууму (давление остаточных газов не должно быть выше 1×10^{-7} Па). Эти особенности методики МЛЭ позволяют решить следующие задачи при получении тонких плёнок [74, 75]:

а) получение монокристаллов высокой чистоты – за счёт роста в сверхвысоком вакууме и высокой чистоты потоков вещества;

б) выращивание сверхтонких структур с резкими изменениями состава на границах – за счёт относительно низких температур роста, препятствующих взаимной диффузии;

в) получение гладких бездефектных поверхностей для гетероэпитаксии – за счёт ступенчатого механизма роста;

г) получение сверхтонких слоёв с контролируемой толщиной – за счёт точности управления потоками и относительно небольших скоростей роста;

д) создание структур со сложными профилями состава и/или легирования;

е) создание структур с заданными внутренними напряжениями растяжения или сжатия.

Малая скорость осаждения в методе МЛЭ позволяет контролировать толщину каждого осаждаемого слоя вплоть до одного атомного слоя. Термин «лучевая эпитаксия» означает процесс, когда после испарения атомы осаждаемого материала попадают на подложку, не взаимодействуя с атомами остаточных газов атмосферы, так как длина свободного пробега испарившихся атомов в условиях сверхвысокого вакуума превышает размеры вакуумной камеры.

В ходе роста температура подложки обычно поддерживается на умеренно повышенных значениях, которые, с одной стороны, достаточно высоки, чтобы прибывающие атомы могли мигрировать по поверхности и встраиваться в решётку, а с другой стороны, не настолько высоки, чтобы вызывать диффузное перемешивание между слоями в объёме уже выращенной плёнки. Успех процесса эпитаксии зависит от соотношения между параметрами решётки плёнки и подложки, а также правильно выбранных соотношений между интенсивностями падающих пучков и температуры подложки [74, 75].

В работе [76] приведена следующая классификация методик получения эпитаксиальных слоёв различных металлических силицидов, основанных на технологии МЛЭ:

– твердофазная эпитаксия – методика, при которой тонкие металлические слои осаждаются на атомарно чистую подложку при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума, а после напыления образец нагревается до высокой температуры с образованием эпитаксиального силицида;

– реактивная эпитаксия – атомы металла осаждаются сразу на нагретую до заданной температуры поверхность подложки. В этом случае перемешивание атомов осаждаемого материала и подложки происходит быстрее вследствие очень активной атомной диффузии;

– молекулярно-лучевая эпитаксия – методика, в которой реализуется одновременное напыление атомов металла и кремния в определённом стехиометрическом соотношении на нагретую поверхность подложки, причём дальняя диффузия атомов ограничена. Часто при выращивании силицидов в МЛЭ применяется шаблонный метод. Он состоит из двухстадийного процесса, при котором сначала при низкой температуре формируется хорошо контролируемый матричный тонкодисперсный (1 нм) слой с помощью твердофазной эпитаксии (ТФЭ), на котором при более высокой температуре с помощью МЛЭ выращивается более толстый эпитаксиальный силицид.

– химическо-лучевая эпитаксия – методика, в которой дополнительно используются газы высокой чистоты (силан, дисилан, карбонилы металлов) при осаждении атомов металла и Si на нагретую подложку Si в камере МЛЭ. Этот метод обеспечивает равномерное и селективное осаждение на больших участках подложки. При использовании метода химической лучевой эпитаксии реакции в газовой фазе не влияют на рост эпитаксиальных структур из-за большой средней длины свободного пробега молекул газа при низких давлениях, и рост определяется только химическими реакциями на поверхности образца.

– ионно-лучевая имплантация – методика, в которой осуществляется имплантация атомов металлов в поверхностный слой поверхности Si путём бомбардировки пучком ионов с высокой энергией (10–2000 КэВ). При последующем нагревании происходит отжиг и формируется сплошной эпитаксиальный силицидный слой.

– импульсное лазерное осаждение – в данной методике плёнки получают одно- или многоимпульсным лазерным облучением металлических или композитных мишеней. Часто силицидные слои являются поликристаллическими.

Наилучшие результаты при выращивании эпитаксиальных слоёв методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) достигались путём лазерной абляции из стехиометрических мишеней на нагретые подложки.

В данной работе были использованы первые три методики получения различных эпитаксиальных слоёв и металлических силицидов, а именно твердофазная эпитаксия (ТФЭ), реактивная эпитаксия (РЭ) и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ).

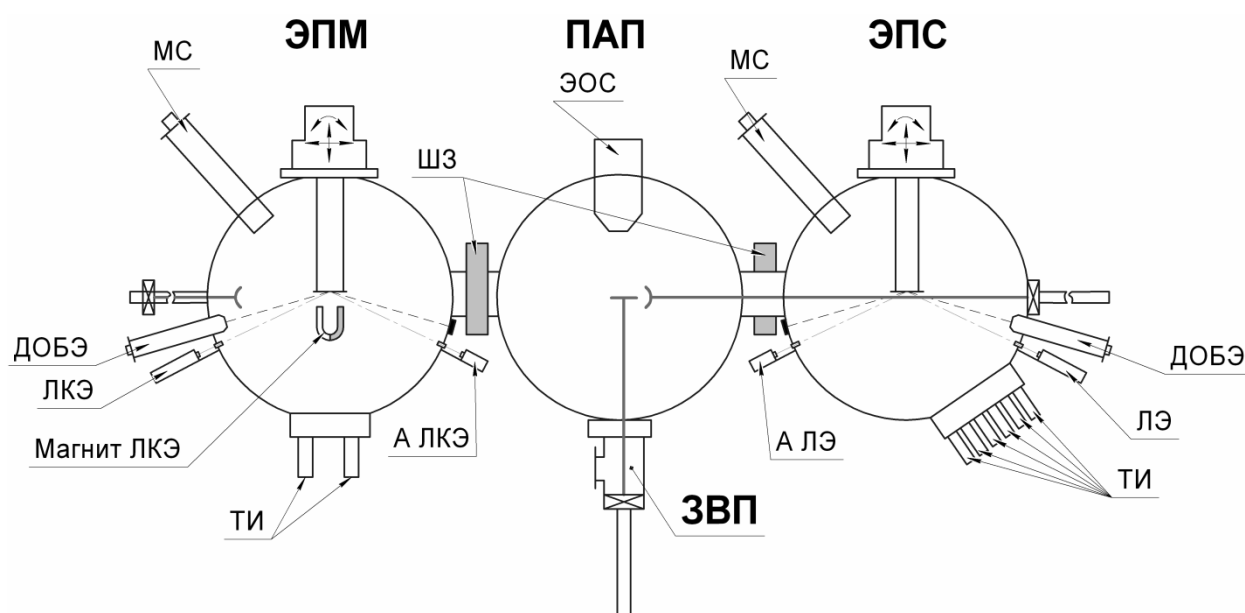


Рисунок 2.1 – Схема установки МЛЭ «Ангара». ЭПМ – модуль эпитаксии элементарных полупроводников, металлов и диэлектриков; ЭПС – модуль эпитаксии полупроводниковых соединений; ПАП – модуль анализа и подготовки подложек; ЗВП – модуль загрузки и выгрузки подложек; ТИ – тигельные испарители; ЛКЭ – лазерный Керр-эллипсометр (А – анализатор); ЛЭ – лазерный эллипсометр (А – анализатор); ДОБЭ – дифрактометр отражённых быстрых электронов; МС – масс-спектрометр; ШЗ – шиберный затвор [77]

Технологический комплекс МЛЭ «Ангара» (рисунок 2.1) состоит из двух технологических камер и камеры подготовки и анализа подложек, представляющих собой цилиндры из нержавеющей стали диаметром 500 мм и длиной 1000 мм, установленные на отдельных станинах. Предельный вакуум в

камерах составляет 1×10^{-8} Па. Все камеры, включая модуль загрузки и выгрузки подложек, соединены пневматическими шиберными затворами, которые позволяют соединять и разъединять камеры без нарушения вакуума в системе. Все конструктивные элементы выполнены из немагнитных материалов.

Для исследования кристаллической структуры поверхности образца в технологических камерах встроены дифрактометры отражённых быстрых электронов, которые позволяют проводить контроль чистоты поверхности подложек и толщин растущих эпитаксиальных плёнок на поверхности непосредственно во время их роста. Помимо дифрактометров и оже-спектрометра 09ИОС-3 из аналитического оборудования в технологических камерах имеются два модернизированных масс-спектрометра МХ-7304 для контроля остаточных газов и состава молекулярных пучков. Немаловажно наличие двух встроенных лазерных эллипсометров ЛЭФ-71 (производство Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН (ИФП СО РАН), г. Новосибирск) [78, 79], позволяющих изучать оптические характеристики растущих структур. В качестве источников света в эллипсометрах используются *HeNe* лазеры с длиной волны излучения 632.8 нм. Длительность однократного эллипсометрического измерения не превышает 1 мс.

Для нагрева и очистки подложек в технологических камерах установлена печь, которая позволяет нагревать образцы до температуры порядка 1300 К. Печь выполнена в виде спирали-меандра из тантала и защищена термоизоляционным корпусом [69]. Контроль нагрева испарителей и поддержания заданной температуры осуществляется с помощью автоматизированной системы управления, включающей в себя контроллер «Технолог-2» (разработан в ИФП СО РАН) [80] и персональный компьютер с установленным программным обеспечением, осуществляющий управление контроллером по протоколу USB. При этом контроллер «Технолог-2» передаёт команды силовым блокам питания «Импульс» [81] по протоколу RS-232 для задания мощности нагрева испарителей.

Температуры испарителей измеряются с помощью вольфрам-рениевых термопар, находящихся в непосредственной близости от эффузионного источника.

Для обеспечения точной установки образца при оптических и дифракционных *in situ* измерениях, а также для механического перемещения образцов в камере реализован манипулятор с пятью степенями свободы, к которому прикреплен держатель подложек и нагревательная печь.

2.2 Технология приготовления подложек

В работе исследуемые структуры в основном были получены на монокристаллических пластинах кремния с ориентацией поверхности (001) и (111). Перед синтезом наноразмерных структур каждая подложка подвергалась химической обработке на воздухе с последующим термическим отжигом в сверхвысоком вакууме. Особенности термической обработки подложек зависели от проводимого эксперимента.

Химическая обработка подложек кремния была основана на методике, предложенной в работе [82], и состояла из трёх этапов: обезжиривания, удаления естественного слоя оксида с подложки Si и формирования пассивационной плёнки из оксида (SiO_2) толщиной ~ 1.5 нм на поверхности Si . Химическая подготовка проводилась следующим образом:

1. Удаление органики в горячем растворе, состоящем из водного аммиака (NH_4OH), перекиси водорода (H_2O_2) и бидистиллированной воды (H_2O) в соотношении: $NH_4OH:H_2O_2:H_2O = 1:1:1$ при $T = 350$ К; время выдержки в растворе 120 секунд.

2. Удаление естественного оксида кремния (SiO_2) посредством выдержки пластины кремния в 40 % растворе фтористо-водородной кислоты (HF) при комнатной температуре в течении 30 секунд.

3. Окисление поверхности кремния в растворе $NH_4OH:H_2O_2:H_2O = 1:1:1$ при комнатной температуре в течении 30 секунд.

4. Сушка пластин в парах изопропилового спирта (C_3H_8O).

После каждой стадии химической обработки осуществляется тщательная очистка пластин от остатков химических растворов бидистиллированной водой.

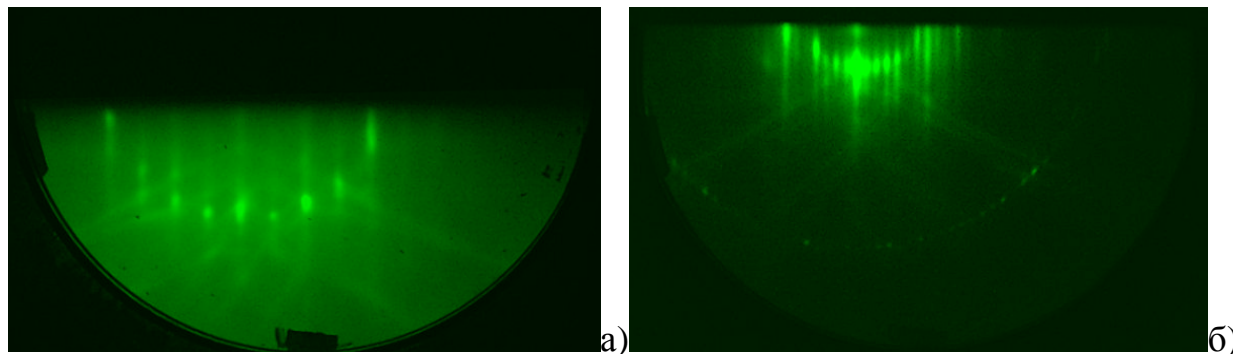


Рисунок 2.2 – Картины ДОБЭ после термического отжига от:

а) – $Si(001)2\times1$; б) – $Si(111)7\times7$

После химической обработки подложка загружалась в камеру сверхвысокого вакуума, где она отжигалась при определённых условиях. Для получения атомарно чистой поверхности подложки $Si(001)$ и $Si(111)$ подвергались термическому отжигу, который заключался в следующем: пластина Si постепенно нагревалась в течении 3 часов до 900 К со средней скоростью 4 градуса в минуту и выдерживалась при этой температуре 15 минут, при этом давление в камере не поднималось выше 5.6×10^{-7} Па. Далее осуществлялся резкий нагрев подложки до 1050 К с 30-секундной выдержкой, после чего температура снова снижалась до 900 К. Весь процесс очистки контролировался *in situ* методом ДОБЭ. Данные «импульсы» производились до тех пор, пока на дифракционной картине не появлялись дополнительные рефлексy от реконструированной поверхности (рисунок 2.2), что свидетельствовало о получении атомарно чистой поверхности кремния.

В случае, когда напыление исследуемых наноструктур осуществлялось на поверхность, покрытую буферным слоем SiO_2 , подложки подвергались дополнительным процедурам, а именно: после получения атомарно чистой поверхности пластина извлекалась из вакуумной камеры (в среде азота) и

производилось дополнительное химическое окисление в растворе $NH_4OH:H_2O_2:H_2O = 1:1:1$ при $T = 350$ К в течение 30 минут. Данная процедура проводилась для получения на поверхности однородного слоя оксида SiO_2 , толщина которого, по данным быстродействующей спектральной эллипсометрии, составляла порядка 1–2 нм. После дополнительной химической обработки на воздухе подложка снова помещалась в вакуумную камеру, где обезгаживалась в течение 4 часов при температуре порядка 600 К.

2.3 *In situ* методы исследования

2.3.1 Лазерная отражательная эллипсометрия

Под термином *эллипсометрия* понимают оптический метод исследования поверхностей и объёмных сред, основанный на анализе амплитудных и фазовых изменений световой волны при её взаимодействии с исследуемым объектом. Здесь анализируются поляризационные свойства волны, отражённой от поверхности образца, так называемая отражательная эллипсометрия. Идеи и принципы эллипсометрии используются в очень широком спектре исследовательских методик, захватывая область от микроволнового излучения (радиоволновая эллипсометрия) до мягкого рентгеновского излучения (эллипсометрия синхротронного излучения). Но наиболее простыми являются эллипсометрические исследования в области 220–800 нм, близкой к видимому свету, что соответствует энергии фотона 1.5–6 эВ (ближний инфракрасный, видимый и ближний ультрафиолетовый диапазоны).

При эллипсометрических измерениях линейно-поляризованный луч света после отражения приобретает эллиптическую поляризацию, параметры которой определяются экспериментально в виде отношения комплексных коэффициентов отражения R_p , R_s . В силу исторических причин это отношение представляют в виде:

$$r \equiv \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (2.1)$$

$$\operatorname{tg}\Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|},$$

$$\Delta = \arg \frac{R_p}{R_s},$$

где параметры Ψ и Δ являются измеряемыми на эллипсометре величинами и которые называют *эллипсометрическими углами* [83, 84]. Величина ρ называется *комплексным эллипсометрическим параметром*. Уравнение (2.1) получило название *основного уравнения эллипсометрии* [83].

Для исследования оптических свойств получаемых структур вакуумная установка молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» оснащена быстродействующим лазерным эллипсометром ЛЭФ-751М [85] с газовым гелий-неоновым лазером (длина волны 633 нм), который позволяет исследовать плёнки *in situ* во время напыления.

2.3.2 Дифракция отражённых быстрых электронов

Для *in situ* исследования кристаллической структуры поверхности образцов использовался метод дифракции отражённых быстрых электронов (ДОБЭ, англ. reflection high-energy electron diffraction (RHEED)) [86], где электронный луч, сформированный электронной пушкой, попадая на образец под скольльзящим лучом порядка 1–3° и отражаясь от него, формирует дифракционную картину на люминесцентном экране.

Чувствительность к структуре поверхности в методе ДОБЭ достигается тем, что первичный пучок электронов падает на поверхность под малым скольльзящим углом, и детектируемые дифракционные пучки выходят также под малыми углами к поверхности. В результате на всём пути свободного пробега высокоэнергетические электроны остаются в образце в приповерхностной области толщиной в несколько атомных слоёв (например, электроны с энергией 50–100 кэВ имеют длину свободного пробега порядка 100 нм и при угле падения

около 1° проникают на глубину порядка 1 нм) [86]. Ещё одной важной особенностью данного метода является то, что измерения можно проводить непосредственно во время получения наноструктур.

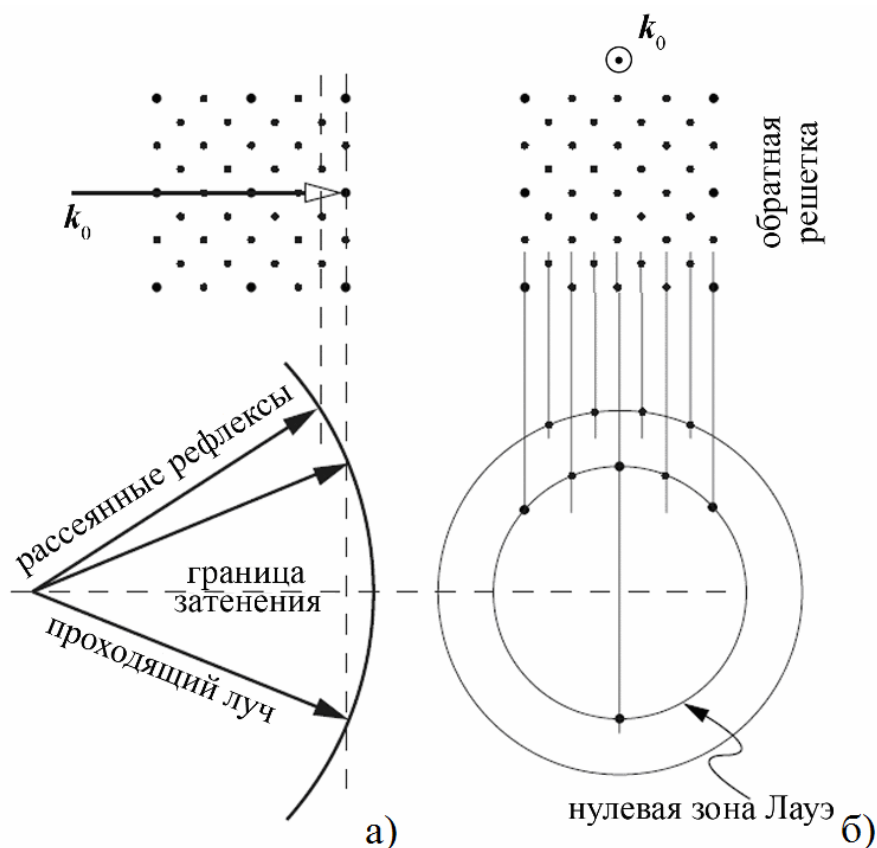


Рисунок 2.3 – Схема получения дифракционной картины от реконструкции $c(4 \times 4)$ на поверхности (100), k_0 – волновой вектор падающей волны;
а) – проекция сбоку, б) – фронтальная проекция [77]

В связи с тем, что пучок электронов падает на исследуемую поверхность под скользящим углом, метод ДОБЭ особенно чувствителен к качеству поверхности тонких плёнок [86]. Если поверхность идеальная и абсолютно ровная, то на картине ДОБЭ наблюдаются точечные рефлексы, упорядоченные по окружности (рисунок 2.3). Если поверхность имеет незначительные неровности, то наблюдаются полосы. Если же на поверхности присутствует множество трёхмерных островков, то картина ДОБЭ может представлять собой совокупность дифракционных точечных рефлексов «на просвет» («на прохождение»). На сильно вицинальных подложках дифракция «на просвет» может наблюдаться

даже в случае ровной поверхности плёнок. При послойном или квазидвумерном росте структуры методом ДОБЭ можно зафиксировать осцилляции интенсивности зеркального рефлекса, из анализа которых можно судить о скорости формирования отдельных атомных слоёв [75, 86, 87].

2.3.3 Электронная оже-спектроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

В настоящее время одним из самых распространённых методов исследования поверхности и границ раздела твёрдых тел является метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Электронная оже-спектроскопия (англ. *auger electron spectroscopy (AES)*) применяется для получения качественного и количественного анализа состава поверхности, получения химических профилей по толщине образца, исследования процессов адсорбции, десорбции, эпитаксиального роста тонких плёнок, диффузии примесей из объёма к поверхности, для исследования зонной структуры твёрдого тела и т.д. [88, 89].

Ещё одним широко используемым методом анализа поверхности является спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) (англ. *electron energy loss spectroscopy (EELS)*), где из анализа спектров можно получить информацию об электронной структуре поверхностных и объёмных зон. Для чистой поверхности кристалла энергетическое положение пиков, соответствующих возбуждениям плазменных колебаний в электронной системе, является характеристикой вещества, что позволяет идентифицировать отдельные элементы. При наличии поверхностных загрязнений или окисленных плёнок наблюдается изменение положения пиков плазменных потерь и сильное ослабление интенсивности пиков поверхностных плазмонов. Эта особенность спектров позволяет по эволюции интенсивности и положений пиков плазменных потерь характеризовать состав и структуру поверхности, исследовать глубинный профиль концентраций элементов и т.д. Несомненным достоинством метода

является также то, что спектроскопия характеристических потерь энергии электронами позволяет проводить исследования поверхности твёрдых тел при уменьшении энергии первичных электронов до 50 эВ.

Как показывают экспериментальные данные, вид спектра вторичных электронов практически не меняется при изменении энергии первичных электронов. Кроме двух достаточно больших по интенсивности пиков истинно вторичных и упруго отражённых электронов, в спектре вторичных электронов на бесструктурном фоне наблюдаются слабо выраженные максимумы. Положение некоторых из них (максимумы 1 на рисунке 2.4) не зависит от энергии первичных электронов, другие (максимумы 2) смещаются синхронно с изменением энергии первичных электронов. Пики 1 обусловлены выходом с поверхности *оже-электронов*. Наиболее простой и распространённый приближённый метод количественного анализа в электронной оже-спектроскопии – метод коэффициентов элементной чувствительности [89–91].

Группа максимумов 2, расположенная вблизи пика упруго отражённых электронов, соответствует первичным электронам, испытавшим дискретные потери энергии при взаимодействии с поверхностью. Эти потери энергии характеризуют вещество поверхности и называются *пиками характеристических потерь энергии электронами* [89].

Пики характеристических потерь энергии электронами располагаются вблизи пика упруго отражённых электронов (рисунок 2.4). В отличие от положения пиков оже-электронов, не зависящих от энергии первичных электронов, положение пиков характеристических потерь определяется энергией падающего пучка электронов E_p . При смещении максимума пика упруго отражённых электронов вследствие изменения E_p , пики характеристических потерь смещаются вместе с ним, оставаясь на одинаковом энергетическом расстоянии от упругого пика. Разность энергий упругого пика и пика характеристических потерь называется *энергией потерь* $E_p - E$. В методе СХПЭЭ

для исследования поверхности твёрдых тел используются сравнительно малые энергии первичных электронов до 50 эВ [88].

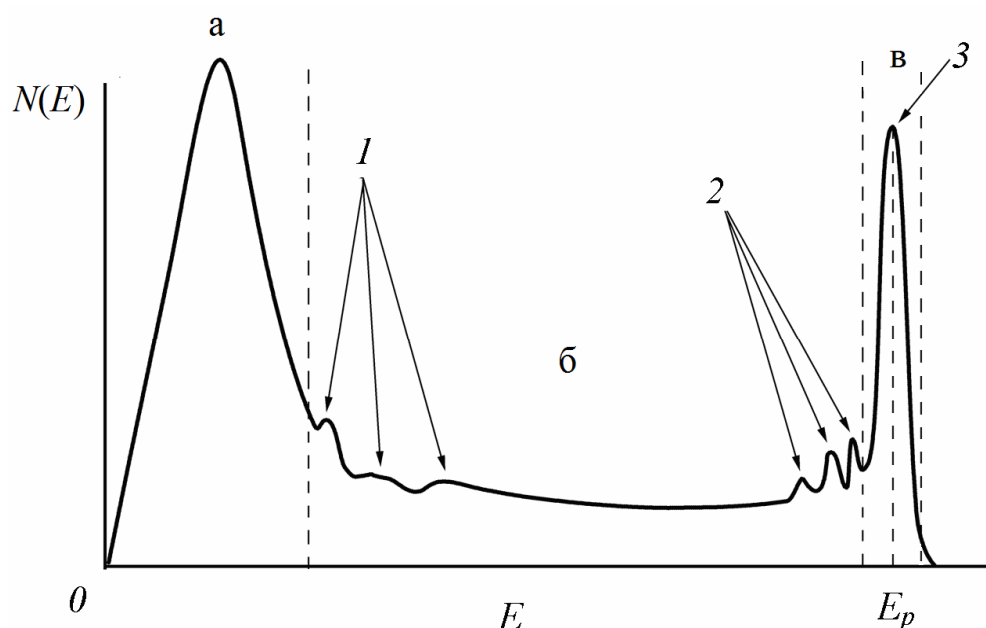


Рисунок 2.4 – Схематический вид кривой распределения вторичных электронов по энергии. Область а) – истинно вторичные электроны; б) – неупруго отражённые электроны; в) – упруго отражённые электроны

В данной работе *in situ* анализ элементного и химического состава плёнок Fe был осуществлен методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами на установке МЛЭ «Ангара» с использованием оже-спектрометра 09-ИОС-3 с анализатором типа «цилиндрическое зеркало». Оже-спектры записывались при энергии первичных электронов 3 кэВ в интервале энергий 30–800 эВ. Спектры характеристических потерь энергии электронами регистрировались в дифференциальном режиме dN/dE (N – число электронов с энергией E) при энергии первичных электронов 1.2 кэВ. Для количественного анализа экспериментальные спектры были нормированы на интенсивность упругого пика, продифференцированы и сглажены. Энергетическое положение пиков потерь энергии электронов определялось по максимумам кривой: $-d^2N/dE^2$.

2.4 *Ex situ* методы исследования

2.4.1 Структурные измерения и определение элементного состава

2.4.1.1 Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РФСА) (англ. x-ray fluorescence (XRF)) относится к физическим методам элементного анализа состава исследуемых объектов, содержащих элементы от Ca ($Z = 20$) до U ($Z = 92$).

В основе метода РФСА лежат физические процессы, приводящие к появлению характеристического рентгеновского излучения при воздействии на вещество потоком высокоэнергетических электронов либо первичных рентгеновских фотонов [92]. Процесс излучения флуоресцентных фотонов происходит в два этапа: образование электронной вакансии на одном из внутренних энергетических уровней атома под воздействием внешнего высокоэнергетического излучения и выход флуоресцентного кванта при заполнении вакансии электроном из вышележащего энергетического уровня. Испущенное в этих процессах рентгеновское излучение может быть использовано для качественного и количественного анализа химического состава исследуемого вещества. Замечательным свойством рентгеновского характеристического излучения является явно выраженная зависимость энергий соответствующих линий рентгеновских переходов от порядкового номера элемента Z . Согласно закону Мозли [93], между длиной волны λ рентгеновской линии и атомным номером Z существует соотношение:

$$\lambda \sim 1/Z^2. \quad (2.2)$$

Особенностью данного метода является возможность одновременного выполнения анализа качественного состава и количественного содержания элементов с погрешностью до $10^{-2} \%$ [92, 94].

Преимуществами метода РФСА являются: простота анализа спектральных зависимостей из-за небольшого количества линий и слабое влияние химического окружения, отсутствие необходимости особой подготовки образца, высокая объёмная чувствительность метода (на глубину в несколько мкм). Закон Мозли, лежащий в основе качественного РФСА анализа, позволяет установить однозначную связь между измеренными длинами волн характеристического рентгеновского спектра и его атомным номером. Иными словами, качественный РФСА анализ состава образца заключается в идентификации линий, испускаемых образцом, и определении по этим линиям элементов, входящих в его состав. Количественный РФСА анализ основан на измерении интенсивности линий отдельных элементов, находящихся в изучаемом образце.

В настоящей работе методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа проводились измерения интегральных толщин осаждаемых материалов на подложку с целью калибровки эллипсометрических методов технологического контроля геометрии растущих структур. РФСА измерения осуществлялись на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X компании Thermo Scientific [95] и рентгенофлуоресцентном спектрометре Bruker Pioneer S4 компании Bruker [96].

2.4.1.2 Рентгеновская дифрактометрия и рентгеновская рефлектометрия

В данной работе при исследованиях фазового состава поверхности образцов методом рентгенодифракционного анализа (РДА) (англ. x-ray diffraction (XRD)) [97] применялся порошковый дифрактометр D8 ADVANCE (Cu $K\alpha_{1,2}$ -излучение) с линейным детектором VANTEC [98] и дифрактометр рентгеновский PANalytical X'Pert PRO (Co $K\alpha$ и Cu $K\alpha$ -излучение) с твердотельным детектором PIXcel [99].

Физический принцип работы рентгеновского дифрактометра основан на уникальности кристаллического строения различных фазовых модификаций

химических соединений. Любое вещество в кристаллической форме характеризуется определённым набором межплоскостных расстояний d с различными ориентациями. Когда монохроматический рентгеновский пучок с длиной волны λ попадает на систему кристаллических плоскостей под углом θ , то согласно условию Брэгга $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ наблюдается явление дифракции рассеянных фотонов, где n – целое число.

Закон Брэгга удовлетворяется одновременно для различных наборов плоскостей в поликристаллическом образце, и, как следствие, на дифрактограмме исследуемого образца при изменении угла θ формируются рентгеновские рефлексы – пики интенсивности излучения. Угловая зависимость распределения пиков на дифрактограмме характеризует определяемое вещество образца.

Самый распространённый вид дифрактометрических исследований – это качественный и количественный анализ фазового состава образца. В основе рентгеноструктурного анализа (РСА) лежат следующие принципы [92, 100, 101]:

- порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества;
- каждая кристаллическая фаза даёт всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний d_{hkl} ;
- рентген-дифракционный спектр от смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров;
- дифракционный спектр смеси позволяет количественно оценить соотношение кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце, т.е. соотношение интенсивностей присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз пропорционально содержанию этих фаз в нём.

Метод рентгеновской дифрактометрии позволяет проводить анализ тонких плёнок. Для этого используется специальная оптика, обеспечивающая коллинеарность рентгеновского пучка и облучение образца под малым углом к поверхности, так называемый метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (англ. small angle x-ray scattering (SAXS)). При этом излучение не

проникает в глубину образца и взаимодействует в основном с поверхностным слоем. В результате дифракционные пики отражения от поверхности образца оказываются гораздо интенсивнее, чем пики от подложки. Это позволяет определить состав поверхности методом сравнения дифрактограммы чистой подложки без покрытия и с нанесённым покрытием.

Использование метода рентгеновской рефлектометрии (РР) (англ. x-ray reflectometry (XRR)) даёт возможность определить такие параметры структуры как толщина слоёв, профиль распределения плотности материала по глубине, среднеквадратичную амплитуду шероховатости интерфейсов. Исследования образцов методом рентгеновской рефлектометрии в данной работе проводились на испанской станции CRG SpLine в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF) [102], где использовались фотоны фиксированной длины волны $\lambda = 0.9538 \text{ \AA}$ (13 кэВ).

Для исследования образца методом рентгеновской рефлектометрии не требуется наличие кристаллической решётки, поскольку XRR основана на рассеянии рентгеновских лучей на градиенте плотности. При этом измерение интенсивности отражённого сигнала как функции угла падения производится в области малых углов. В литературе этот рентгеновский метод традиционно описывают в терминах оптической физики. Рентгеновская рефлектометрия позволяет исследовать не только кристаллические, но и аморфные материалы.

2.4.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (англ. transmission electron microscopy (TEM)) – разновидность микроскопии, в которой для получения увеличенного изображения или дифракционной картины используются электроны, прошедшие через образец. Этот метод может быть использован для визуализации атомных плоскостей и рядов с разрешением порядка 0.2 нм [92, 103]. Для изучения внутренних деталей методом ПЭМ обычно требуются образцы

толщиной менее 100–200 нм, так как чем больше толщина образца, тем выше должно быть ускоряющее напряжение пучка электронов. К тому же существуют методики, позволяющие наблюдать субмикронные магнитные структуры, используя методы электронной микроскопии на «просвет» [104].

В данной работе поперечный срез плёнок исследовался методом просвечивающей электронной микроскопии на электронных микроскопах JEM-2010 (производство фирмы JEOL, Япония) [105], оснащённом энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca X-sight, с ускоряющим напряжением до 200 кВ, и Hitachi HT7700 (производство фирмы Hitachi, Япония) [106], с ускоряющим напряжением до 120 кВ.

Для определения морфологии интерфейсов мы провели исследования методами сканирующей трансмиссионной электронной микроскопии (СТЭМ, англ. scanning transmission electron microscopy (STEM)) в сочетании со спектроскопией потерь энергии электронов на электронном микроскопе FEI Titan [107], оснащённом энергетическим фильтром Gatan Tridiem 866 ERS, в сочетании с возможностью регистрации спектров СХПЭЭ, при ускоряющем напряжении 300 кВ.

Перед проведением измерений образцы подвергались специальной обработке, которая включала в себя механическое истончение образца алмазными абразивами на воздухе и травление ионами инертных газов в условиях вакуума.

2.4.1.4 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) (англ. atomic-force microscope (AFM)) является разновидностью сканирующей зондовой микроскопии. Первый атомно-силовой микроскоп был создан Биннигом, Куэйттом и Гербером в 1982 году как модификация изобретённого ранее сканирующего туннельного микроскопа [108, 109].

Принцип работы атомно-силового микроскопа состоит в регистрации взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и острым зондом. В роли зонда обычно используется игла из монокристаллического кремния с радиусом острия в несколько нанометров, располагающаяся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила со стороны поверхности, действующая на зонд, приводит к изгибу консоли. Прохождение зонда над возвышенностями или впадинами приводит к изменению силы, действующей на зонд, и, как следствие, к изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя степень его изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности [110].

К достоинствам метода можно отнести: высокую помехоустойчивость, большую скорость сканирования, наилучшее качество сканирования поверхностей с резкими и большими перепадами рельефа. Недостатками метода являются: наличие артефактов от латеральных сил, действующих на зонд со стороны поверхности, действие на зонд капиллярных сил при сканировании в воздухе, которые увеличивают погрешность в определении высоты поверхности и непригодность метода для зондирования объектов с малой механической прочностью.

В данной работе исследование поверхности образцов проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа на базе зондовой нанолаборатории NTEGRA AURA компании NT-MDT [111]. Сканирующая зондовая нанолаборатория NTEGRA Aura – уникальная исследовательская платформа, разработанная для проведения комплексных экспериментов, включающих широкий спектр методов сканирующей зондовой микроскопии. При исследовании поверхности использовался также зондовый микроскоп Veeco MultiMode NanoScope IIIa SPM System [112]. АСМ измерения проводились в контактном и полуконтактном режимах.

2.4.1.5 Фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) (англ. photoelectron spectroscopy (PES)) – это наиболее широко используемый метод изучения электронной структуры заполненных состояний на поверхности и в приповерхностной области твёрдых тел, основанный на анализе энергетического спектра электронов, генерируемых при облучении образца фотонами в результате фотоэлектрического эффекта [86, 92].

В методе фотоэлектронной спектроскопии регистрируемые электроны испускаются поверхностью при облучении фотонами. В основе метода лежит фотоэлектрический эффект, когда электрон, первоначально находящийся в твёрдом теле в состоянии с энергией связи E_i , поглощает фотон с энергией $\hbar\omega$ и покидает твёрдое тело с кинетической энергией $E_{kin} = \hbar\omega - E_i - \phi$, где $\phi = E_{вакуум} - E_{Ферми}$ – работа выхода материала [86].

Спектры эмиссии фотоэлектронов содержат информацию об электронных уровнях атомов вещества и позволяют с высокой точностью идентифицировать отдельные химические элементы, присутствующие в веществе.

В зависимости от энергии (длины волны) фотонов, используемых для возбуждения электронов, фотоэлектронная спектроскопия обычно подразделяется на два типа [86]:

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) (англ. x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)), или электронная спектроскопия для химического анализа ЭСХА, в которой используется рентгеновское излучение с энергией квантов в диапазоне 100 эВ – 10 кэВ, что соответствует длинам волн от 10 до 0.1 нм, и которая применяется для зондирования глубоких остовных уровней;

- ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС), в которой используются фотоны ультрафиолетового спектрального диапазона 10–50 эВ, что

соответствует длинам волн от 100 до 25 нм, и которая применяется для изучения валентной зоны и зоны проводимости.

Следует заметить, что это разделение достаточно условно [86] как с точки зрения объекта исследования, поскольку достаточно условно само подразделение энергетических уровней на основные и валентные, так и с точки зрения используемых источников излучения – например, при использовании синхротронного излучения можно изучать фотоэмиссию в диапазоне от мягкого ультрафиолетового излучения до жёсткого рентгеновского.

В настоящей работе для того, чтобы получить информацию о составе нижних слоёв и интерфейсов системы *Fe-Si* в зависимости от глубины мы использовали обеспечивающую профилирование по глубине рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию с угловым разрешением (РФЭС УР, англ. angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS)) и фотоэлектронную спектроскопию в жёстком рентгене (РФЭС ЖР, англ. hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)).

В ARXPS методе, чтобы получить спектры XPS при нескольких углах излучения, образец наклоняют относительно анализатора [113]. Спектры были получены на Kratos AXIS Ultra XPS спектрометре, [114] оснащённом полусферическим анализатором (SPECS EA-10 Plus). Источник рентгеновского излучения с двойным анодом Mg K α (1.253 кэВ) и Al K α работал при постоянной мощности 120 Вт. Для регистрации ARXPS спектров было выбрано излучение Al K α ($E_{ph} = 1486.7$ эВ).

В методе HAXPES используются фотоны высокой энергии и фиксированная геометрия. Применение высокой изменяемой энергии фотонов и соответствующей ей кинетической энергии образующихся фотоэлектронов позволяет исследовать интерфейсы и слои, которые находятся на позициях в десять раз глубже, чем в стандартном XPS [92, 101]. В данной работе HAXPES спектры были получены на испанской станции CRG SpLine в Европейском центре синхротронного излучения. Профиль глубины представляется последовательно

появляющимися интенсивностями фотоэлектронов, испускаемых элементами образца с помощью изменения глубины выхода фотоэлектронов, изменяя энергию падающих рентгеновских лучей от 9 кэВ до 15 кэВ.

Исследование начальных стадий роста плёнок *Mn* на кремнии методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения (РФЭС ВР, англ. high-resolution x-ray photoelectron spectroscopy (HRXPS)) с использованием синхротронного излучения проводилось в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-8} Па) на российско-германском канале синхротронного излучения на накопительном кольце HZB BESSY II. Измерения проводились с использованием спектрометра CLAM, оснащённого двухсотмиллиметровым полусферическим анализатором. Энергетическое разрешение прибора (с учётом монохроматора) составляло 100 мэВ.

2.4.1.6 Мёссбауэровская спектроскопия

Метод мёссбауэровской спектроскопии (МС, англ. conversion electron mössbauer spectroscopy (CEMS)) базируется на явлении резонансного (безотдаточного) испускания и поглощения гамма-квантов атомными ядрами, находящимися в твёрдом теле. Условия, при которых исключаются потери энергии гамма-квантов на отдачу, выполняются при включении ядер в кристаллическую решётку. Это возможно в том случае, когда энергия отдачи E_R меньше, чем $\hbar\omega_E$ или $\hbar\omega_D$ – характерная энергия колебаний решётки (энергия фононов) [115, 116]. При этом линия испускания и линия поглощения хорошо совпадают. Условие равенства нулю потери энергии на отдачу ($E_R \rightarrow 0$) означает, что отдача не возбуждает фононы. В этом случае импульс отдачи $p_R = E_g/c$, возникающий в процессе излучения и поглощения гамма-кванта, воспринимается кристаллом как единым целым. Энергия отдачи

$$E_R = \frac{E_g^2}{2Mc^2} \quad (2.3)$$

будет бесконечно малой величиной ввиду того, что масса кристалла M будет чрезвычайно велика по сравнению с массой отдельного ядра. Таким образом, экспериментально наблюдаемая ширина резонанса Γ_a при $E_R \rightarrow 0$ должна быть примерно равна естественной ширине уровня Γ_0 . Следовательно, при данных условиях на эффект резонанса влияют только тепловые движения атомов. Причём, если температуры источника и поглотителя равны, что действительно реализуется на практике, то эффективная температура (находится из условия равенства полной потери энергии гамма-кванта на отдачу энергии доплеровского сдвига энергии гамма-кванта, обусловленной тепловым движением), при которой возможен резонанс, равна 227 К. Это означает, что даже при комнатной температуре должен наблюдаться гамма-резонанс на ядрах.

Мёссбауэровский эксперимент включает источник, поглотитель и детектор гамма-квантов. В случае эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии объектом исследования является источник гамма-квантов (они испускаются изомером – «мёссбауэровским» изотопом, находящимся в возбуждённом состоянии), а в случае абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии – поглотитель гамма-квантов. Для модуляции энергии резонансных гамма-квантов используется эффект Доплера: поглотитель приводят в движение относительно источника со скоростью $\pm V$, так что энергия гамма-квантов меняется на величину $\Delta E = \pm E_0(V/c)$, где E_0 – энергия изомерного перехода, c – скорость света в вакууме.

Мёссбауэровский спектр – это зависимость счёта детектора от скорости движения источника. Если симметрия локального окружения мёссбауэровского атома в источнике и поглотителе кубическая, то экспериментальный мёссбауэровский спектр представляет собой одиночную линию с шириной на полувысоте $\Gamma_0 = 2\hbar/\tau_0$, где τ_0 – время жизни изомера. Как правило, экспериментальные спектры уширяются за счёт сверхтонкого взаимодействия ядра с локальным окружением.

Если локальная симметрия мёссбауэровского атома в поглотителе или в источнике ниже кубической, то в результате взаимодействия квадрупольного

момента ядра eQ с тензором градиента электрического поля (ГЭП) на ядре энергетический уровень ядра расщепляется на несколько подуровней, и возникает «квадрупольное расщепление» мёссбауэровского спектра. Это взаимодействие описывается постоянной квадрупольного взаимодействия $C = eQU_{zz}$ (здесь U_{zz} – главная компонента диагонализированного тензора ГЭП) и параметром асимметрии тензора ГЭП. Например, для случая изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn спектры расщепляются на две симметричные линии (такой спектр обычно называют «квадрупольный дублет»), для случая изотопов ^{67}Zn , ^{73}Ge и ^{129}I спектр расщепляется на большее число компонент (такой спектр обычно называют «квадрупольный мультиплет»). Квадрупольное расщепление спектра несёт информацию о симметрии локального окружения мёссбауэровского атома, а также позволяет определять эффективные заряды всех атомов, составляющих кристаллическую решётку [117].

Аналитическая обработка спектров заключается в определении распределения вероятности квадрупольных расщеплений и параметров сверхтонкой структуры: изомерные сдвиги, квадрупольные сверхтонкие расщепления, сверхтонкие магнитные поля, амплитуды.

В данной работе спектры CEMS были получены с использованием мёссбауэровского спектрометра (производство Wissenschaftliche Elektronik) [118] из Института материаловедения Арагона (Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón) и Высшего совета по научным исследованиям Университета Сарагосы (Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Zaragoza) с постоянным ускорением с симметричной формой волны и источником ^{57}Co (25 мКи). Был использован детектор Rikon-5 со смесью 96 % He -4 % N_2 . Спектры обрабатывались с помощью программы NORMOS [119].

2.4.2 Магнитные, магнитрезонансные и магнитотранспортные измерения

2.4.2.1 СКВИД-магнетометр

Магнитные исследования образцов в данной работе проводились на сверхпроводящем квантовом интерферометре (магнетометре) (СКВИД) MPMS-XL (Quantum Design. Inc.) [120].

Техника СКВИД (от англ. superconducting quantum interference device (SQUID)) представляет собой преобразователь типа «магнитный поток-напряжение». Основным элементом высокоточного измерения магнитного момента является СКВИД-датчик, который представляет собой кольцо из сверхпроводящего материала, содержащее один или два джозефсоновских контакта и обладающий чрезвычайно высокой чувствительностью $\approx 5 \times 10^{-33}$ Дж/Гц [121]. Примечательно, что чувствительность данного метода не зависит от уровня сигнала, на фоне которого проводятся измерения, это позволяет надёжно регистрировать малые изменения намагниченности на фоне большой статической величины [122].

Различают два типа сквидов — СКВИД на постоянном токе (двухконтактный) и высокочастотный СКВИД (одноконтактный). СКВИД на постоянном токе был изобретён в 1964 году физиками Робертом Жаклевичем, Джоном Ламбе, Джеймсом Мерсеро, и Арнольдом Сильвером. Они же вместе с Джеймсом Эдвардом Циммерманом изобрели СКВИД на переменном токе [123].

СКВИД на постоянном токе – простейший квантовый СКВИД-магнитометр представляющий собой сверхпроводящее кольцо с двумя джозефсоновскими туннельными контактами. Это в определённом смысле аналог оптического эффекта с интерференцией от двух щелей, только здесь интерферируют не световые волны, а два джозефсоновских тока.

СКВИД на переменном токе базируется на нестационарном эффекте Джозефсона и использует только один джозефсоновский контакт. Он менее

чувствителен по сравнению со СКВИД-магнитометром на постоянном токе, но дешевле и проще в производстве в малых количествах, поэтому значительная часть фундаментальных измерений сверхмалых сигналов была выполнена с использованием СКВИДов на переменном токе.

Магнитные данные в данной работе были получены на СКВИД-магнитометре, действующем в диапазоне температур $T = 4.2\text{--}400\text{ К}$ и в магнитных полях до 50 кЭ, в геометрии, когда магнитное поле лежало в плоскости плёнки.

2.4.2.2 Рентгеновский магнитный круговой дихроизм

Использование рентгеновских лучей для исследования магнитных свойств вещества началось достаточно давно. Первые данные по рентгеновской магнитной дифракции были опубликованы в 1972 г. [124], а первые эксперименты по рентгеновскому магнитному круговому дихроизму (РМКД, англ. x-ray magnetic circular dichroism (XMCD)) появились в конце 80-х гг. XX-го века. Бурным развитием данное направление обязано совершенствованию техники синхротронного излучения как источника фотонов с высокой интенсивностью и превосходными поляризационными характеристиками, где степень линейной поляризации достигает до 99 %. Так, благодаря высокой интенсивности синхротронного излучения слабый магнитный сигнал (он примерно на $10^{-4} - 10^{-7}$ слабее зарядового), может быть успешно детектирован.

Значительно усилить измеряемый магнитный сигнал ($\sim 10^2$ для лантанидов и 10^6 для актинидов) позволило открытие резонансного рентгеновского рассеяния [125, 126], которое заключается в том, что вблизи определенных значений энергии внутриатомного поглощения рентгеновское сечение рассеяния очень чувствительно к величине энергии.

В течение последних десятилетий разработаны разнообразные методы – от нерезонансной магнитной дифракции (позволяющей разделить орбитальную и спиновую часть магнитного формфактора) до резонансного рассеяния (дающего

элементно-чувствительную информацию, в том числе от поверхностных и ультратонких слоёв), а также магнитного кругового дихроизма, позволяющего построить пространственно-временные изображения магнитных неоднородностей. Рассеяние синхротронного излучения с линейной и круговой (циркулярной) поляризацией может быть использовано для разделения орбитальных и спиновых вкладов в магнитный момент. В экспериментах по поглощению линейно-поляризованного излучения [127] была обнаружена сильная поляризационная зависимость $3d$ -спектров поглощения редкоземельных металлов. Спин-зависящая часть в поглощении излучения, поляризованного по кругу, была впервые обнаружена для ферромагнитного железа [128].

В методе рентгеновского кругового магнитного дихроизма исследуются глубоколежащие переходы, как правило, соответствующие K -, L - или M -краю поглощения, благодаря чему достигается элементная чувствительность и измеряется разность поглощения рентгеновского излучения в зависимости от направления циркулярной поляризации падающего излучения и намагниченности образца. Спектр XMCD представляет собой разность спектров поглощения для двух направлений момента фотона, параллельного и антипараллельного спину электрона. На практике более удобным, чем изменение направления поляризации, оказался способ перемагничивания образца за счёт инверсии направления магнитного поля. Метод позволяет определить величину и направление магнитного момента, обусловленного отдельным химическим элементом, входящим в состав структуры, и установить величины спинового и орбитальных моментов. Анализируя форму спектров дихроизма, а также форму спектров поглощения рентгеновского излучения (СПРИ, англ. x-ray absorption spectroscopy (XAS)), можно судить о структурных изменениях в веществе или наличии химической реакции на интерфейсе.

В данной работе измерения спектров рентгеновского поглощения на $L_{3,2}$ -краях Fe были выполнены на специализированной станции UE46-PGM-1 синхротрона BESSY II при Научно-исследовательском центре им. Гельмгольца

(г. Берлин) [129]. Источником поляризованного излучения являлся геликоидальный ондулятор, в качестве монохроматора использовался плоский дифракционный монохроматор PGM-типа. Измерения проведены с использованием сверхпроводящего магнита в магнитном поле до 6 Т при температурах 5 и 300 К. Спектры записаны в режиме полного выхода электронов (ПВЭ, total electron yield (TEY)) [130, 131]. Метод детектирования TEY был использован в связи с его поверхностной чувствительностью.

2.4.2.3 *Ex situ* магнитные исследования гистерезиса

Петли магнитного гистерезиса исследуемых структур были измерены с помощью модернизированного феррометра (рисунок 2.5), адаптированного для изучения магнитостатических свойств тонких магнитных плёнок [132].

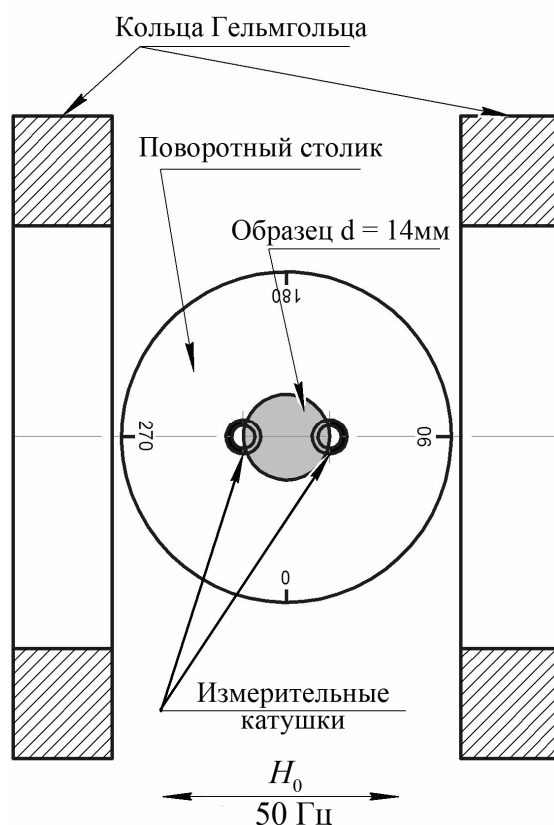


Рисунок 2.5 – Схема феррометра, адаптированного для изучения магнитостатических свойств тонких магнитных плёнок

Исследуемый плёночный образец помещался в рабочий объём перемещающих катушек (кольца Гельмгольца) магнитной системы, где создавалось перемещающее поле с амплитудой H_0 от 0,1 до 260 Э и частотой 50 Гц. Образец располагался на поворотном столике поверх измерительных катушек, замыкая магнитную цепь. Вращение предметного столика с образцом вокруг общего центра системы позволяло менять направление внешнего магнитного поля на плёнке. Для устранения влияния формы при измерениях использовался образец в форме круга диаметром 14 мм.

Действие прибора заключается в том, что измеряемая в феррометре электродвижущая сила (ЭДС) индукции пропорциональна проекции магнитного момента образца на направление внешнего поля H_0 , при этом магнитное поле параллельно плоскости подложки. Сигнал с измерительных катушек снимался цифровым осциллографом Tektronix TDS 2012C, подключенным к персональной ЭВМ.

2.4.2.4 Исследование магнитных свойств структур методом ферромагнитного резонанса

Ферромагнитный резонанс (ФМР) – одна из разновидностей электронного магнитного резонанса; проявляется в избирательном поглощении ферромагнетиком энергии электромагнитного поля при частотах, совпадающих с собственными частотами ларморовой прецессии магнитных моментов ω_L электронной системы ферромагнитного образца во внутреннем эффективном магнитном поле $H_{эф}$ [133, 134]. Ферромагнитный резонанс в более узком смысле – возбуждение колебаний типа однородной (во всем объёме образца) прецессии вектора намагниченности J (спиновых волн с волновым вектором $k = 0$), вызываемое магнитным СВЧ-полем H , перпендикулярным постоянному намагничивающему полю H_0 . Частота прецессии определяется формулой Лармора [135, 136]:

$$\omega_L = \gamma H, \quad (2.4)$$

где $\gamma = g |e|/2mc$ – гиромагнитное соотношение.

Однородный ферромагнитный резонанс может быть обнаружен методами магнитной радиоспектроскопии, поскольку магнитная СВЧ-восприимчивость и, следовательно, поглощение, пропорциональны статической магнитной восприимчивости $\chi_0 = J_s/H_0$, где J_s – намагниченность насыщения ферромагнетика. Вследствие спонтанной намагниченности ферромагнетика поле $H_{эф}$ может существенно отличаться от внешнего поля H_0 (из-за магнитной анизотропии и размагничивающих эффектов поверхности образца). Основные характеристики ФМР: резонансные частоты, время релаксации, форма и ширина линий поглощения, нелинейные эффекты – определяются коллективной многоэлектронной природой ферромагнетизма.

Исследования ФМР-свойств полученных наноструктур проводились на сканирующем спектрометре ферромагнитного резонанса на частоте накачки 3,329 ГГц (рисунок 2.6), в котором в качестве датчика использовался микрополосковый резонатор, изготовленный на подложке с высокой диэлектрической проницаемостью [135, 137] и на Фурье-спектрометре Bruker ELEXSYS E580 [138].

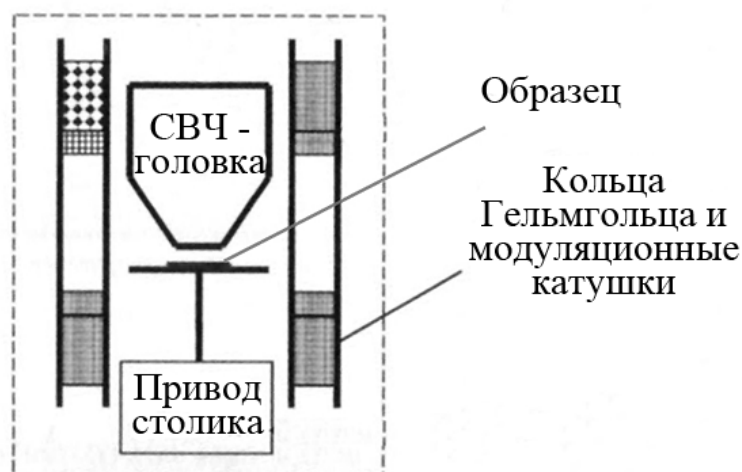


Рисунок 2.6 – Блок-схема измерительной части автоматизированного спектрометра ФМР [135]

Спектрометр ELEXSYS E 580 оснащён следующими основными блоками: охлаждаемый водой магнит с зазором 160 мм, катушки быстрой развёртки с амплитудой до 200 Э. Максимальная амплитуда развёртки магнитного поля – 16 кЭ, стабильность поля – не хуже 1мЭ, максимальное поле – 20 кЭ. В CW-режиме предельная чувствительность спектрометра 10^{10} спин/Гц (9,45 ГГц) позволяет изучать образцы, содержащие порядка 10^{13} парамагнитных центров (до 10^{-4} – 10^{-5} %). Высокодобротный резонатор ER 4123SHQE, который работает совместно с малошумящим двойным микроволновым мостом, обеспечивает высокое отношение сигнал/шум [138].

Спектрометр ELEXSYS E 580 оборудован двумя типами криостатов. Азотный продувной – для диапазона температур 100–300 К с входным диаметром до 5 мм. Высокодобротный гелиевый проточный с входным диаметром до 5 мм предназначен для диапазона температур 3.8–300 К. Автоматический контроллер температуры поддерживает её с точностью не хуже 0.5 К.

У исследуемых структур измерялись угловая зависимость резонансного поля $H_R(\varphi)$, ориентированного параллельно и перпендикулярно плоскости плёнки, и ширина линии резонанса $\Delta H(\varphi)$.

Для определения основных магнитных параметров исследуемых плёнок с резонансным полем, ориентированным в плоскости плёнок, из угловых зависимостей поля ферромагнитного резонанса использовалась феноменологическая модель, где плотность свободной энергии имеет вид [137]:

$$F = F_z + F_m + F_a + F_{ua}, \quad (2.5)$$

где $F_z = -(\mathbf{M}\mathbf{H})$ – плотность энергии Зеемана, $F_m = \frac{1}{2}(\mathbf{M}\vec{\mathbf{N}}\mathbf{M})$ – плотность магнитостатической энергии, $F_a = -\frac{(\mathbf{M}\mathbf{H}_a)^2}{2M_s^2}$ – плотность энергии магнитной одноосной анизотропии, $F_{ua} = -(\mathbf{M}\mathbf{H}_{ua})$ – плотность энергии магнитной одноподравленной анизотропии, \mathbf{H} – вектор постоянного магнитного поля, \mathbf{M} –

вектор намагниченности, \vec{N} – тензор размагничивающих коэффициентов, M_s – намагниченность насыщения.

Решение уравнения Ландау-Лифшица для такой модели дает теоретическую угловую зависимость (развёртка φ) поля ФМР от направления магнитного поля. В результате итерационного процесса, используя экспериментальную кривую и подгоняя магнитные параметры плёнки так, чтобы теоретическая зависимость $H_R(\varphi)$ совпадала с экспериментально измеренной с заданной точностью [137], можно определить намагниченность насыщения M_s , поле анизотропии H_a , поле однонаправленной анизотропии H_{ua} .

2.4.2.5 Установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на постоянном токе

Для исследования транспортных и магнитотранспортных свойств выбранных структур на постоянном токе нами была использована установка (рисунок 2.7), основной частью которой является стандартный электромагнит с диапазоном полей 0–12 кЭ и гелиевый криостат с устройством регулировки температуры, обеспечивающим точность до 0.1 К [139]. Криостат оборудован кварцевым оптическим окном. Процесс измерений в установке полностью автоматизирован с использованием пакета LabView.

Образец закреплялся на конце специальной вставки, представляющей собой длинную трубку, которая вводилась в криостат. На конце трубки была закреплена также термопара.

Второй спай термопары помещался в жидкий гелий. Термопара подключалась к прибору tSTAT310х, который также использовался для регулирования температуры в камере с исследуемым образцом. Камера криостата находится между полюсами электромагнита, который позволяет проводить измерения в приложении внешнего магнитного поля.

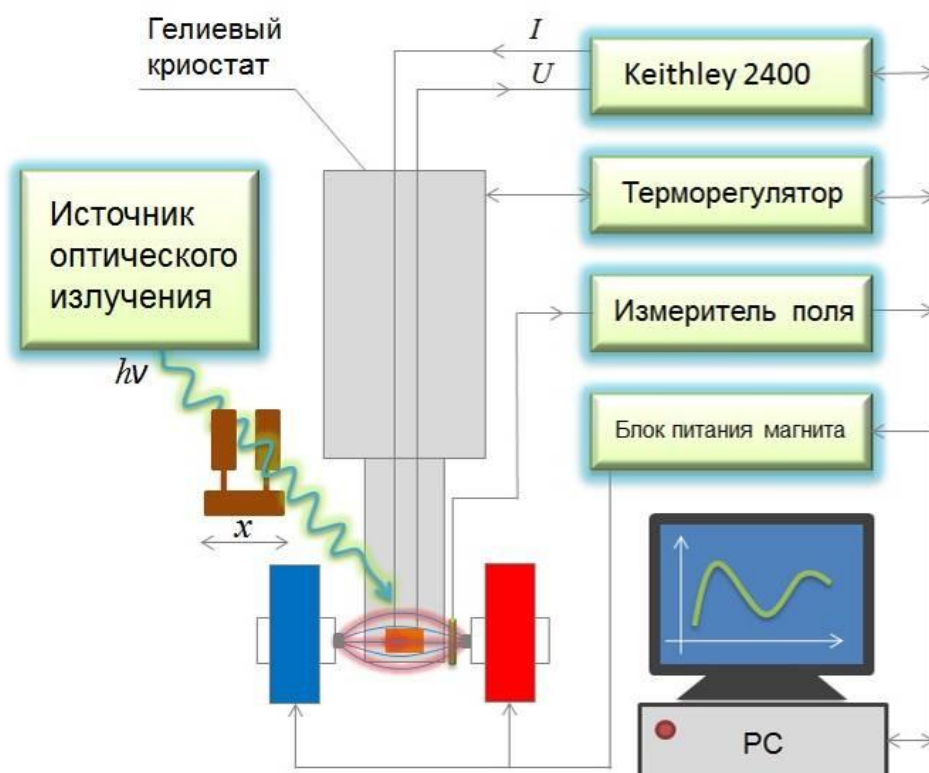


Рисунок 2.7 – Установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на постоянном токе

Непосредственно измерения проводились с помощью измерительно-питающего устройства производства Keithley Instruments, Inc., Model 2400 SourceMeter.

2.4.2.6 Установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на переменном токе

Для исследования импеданса и магнитоимпеданса нами использована установка, схема которой представлена на рисунке 2.8. Установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на переменном токе [140] базируется на двух анализаторах импеданса (LCR–метрах) производства Agilent Technologies, E4980 и 4287, что позволяет проводить измерения в диапазоне частот от 20 Гц до 3 ГГц.

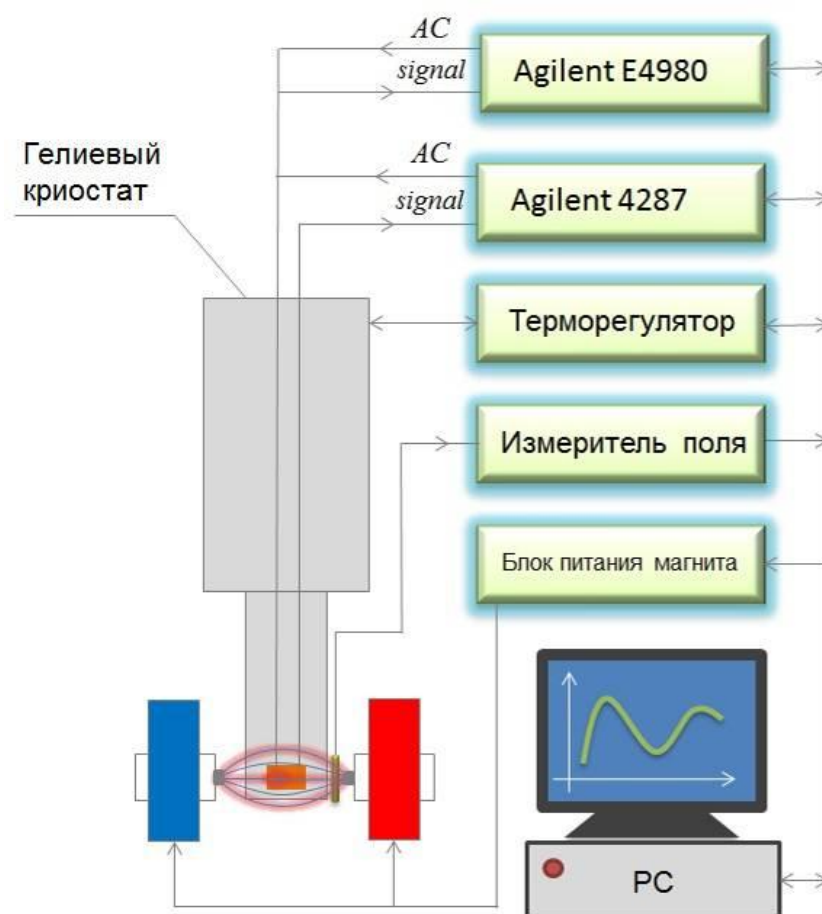


Рисунок 2.8 – Установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на переменном токе

Основной частью установки для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на переменном токе является стандартный электромагнит с диапазоном полей 0–12 кЭ и гелиевый криостат с устройством регулировки температуры. Процесс измерений в установке полностью автоматизирован с использованием пакета LabView.

2.4.3 Спектральная магнитоэллипсометрия

Спектральные эллипсометрические исследования полученных образцов проводились с помощью быстродействующего спектрального эллипсометра «Эллипс-1891» [141], разработанного и изготовленного в ИФП СО РАН,

предназначенного для изучения поверхностных физико-химических процессов, определения физических параметров тонкоплёночных структур и контроля технологии подготовки качества поверхности. Данный эллипсометр создан на основе статической фотометрической оптической схемы [79], производящей сканирование в спектральном диапазоне 250–1000 нм.

Эллипсометр «Эллипс-1891» в двух видах исполнения применялся как для *ex situ* исследований на воздухе, так и для *in situ* исследований непосредственно в технологической камере в процессе формирования структур.

Основными элементами конструкции эллипсометра являются:

- источник света, включающий в себя ксеноновую дуговую лампу высокого давления ДКсШ-120 мощностью 120 Вт (или галогенную на 100 Вт для *in situ* системы), которая размещена в специальном охлаждаемом корпусе;
- стабилизированный источник питания, предназначенный для питания лампы и монохроматора;
- малогабаритный монохроматор, управляемый с компьютера через контроллер;
- плечи поляризатора и приёмное плечо анализатора [142].

От источника света к плечу поляризатора свет передаётся по гибкому световоду. Плечо поляризатора включает в себя коллимационную линзу и поляризатор (призма Глана с воздушным зазором). Функции поляризатора заключаются в формировании линейно-поляризованного пучка света, который далее отражаясь от поверхности образца, попадает в приёмное плечо анализатора.

Стоит отметить, что в процессе спектральных эллипсометрических измерений практически всегда имеются ошибки, как результат разъюстировки оптических элементов, расходимости зондирующего пучка, погрешности ориентации образца. Для осуществления прецизионных спектральных измерений в конструкции эллипсометра «Эллипс-1891» предусмотрена специальная система проведения измерений по четырём оптическим зонам, когда отдельно снимается спектр эллипсометрических параметров для каждой комбинации углов поворота –

поляризатора $\pm 45^\circ$ и анализатора (призма Волластона в канале Ψ) 0° и 45° относительно плоскости падения луча. В дальнейшем производится усреднение спектров по специальному алгоритму [79].

Для измерения эллипсометрических параметров, модулированных внешним магнитным полем на образце, нами была реализована магнитоэллипсометрическая схема. Был разработан и создан источник внешнего магнитного поля, который позволил проводить магнитооптические измерения экваториального эффекта Керра [143].

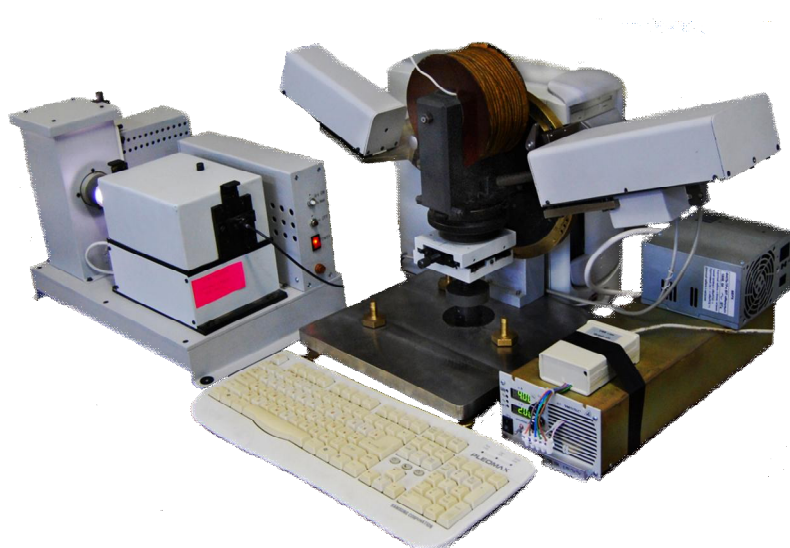


Рисунок 2.9 – Внешний вид *ex situ* спектрального эллипсометра «Эллипс-1891» с электромагнитом для магнитоэллипсометрических измерений

Спектральный магнитоэллипсометр выполнен на базе быстродействующего спектрального эллипсометра «Эллипс-1891» посредством добавления в его конструкцию электромагнита и блока питания «Импульс» [81] (рисунок 2.9). В блоках питания «Импульс» предусмотрена возможность цифрового задания ограничений по току и напряжению в диапазонах 0–15 А и ± 60 В с точностью 20 мА и 10 мВ соответственно. Это позволяет регулировать напряжённость магнитного поля на образце в диапазоне ± 10 кЭ с точностью 6 Э. Время установки магнитного поля в среднем составляет около 0.5 с [143].

In situ спектральный магнитоэллипсометр работает по схожему принципу с единственным отличием – электромагнит располагается за пределами вакуумной камеры, обеспечивая при этом, как и при *ex situ* измерениях, напряжённость магнитного поля в области образца. Таким образом разогрев обмоток магнита не влияет на величину вакуума в технологической камере в процессе получения и *in situ* анализа образцов.

ГЛАВА 3 МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ «АНГАРА» И ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОНТРОЛИРУЕМОГО СИНТЕЗА

Известно, что разработка эффективных технологий выращивания высококачественных структур, в конечном счете, определяется возможностями осуществления непрерывного технологического контроля в реальном масштабе времени. Проблема контроля особенно актуальна при синтезе структур в условиях сверхвысокого вакуума. Существует ограниченное число аналитических методов, совместимых с жесткими требованиями вакуумной технологии. Метод эллипсометрии здесь заслуженно занимает одно из лидирующих мест. Он не требует размещения в вакуумной зоне специального оборудования, не воздействует на процессы роста, имеет высокое быстродействие и высокую информативность (Российские нанотехнологии, т.4, №3-4, 2009).

Однако, подавляющее большинство эллипсометрических исследований проводится на немагнитных образцах, либо, если объект обладает магнитными свойствами, влияние магнитного поля не учитывается, поскольку изменение поляризации при магнитооптических эффектах на порядок меньше, чем при обычном отражении, которое и изучает классическая эллипсометрия. Выделить то изменение поляризации света, которое вызвано именно магнитооптическим эффектом, представляет определенную методическую трудность, которая была частично разрешена в теоретической работе Висновского (Višnovský), где впервые вводится понятие «магнитооптическая эллипсометрия» [144]. Первый магнитоэллипсометр описан в [145], но здесь магнитооптический эффект Керра применяется только для записи магнитных петель гистерезиса, поскольку установка работает на одной длине волны. В работе [146] метод магнитоэллипсометрии впервые становится спектральным, хотя представленные экспериментальные результаты носят демонстрационный характер.

Таким образом, вплоть до 2011 г. магнитооптическая эллипсометрия как метод была недостаточно развита, до тех пор, пока не были опубликованы работы

[147–149], в которых для перемагничивания образца применяется восьмиполюсной электромагнит, позволяющий реализовать все конфигурации магнитооптического эффекта Керра со спектральным источником излучения.

Применение спектральной эллипсометрии в диапазоне от 1.5 до 6 эВ с приложением к образцу внешнего магнитного поля фактически объединяет эллипсометрические и магнитооптические методы анализа, что позволит определять как оптические свойства и морфологию поверхности, так и исследовать электронную структуру и магнитные свойства синтезируемых ферромагнитных материалов. Однако наибольший исследовательский интерес представляют неразрушающие *in situ* методы анализа с возможностью контроля и задания температуры образца в широком диапазоне – от единиц градусов Кельвина и вплоть до термического разрушения образца. Например, в случае ферромагнетиков, анализ температурных зависимостей поля насыщения и коэрцитивной силы из магнитооптических измерений позволяет уточнить фазовый состав ферромагнитной структуры, поведение и тип доменных границ [150].

Таким образом, для решения задач по созданию более эффективной технологии выращивания высококачественных пленочных магнитных наноструктур ферромагнетик/полупроводник произведена существенная модернизация технологического комплекса на базе многомодульной установки «Ангара» включающая разработку и внедрение магнитоэллипсометрической *in-situ* методики исследования оптических и магнитных свойств, модернизацию и автоматизацию спектральных магнитоэллипсометрических *in situ* измерений в температурном диапазоне 85–900 К, разработку эллипсометрической экспресс-методики определения толщины и профилей оптических постоянных в процессе роста наноструктур. Рассмотрим основные усовершенствования.

3.1. Разработка и апробация магнитоэллипсометрической *in situ* методики исследования оптических и магнитных свойств синтезируемых наноструктур

Для *in situ* регистрации поверхностного магнитооптического эффекта Керра (ПМОЭК, англ. surface magneto-optic Kerr effect (SMOKE)) нами была создана вакуумная приставка (рисунок 3.1), где магнитное поле (42 мТл), создаваемое с помощью вращающегося постоянного магнита, равномерно изменяется в плоскости образца, а сигнал с эллипсометра записывается в виде функции угловой координаты направления магнитного поля по отношению к произвольному направлению в плоскости образца [151].

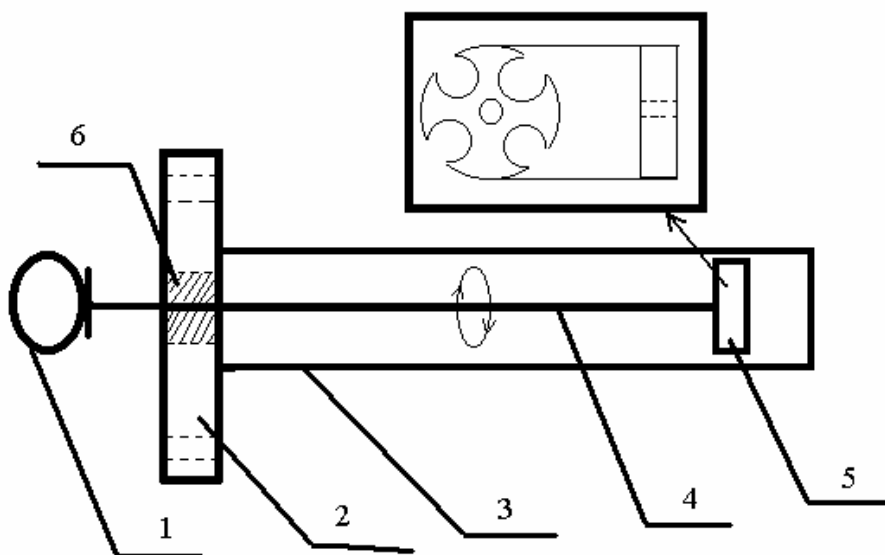


Рисунок 3.1 – Устройство манипулятора с постоянным магнитом:

- 1 – Постоянный магнит, 2 – Фланец, 3 – Вакуумная трубка, 4 – Вращающаяся ось,
5 – Ферритовый сердечник, 6 – Втулка с подшипником

Луч гелий-неонового лазера ($\lambda=630$ нм) через специальное окно в камере попадал на подложку с напыляемой плёнкой под углом 70° , эллипсометрические измерения проводились с помощью быстродействующего лазерного эллипсометра ЛЭФ-751М [152].

Предварительный анализ эллипсометрических данных, полученных *in situ* на начальных стадиях роста плёнок *Fe*, показал [151], что модель однослойной системы [153], обычно используемая в таких экспериментах, не применима.

Экспериментальные значения эллипсометрических углов ψ и D , полученные при начальных стадиях роста *Fe* на подложке *Si*, приведены на рисунке 3.2. Они достаточно хорошо описываются моделью полусферических нанокластеров в виде полусферических капелек – зародышей [154] дисилицида железа со значением критического радиуса $r_c = 1.15$ нм (после превышения критического радиуса начинается слияние капель) [151].

Образование силицида на границе раздела и толщина переходного слоя дополнительно подтвердились анализом магнитооптического отклика.

На рисунке 3.3 показаны величины сигнала SMOKE для плёнок *Fe* с толщинами 0.5 нм и 1.5 нм на подложках из стекла и монокристаллического кремния. Для толщины $d_{Fe} = 1.5$ нм сигнал почти одинаков для подложек из стекла и монокристаллического кремния, в то время как для $d_{Fe} = 0.5$ нм (см. рисунок 3.3, А) плёнка железа на стекле уверенно показывает наличие ферромагнитного порядка при $T = 300$ К (см. рисунок 3.3, а), а плёнка железа на подложке *Si* характеризуется более размытым сигналом (рисунок 3.3, б).

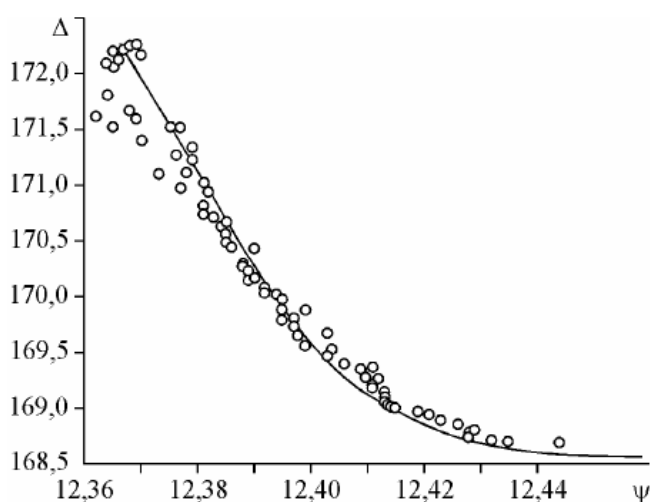


Рисунок 3.2 – Эллипсометрические данные, полученные *in situ* на начальных этапах роста *Fe*

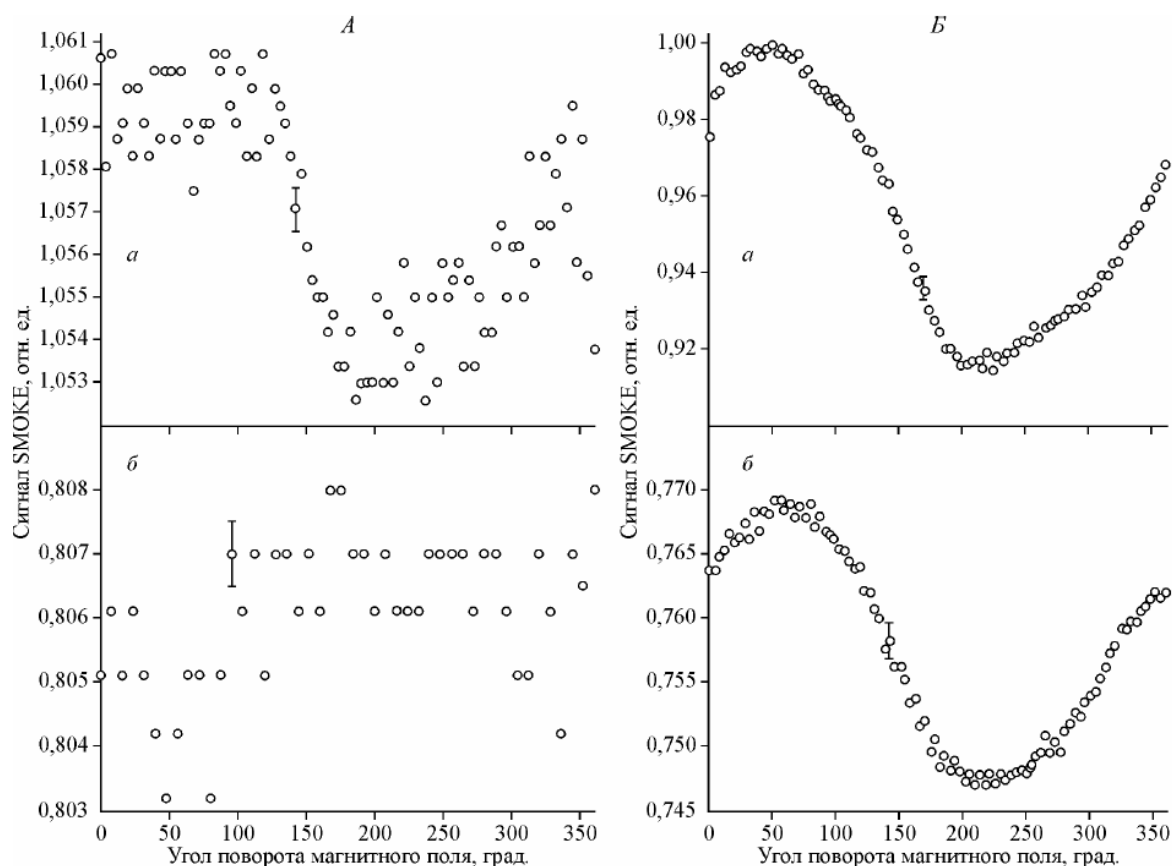


Рисунок 3.3 – Зависимость величины сигнала SMOKE от направления магнитного поля для плёнок Fe толщиной 0.5 нм (A) и 1.5 нм (B) на подложках из стекла (a) и кремния ($б$) [151]

Следует отметить, что плёнки на стекле и на кремнии изготавливались одновременно. Таким образом, флуктуацию технологических условий можно исключить. Различие экспериментальных данных на стекле и на кремнии связано с образованием силицидов железа в смеси фаз в случае подложки Si , среди которых есть и магнитная фаза Fe_3Si и немагнитные $FeSi$ и $FeSi_2$, в то время как в случае подложки из стекла мы имеем резкую границу раздела $Fe/стекло$. В принципе, конечно, возможно образование соединений железа и окислов кремния, входящих в состав стеклянной подложки, однако для этого требуется проводить напыление при более высоких температурах подложки, чем при комнатной температуре. Поэтому в тонкой плёнке 0.5 нм Fe/Si практически весь слой состоит из силицидов, что и даёт уменьшение сигнала, а для подложки из стекла плёнка с

толщиной 0.5 нм содержит 2 атомных слоя Fe и показывает магнитное упорядочение.

В то же время для толщин $d_{Fe} = 1.5$ нм сигналы похожи по форме, но различны по амплитуде, что говорит о том, что для Fe/Si только часть плёнки Fe образует силициды железа на границе раздела с подложкой. Известно, что на малых толщинах величина магнитооптического эффекта Керра пропорциональна толщине плёнки [155]. Сравнивая амплитуды сигналов на рисунке 3.3 (а и б), мы имеем возможность оценить толщину d интерфейса границы раздела Fe/Si . Проведённая оценка толщины даёт значение $d \approx 1.1$ нм, которое согласуется с оценкой толщины интерфейса, полученной ранее из *ex situ* измерений намагниченности для многослойных структур $(Fe/Si)_n$ [43].

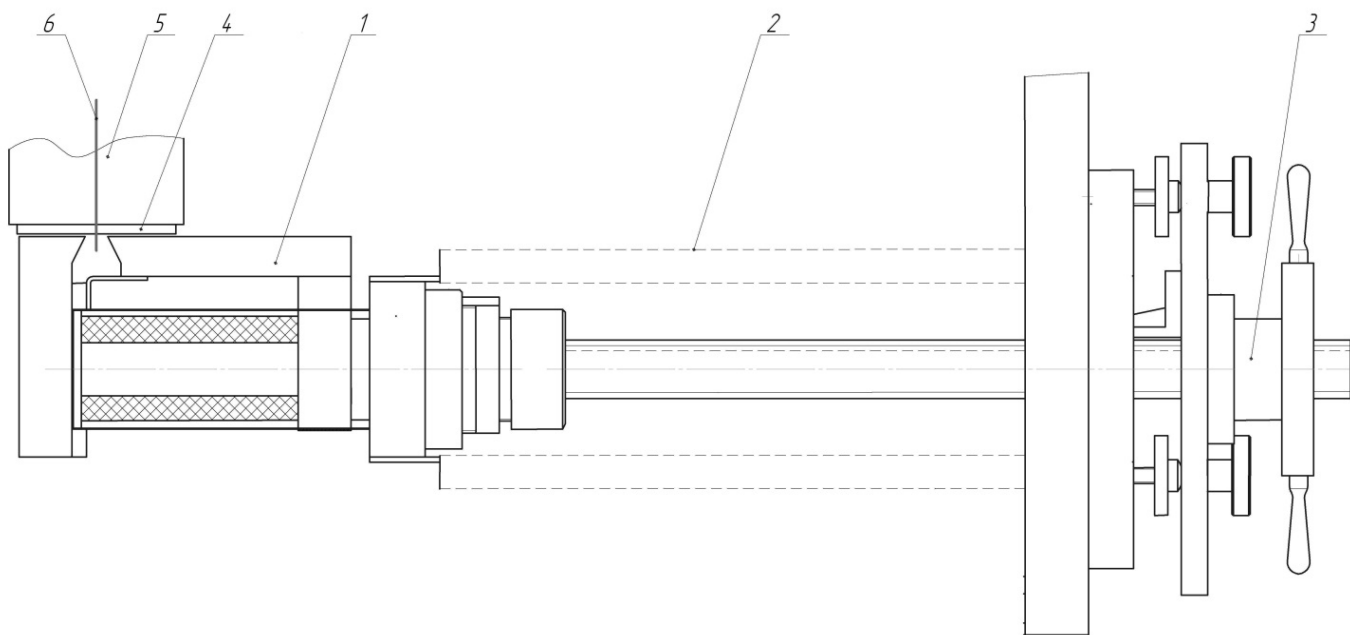


Рисунок 3.4 – Устройство манипулятора с электромагнитом и схема измерений:

1 – электромагнит, 2 – сильфон сверхвысоковакуумный, 3 – часть, управляющая угловыми и линейными перемещениями электромагнита, 4 – образец, 5 – подложкодержатель, 6 – плоскость падения света

Однако при всех достоинствах полученной системы (использование постоянного магнитного поля, отсутствие газовыделений, относительная простота

конструкции) количественная интерпретация экспериментальных данных оказалась достаточно сложной из-за нестандартной геометрии эксперимента.

Для устранения выявленных недостатков была создана более сложная система (рисунок 3.4), где магнитное поле в плоскости образца создаётся с помощью электромагнита.

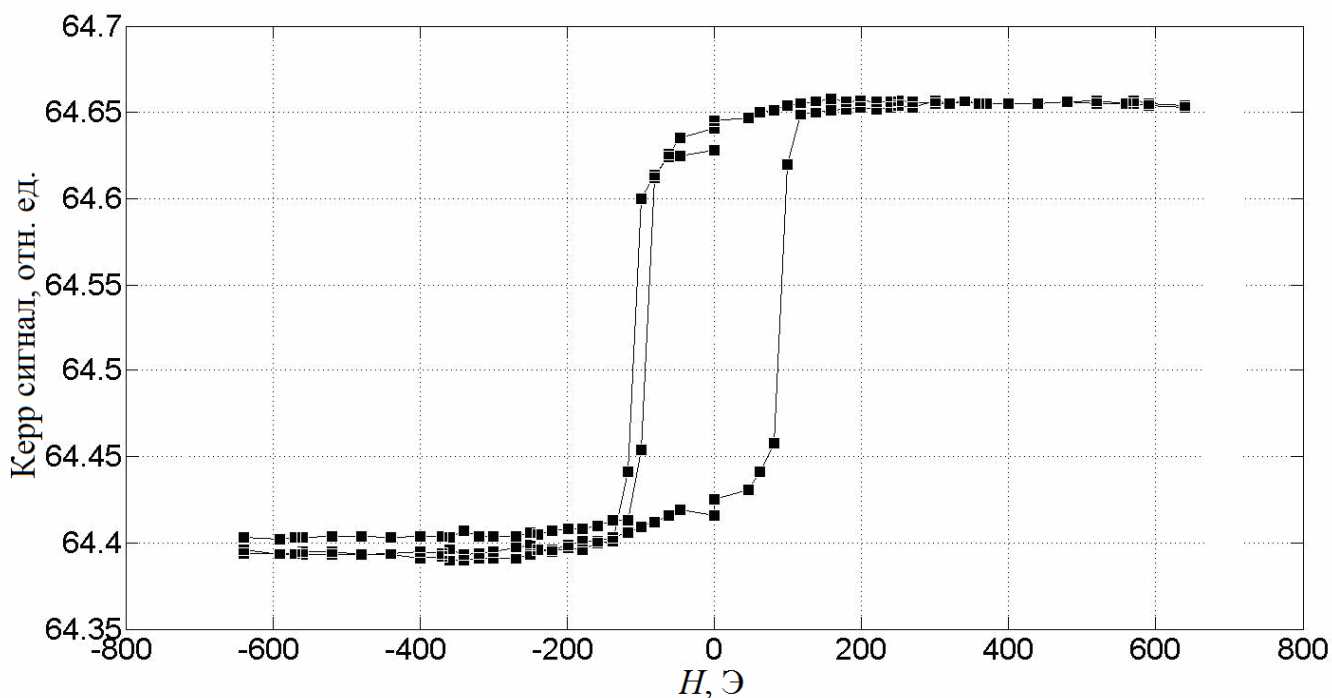


Рисунок 3.5 – Петли перемагничивания от плёнки *Fe*

Данная система позволила проводить *in situ* одноволновые измерения экваториального эффекта Керра и проводить предварительный анализ [156, 157] на основании изменения эллипсометрических углов при перемагничивании образца в полях насыщения на длине волны $\lambda = 630$ нм. На рисунке 3.5 представлены результаты магнито-эллипсометрических измерений экваториального эффекта Керра после осаждения плёнки *Fe*. Коэрцитивная сила H_c плёнки *Fe* составила 95 ± 12 Э, а поле насыщения – порядка 120 Э.

3.2 Модернизация и автоматизация спектральных магнитоэллипсометрических *in situ* измерений

Модернизация и автоматизация спектральных магнитоэллипсометрических *in situ* измерений спектрального магнитоэллипсометра заключались в изготовлении и использовании постоянного электромагнита с железным магнитопроводом оригинальной конструкции, в отличие от прототипа [158], в разработке специального блока питания с возможностью управления от внешней ЭВМ, что позволило не только на порядок увеличить напряжённость магнитного поля в зазоре между концентраторами магнитного поля, но и контролируемо задавать её значение в области образца. Для реализации *in situ* исследований методом спектральной магнитоэллипсометрии в температурном диапазоне 85–900 К был разработан и создан специальный держатель образца, представленный на рисунке 3.6 [159].

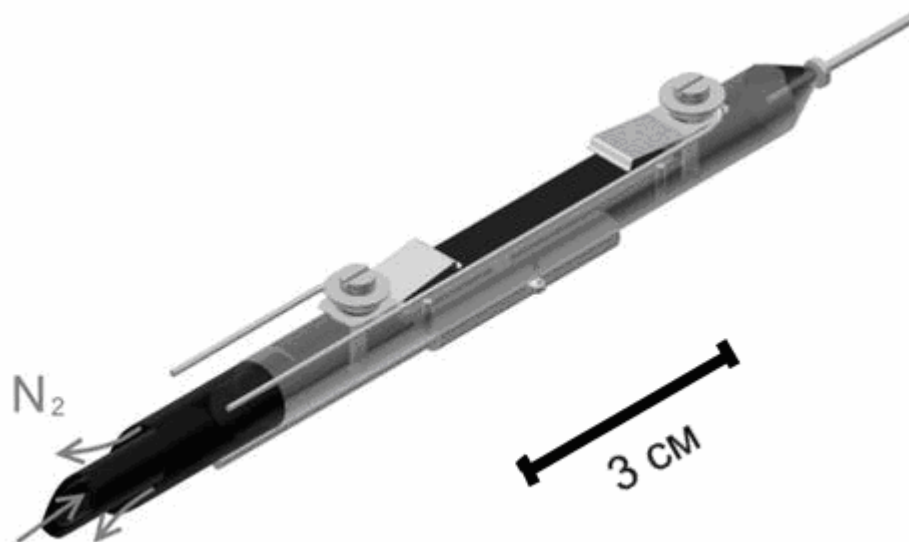


Рисунок 3.6 – Держатель образца

Держатель образца (рисунок 3.6) представляет собой медное основание, на которое с помощью винтов и контактов через диэлектрические втулки установлен

образец. Держатель образца соединён со штоком коаксиальной конструкции с помощью аргонодуговой сварки. Верхний конец штока с помощью аргонодуговой сварки соединён с вакуумным сильфонным вводом. Образец устанавливается на диэлектрическую пластину из сапфира, которая служит электрическим изолятором и тепловым проводником при низких температурах. Держатель образца позволяет устанавливать подложки шириной 10 мм, длиной 35 мм и толщиной не более 3 мм. Контроль температуры держателя образца при температурах 85–500 К обеспечивается платиновым термосопротивлением ЧЭП-2888. Танталовые контакты также служат электродами в системе нагрева образца, которая обеспечивает температурный диапазон 300–900 К. Для пропускания электрического тока и нагрева образца используются электрические токопроводы, которые крепятся к держателю образца в верхней и нижней его частях с помощью винтовых зажимов. Контроль температуры образца в диапазоне от 570 до 900 К обеспечивается однолучевым пирометром IMPAC IGA 5 (LumaSense Technologies) с фиксированным коэффициентом серости 0.5.

Для борьбы с изменяющейся фоновой засветкой молекулярного источника (необходимый для распыления заданного материала) нами был использован традиционный вариант – применение механического обтюлятора на основе быстровращающегося диска с двумя симметричными лопастями [160], что позволило, не изменяя оптическую схему прибора, значительно увеличить отношение сигнал/шум.

На рисунке 3.7 представлена принципиальная схема модернизированной экспериментальной установки [161]. В отличие от блок-схемы прототипа, представленной в работе [158], изменено предназначение синхроимпульса, который был использован нами для определения положения обтюлятора, что позволило автоматизировать магнитооптические измерения. Механический обтюратор 6 был помещён на пути светового пучка между коллимационной линзой источника света 5 и входом в монохроматор магнитоэллипсометра 7. При работе обтюлятора синхроимпульс от датчика положения лопаток поступает на

оптопару в контроллере магнитоэллипсометра, а контроллер, в свою очередь, формирует сообщение в компьютере.

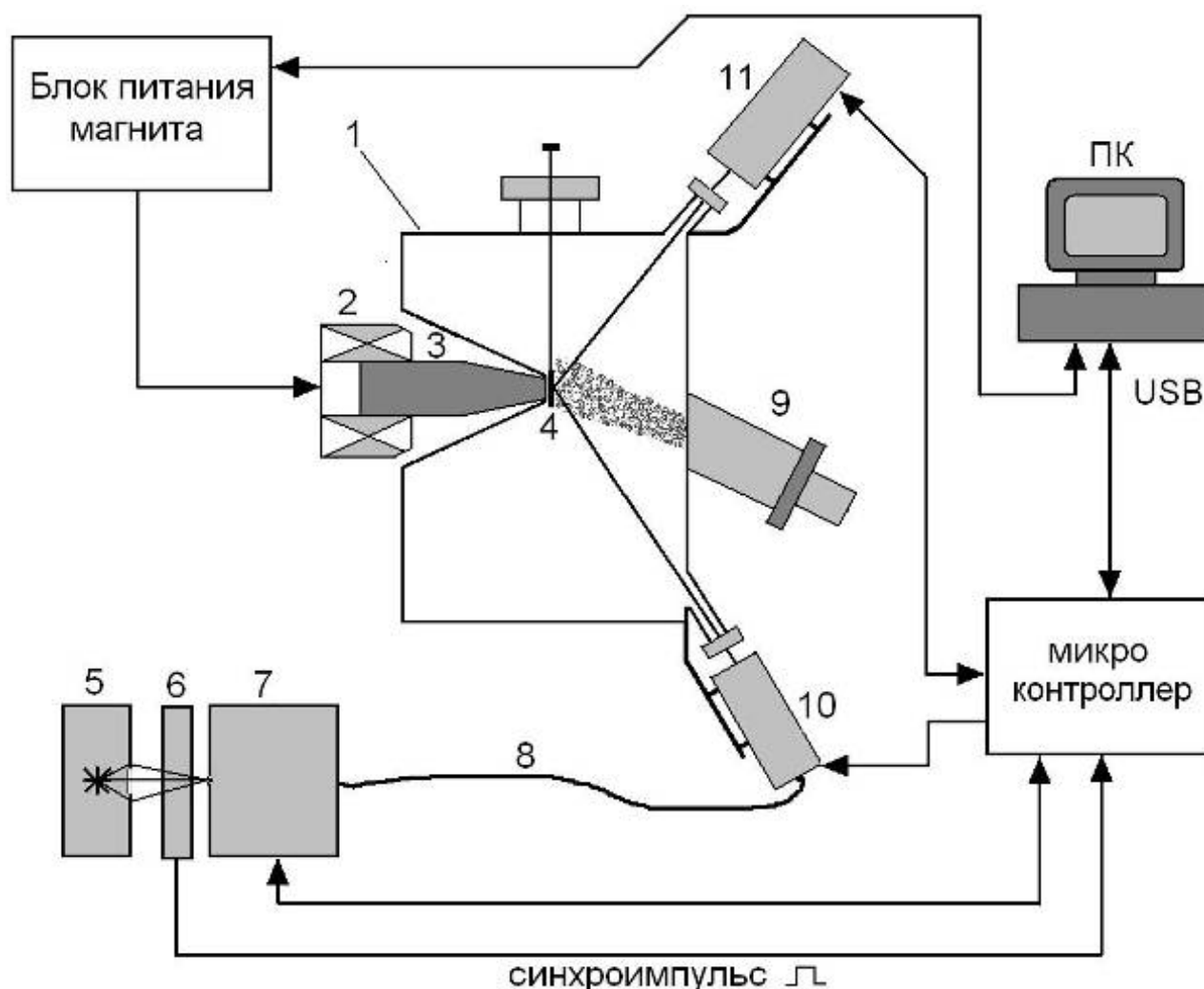


Рисунок 3.7 – Блок-схема магнитоэллипсометрического комплекса. Цифрами обозначены: 1 – вакуумная камера; 2 – электромагнит; 3 – магнитопровод; 4 – шток с держателем образца; 5 – источник света; 6 – obturator; 7 – монохроматор; 8 – световод; 9 – молекулярный источник; 10 – блок поляризатора; 11 – блок анализатора

В процессе поиска оптимальных режимов работы obturatora было учтено, что в технологии формирования структур методом МЛЭ скорость осаждения вещества составляет порядка 0.02 нм/с [162], что соответствует изменениям

сигнала на фотоприемниках эллипсометра в среднем на 10^{-4} абсолютной величины [79] за один период перекрытия света обтюратором. Так как средняя амплитуда шума фотоприемников лежит в пределах 10^{-3} абсолютной величины сигналов, то изменениями интенсивности по причине формирования структур за один период перекрытия можно пренебречь, и использовать при измерениях скорость вращения обтюратора не менее 9 об/с для получения максимального количества точек при усреднении сигнала.

Автоматизация оптических и магнитооптических *in situ* измерений заключалась в создании программы ЭВМ для управления оптической и магнитной системами в составе спектрального магнитоэллипсометра по заданным алгоритмам, а также моделировании оптических свойств исследуемого образца для анализа его структуры путём оптимизации эллипсометрических данных. Взаимодействие программного пакета с оборудованием было реализовано через контроллеры фирмы FTDI. Подключение осуществляется к двум контроллерам: блок эллипсометра (монохроматор, плечи поляризатора и анализатора, четыре фотоприёмника и оптическое реле прерывателя светового потока) и блок питания электромагнита (стабилизация тока и напряжения). Взаимодействие между разделами программы осуществляется с помощью глобальных массивов данных и процедур. Алгоритм обработки сигналов от магнитоэллипсометра с использованием данных о состоянии механического обтюратора был реализован для расчёта значений эллипсометрических параметров u и D [83] на основе разности между суммарным и темновым сигналами. Алгоритм основан на обработке компьютером двух сообщений от контроллера магнитоэллипсометра: 1) сообщение, содержащее в себе данные о напряжениях на четырёх фотоприемниках [152], поступающее в операционную систему компьютера каждые 970 мкс; 2) сообщение о поступлении синхроимпульса, сигнализирующее об окончании очередного цикла пропуска и перекрытия зондирующего излучения на обтюраторе.

Для предотвращения случайных выбросов сигнала в процессе непрерывных эллипсометрических измерений, а соответственно, и возникновения возможных ошибок в расчётах эллипсометрических углов в алгоритме встроена фильтрация сигнала по всем фотоприемникам, которая производит замену текущих значений сигналов на значения из предыдущего периода, если текущий сигнал отличается от них более чем на 10 % (данная величина подбирается опытным путём для каждой электронно-оптической схемы и её минимальное значение ограничено амплитудой шумов фотоприемников).

Интерфейс программы управления спектральным магнитоэллипсометром включает в себя четыре основных раздела.

Раздел «Данные оптики» предназначен для настройки оптических плеч эллипсометра и монохроматора с отображением в текстовой панели всех операций и результатов их выполнения.

Раздел «Прерыватель» ориентирован на измерения эллипсометрических параметров без магнитной системы. Он решает такие задачи, как:

- проведение эллипсометрических *in situ* спектральных измерений в диапазоне длин волн от 350 до 900 нм с шагом 2 нм с последующей возможностью оптического моделирования поверхностных структур;

- построение дисперсии диэлектрической проницаемости для отдельных компонентов структуры и для всего образца в целом в рамках модели полубесконечной среды [153].

Важной функцией раздела «Прерыватель» является проведение эллипсометрических *in situ* одноволновых измерений зависимости эллипсометрических параметров u и D от времени, которая служит для контроля технологических процессов в рабочей камере. В частности, данная методика позволяет параллельно с измерениями производить расчёт текущей толщины эффективной плёнки растущего материала на подложке образца. В качестве примера на рисунке 3.8 представлено программное окно раздела «Прерыватель» с

отображением процесса расчёта толщины по измеренным эллипсометрическим данным в процессе напыления.

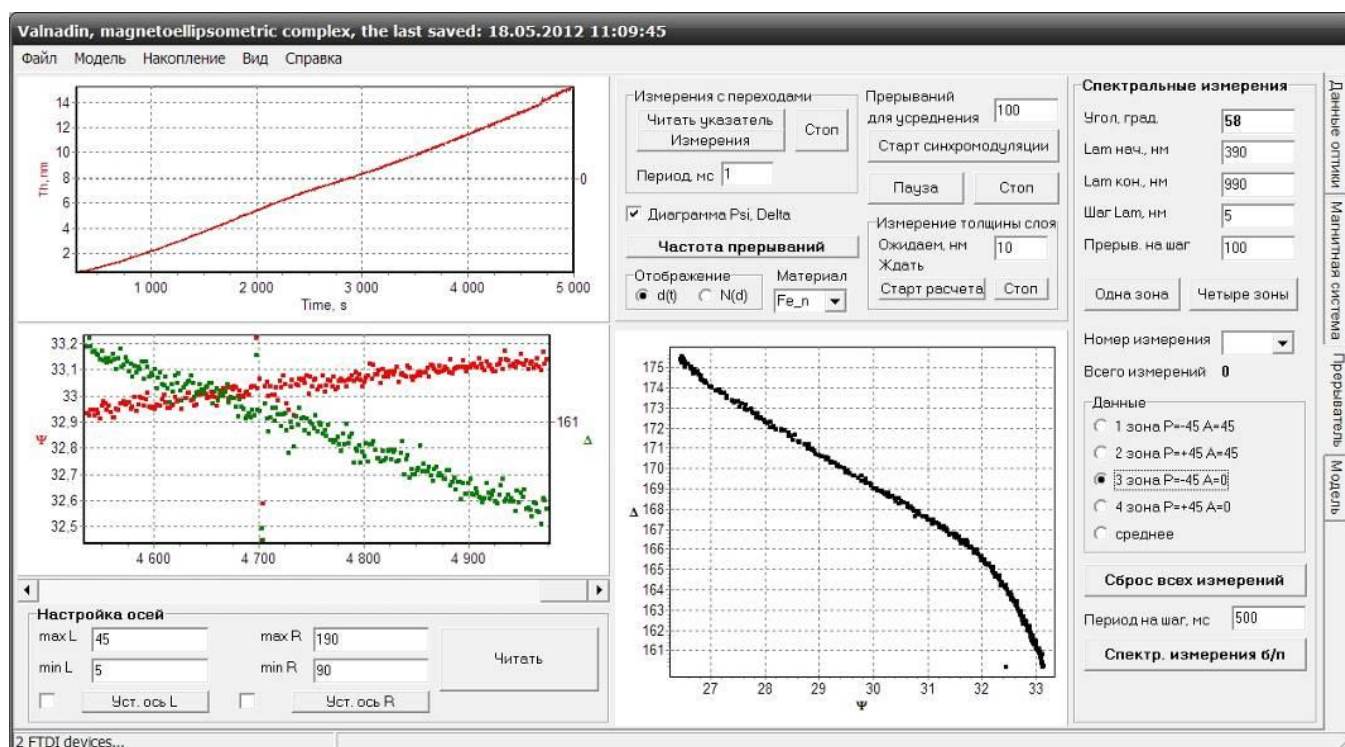


Рисунок 3.8 – Вид программного окна раздела «Прерыватель» [161]

Раздел «Магнитная система» ориентирован на работу с магнитным полем магнитоэллипсометра. В нём производятся *in situ* измерения магнитооптического эффекта Керра на фиксированной длине волны (в диапазоне от 350 до 900 нм) для тонких плёнок магнитных материалов. Данные отображаются в программе как зависимость эллипсометрических параметров ψ и D от величины приложенного магнитного поля [163]. Такой режим измерений позволяет определять коэрцитивную силу поверхностных ферромагнитных структур в диапазоне полей ± 4.2 кЭ и проводить *in situ* спектральные измерения экваториального эффекта Керра на основании изменения эллипсометрических углов при перемагничивании образца в полях насыщения на каждой длине волны выбранного спектрального диапазона.

Раздел «Модель» является дополнительным модульным элементом программы для решения обратной задачи эллипсометрии посредством построения и оптимизации дисперсии поляризационных углов.

Таким образом, была проведена существенная модернизация магнитоэллипсометрического комплекса и показаны существенные преимущества перед существующими аналогами, такие как: возможность проведения эллипсометрических *in situ* одноволновых и спектральных измерений в условиях меняющейся засветки рабочей камеры; универсальность магнитооптической схемы с точки зрения режимов измерений, благодаря одновременному управлению спектральным эллипсометром и блоком питания электромагнита.

3.3 Разработка эллипсометрической экспресс-методики определения толщины и профилей оптических постоянных в процессе роста наноструктур *Fe/SiO₂/Si(100)*

Из известных экспериментальных методик, позволяющих *in situ* вести контроль толщины в процессе роста, можно выделить наиболее широко используемые: измерение толщины на основе разности биений кварцевых резонаторов, дифракцию отражённых быстрых электронов, а также эллипсометрию. Среди указанных методов эллипсометрия является чувствительным методом, позволяющим практически непрерывно получать информацию о процессах, происходящих на поверхности образца *in situ*, не оказывая влияния на растущую структуру.

В работе [164] была рассмотрена задача восстановления профилей оптических постоянных по «кривой роста» – эллипсометрическим параметрам, измеренным в процессе роста неоднородного слоя. Был предложен алгоритм определения профилей, который демонстрировал хорошие результаты при условии малости градиента оптических постоянных, т.е. при $G = l \left| \frac{dN}{dz} \right| \ll 1$, где

$N = n - ik$ – комплексный показатель преломления, а I – длина волны. Этот алгоритм основан на использовании относительных производных эллипсометрических параметров, определяемых экспериментально по кривой роста при высокой плотности измеренных точек. При обратном выполнении этого неравенства ($G \gg 1$) задача не имеет, вообще говоря, однозначного решения. Физическая причина неоднозначности заключается в том, что с возрастанием градиента оптических постоянных возрастает также роль интерференции при формировании эллипсометрического отклика.

Таким образом, при интерпретации эллипсометрических данных, полученных от пленочных наноструктур с резкими границами между слоями, где градиент оптических постоянных заведомо велик, возникают сложности при решении обратной задачи эллипсометрии [83], т.е. при выборе адекватной оптической модели сформированной структуры, которая бы описывала с приемлемой точностью реальный образец [151].

Однако для предварительной интерпретации экспериментальных данных непосредственно в процессе роста иногда достаточно использовать алгоритм с простой оптической моделью, позволяющий в реальном времени проводить экспресс-оценку с заданной точностью толщины и оптических постоянных синтезируемой плёнки.

За основу разрабатываемой экспресс-методики [165] решения обратной задачи эллипсометрии был взят хорошо зарекомендовавший себя итерационный численный метод Ньютона, расширенный на область комплексного переменного [166].

Если отношение коэффициентов отражения R_p и R_s из уравнения (2.1) обозначить через g :

$$g = \frac{R_p}{R_s}, \quad (3.1)$$

то обратная задача эллипсометрии может рассматриваться как задача поиска таких значений $N_a, N_j, \varphi, d_j, \lambda$, для которых функция

$$f = g - tgye^{i\Delta} \quad (3.2)$$

обращается в нуль, где R_p, R_s – расчётные значения комплексных коэффициентов отражения для многослойной структуры, N_a – комплексный показатель преломления среды, N_j, d_j – комплексный показатель преломления и толщина соответственно для j -го слоя, φ – угол падения излучения на структуру, λ – длина волны.

В уравнении (3.1) коэффициенты отражения для p - и s - компонент падающего излучения $R_{p,s}$ могут быть найдены для любого количества слоёв из рекуррентного соотношения

$$R_{j+1} = \frac{r_{j+1}(1 - r_{j+1}R_j) + (R_j - r_{j+1})X_{j+1}}{1 - r_{j+1}R_j + r_{j+1}(R_j - r_{j+1})X_{j+1}}, \quad (3.3)$$

где

$$X_{j+1} = e^{-2id_{j+1}}, \quad d_{j+1} = 2p \frac{d_{j+1}}{l} \sqrt{N_{j+1}^2 - \sin^2 j}. \quad (3.4)$$

В уравнении (3.3) r_{j+1} – коэффициенты Френеля для $j+1$ -го слоя, приведённые к внешней среде, X_{j+1} – экспоненциальная функция фазовой толщины для $j+1$ -го слоя.

С использованием данной функции был разработан алгоритм, позволяющий проводить мониторинг роста структуры $Fe/SiO_2/Si(100)$ с вычислением в режиме реального времени d_{Fe}, n_{Fe}, k_{Fe} для каждой пары значений, экспериментально полученных u и D .

В методе Ньютона, если известно приближённое значение корня x_0 функции $f(x)$, то более точное значение x_1 определяется как

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{\left| \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0}}. \quad (3.5)$$

Согласно этому в данном алгоритме более точное значение толщины плёнки железа

$$d_1 = d_0 - \frac{f(d_0)}{\left| \frac{df}{dd} \right|_{d=d_0}}, \quad (3.6)$$

где индекс при d – номер приближения.

В процессе роста плёнки измеряется массив эллипсометрических углов u и D . Алгоритм вычисления профилей оптических постоянных построен следующим образом. Из массива выбирается первая пара значений u и D , для которой задаётся первое приближение определяемой величины, в данном случае это d . В зависимости от напыляемого вещества задаются известные в литературе значения оптических параметров плёнки [167], затем производится расчёт отношений коэффициентов отражения для нулевого приближения. Задаётся условие окончания итераций поиска корня:

$$|d_{k+1} - d_k| < e \implies d^{(*)} \approx d_{k+1}, \quad k = 0, 1, 2, 3 \dots n, \quad (3.7)$$

где $d^{(*)}$ – корень основного уравнения эллипсометрии (2.1). Далее выбирается корень, соответствующий минимальному значению модуля комплексной функции f . Данный факт – главное отличие описываемого метода от метода Ньютона [166], в котором корнем будет значение d_{k+1} .

Затем для полученного значения толщины рассчитывается показатель преломления n , далее для новых d и n вычисляется показатель поглощения k . Полученные корни d , n , k являются нулевым приближением для следующей пары экспериментальных значений u и D . Расчёт продолжается по данной схеме до тех пор, пока не будут рассчитаны d , n , k для каждой пары u и D . По полученным

значениям d , n , k рассчитываются теоретические y и D , функция минимизации находится по известной формуле [83]:

$$S = \frac{1}{M} \left\{ \sum_{j=1}^M \left((\Delta_{ex}^j - \Delta_{calc}^j)^2 + (y_{ex}^j - y_{calc}^j)^2 \right) \right\}. \quad (3.8)$$

По окончании расчётов полученные результаты представляются в графическом виде.

Для проверки разработанных алгоритмов был проведён численный эксперимент [165], где был смоделирован «рост» плёнки с изменяющимися оптическими параметрами. Зависимости показателей преломления и поглощения от толщины модельной структуры в процессе её «роста» задавались в произвольной форме. Затем была решена прямая задача и рассчитаны зависимости эллипсометрических параметров y и D от времени «роста». Далее с помощью разработанного алгоритма были восстановлены профили n и k (рисунок 3.9) и зависимость толщины плёнки от времени «роста» (рисунок 3.10).

После анализа полученных данных оказалось, что при использовании разработанного алгоритма ошибка определения толщины не превышает нескольких процентов. Однако следует заметить, что восстановленные профили показателей преломления и поглощения только качественно отражают зависимость исходных профилей толщины плёнки от времени «роста». В процессе формирования структур на распределение оптических постоянных влияют структурные характеристики, дефектность растущих слоёв, наличие инородных включений и другие факторы. Поэтому во время роста пленки в режиме реального времени представляет ценность восстановление скорее не точного вида профиля, а качественного распределения оптических постоянных по толщине.

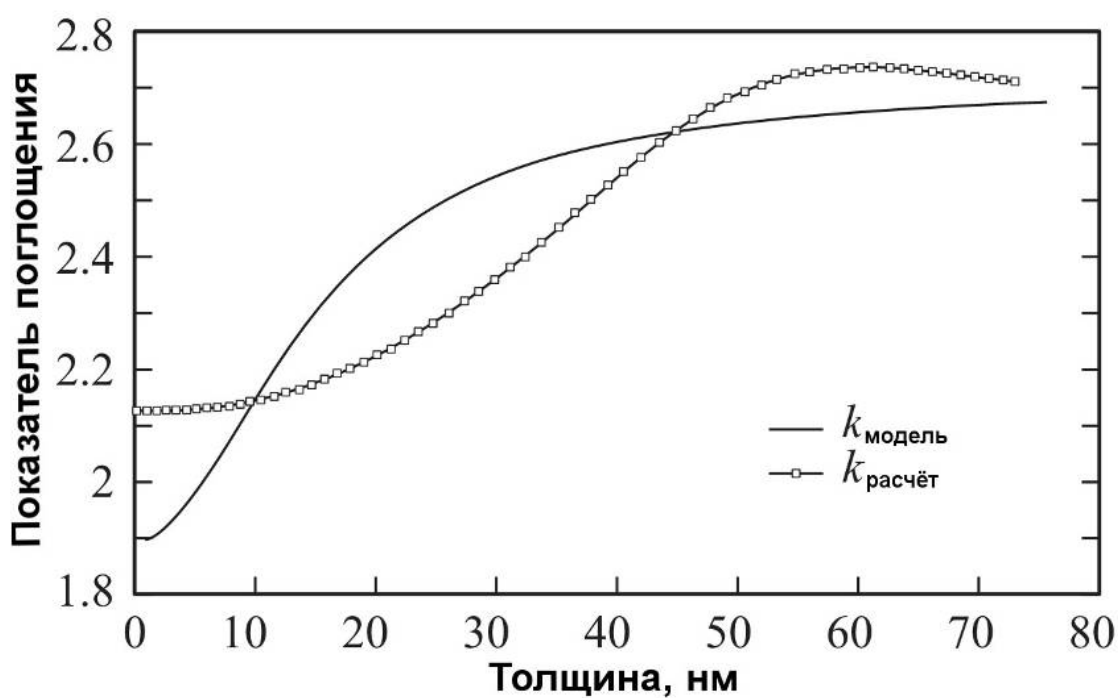
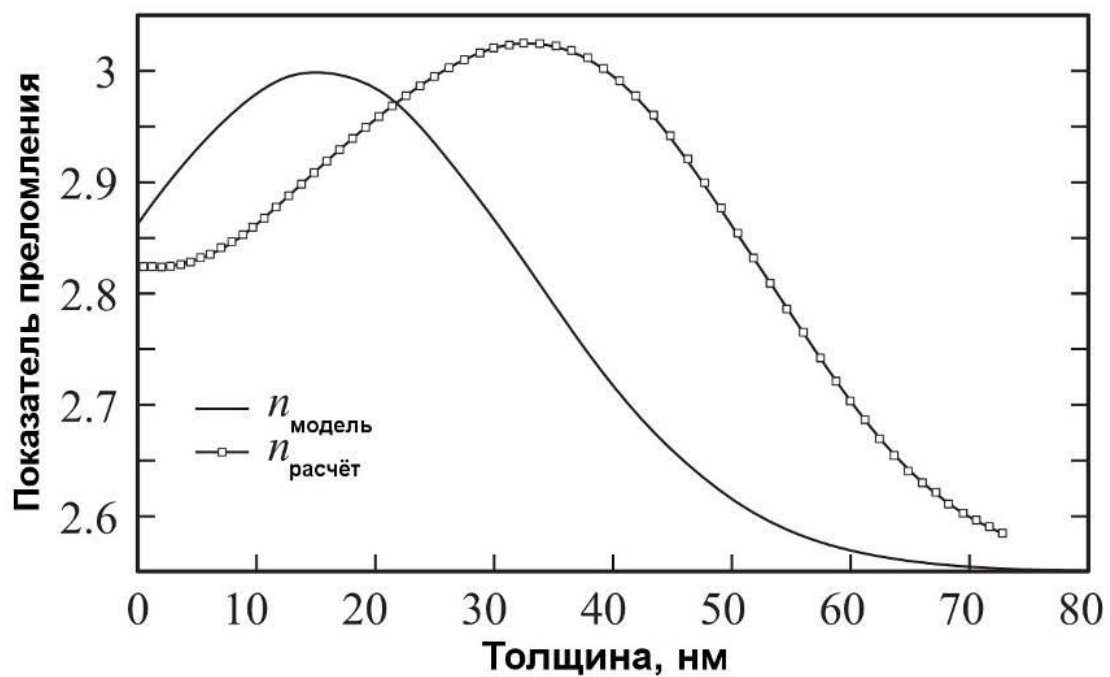


Рисунок 3.9 – Модельные и восстановленные профили оптических постоянных «растущей» плёнки при численном эксперименте

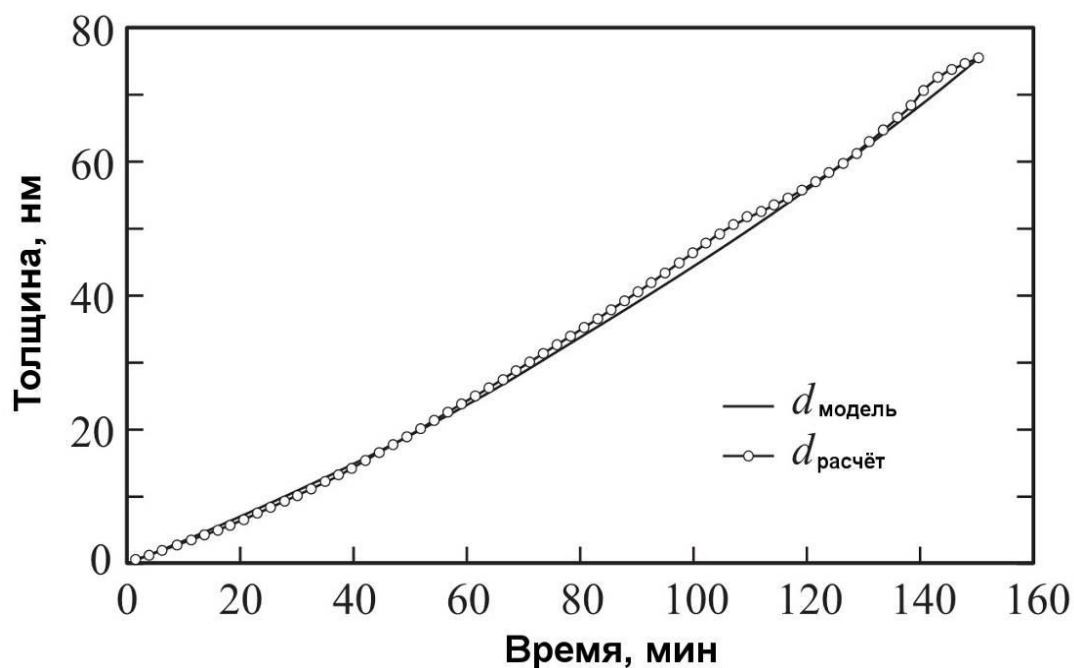


Рисунок 3.10 – Исходная и восстановленная зависимости толщины модельной плёнки от времени её «роста»

Экспериментальная апробация экспресс-методики определения оптических параметров и толщины была выполнена на серии тонкоплёночных структур Fe/SiO_2 на подложках из монокристаллического кремния $Si(100)$ с различными толщинами диоксида кремния и железа. Напыление плёнок железа осуществлялось методом термического испарения в сверхвысоковакуумной камере комплекса «Ангара» [70] при комнатной температуре подложки. Эллипсометрические измерения проводились с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-751М [152].

Расчёт проводился с использованием двухслойной модели, где первым слоем является диоксид кремния SiO_2 , толщина которого рассчитывалась по эллипсометрическим данным, полученным до начала напыления, с использованием известных из литературы данных для диоксида кремния $n_{SiO_2} = 1.456$, $k_{SiO_2} = 0$ [168]. Второй слой – формируемая плёнка железа, для которой был произведен расчёт параметров d_{Fe} , n_{Fe} , k_{Fe} . Показатели преломления и поглощения подложки кремния $Si(100)$ составляли соответственно $n_{Si} = 3.865$ и $k_{Si} = 0.023$.

Результаты расчёта по предложенной методике для образца $Fe/SiO_2/Si(100)$ представлены на рисунке 3.11. Вычисленное значение толщины плёнки Fe составляет 49 нм, что хорошо согласуется с данными РФСА ($d_{Fe} = 49.2$ нм) [169]. Расчётные величины оптических констант $n_{Fe} = 2.82$, $k_{Fe} = 2.86$ для сформированной плёнки Fe отличаются не более чем на 2 % от показателей преломления и поглощения объёмного Fe , полученных другими авторами [167].

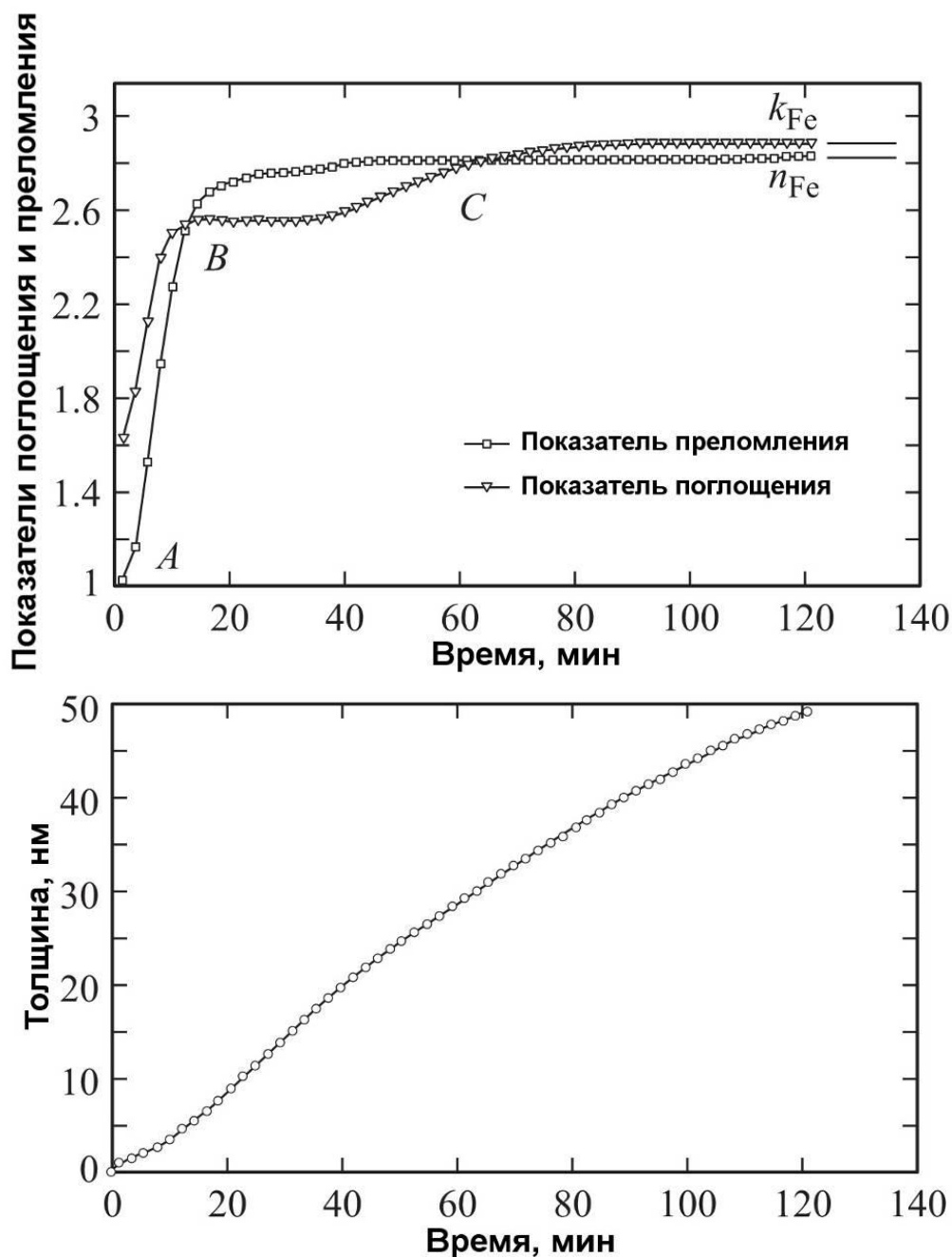


Рисунок 3.11 – Контроль изменения показателей преломления n , поглощения k и толщины d в процессе роста плёнки Fe

График изменения оптических постоянных (рисунок 3.11) условно можно разделить на три характерные области [165]. На участке AB можно наблюдать резкое возрастание оптических показателей плёнки Fe . В данном случае мы имеем дело с островковым ростом поликристаллического железа [162], когда зондирующий пучок, отражаясь от поверхности в данной области, несёт в себе информацию об отражении как от образованных осаждаемым веществом островков, так и от поверхности самой подложки. Это продолжается до момента образования однородного слоя железа. Таким образом, точка B (толщина $Fe \sim 5$ нм) может соответствовать образованию однородного слоя железа.

Участок BC соответствует росту однородной плёнки железа, причём влияние подложки $SiO_2/Si(100)$ на определяемое значение показателей преломления и поглощения структуры существенно. В зоне C (толщина $Fe \sim 37$ нм) данное влияние снижается в связи с большим поглощением в железе, и показатели преломления и поглощения выходят на значение объёмного Fe , не изменяющееся в процессе дальнейшего роста.

Результаты расчётов толщины плёнок железа в сравнении с результатами рентгенофлуоресцентного спектрального анализа сведены в таблицу 3.1. Анализ полученных данных позволяет говорить о том, что с учётом погрешностей измерений методами РФСА и эллипсометрии, значения толщин Fe совпадают.

Таблица 3.1 – Сравнение расчётных толщин с данными РФСА

№ образца	Рассчитанная толщина d , нм	Функция минимизации $S \times 10^{-3}$	Толщина Fe РФСА d_{Fe} , нм
1	49.0	1.41	49.2
2	14.2	1.90	14.6
3	11.3	2.61	11.3
4	6.7	0.24	6.5
5	5.2	0.25	5.0
6	5.8	0.31	5.5
7	2.5	3.90	2.2

Для подтверждения данных, полученных методом РФСА, проведены электронно-микроскопические исследования поперечного среза образца № 5 (рисунок 3.12). Толщина аморфного слоя SiO_2 составила 1.5 нм, слоя Fe – 5 нм, что в пределах ошибки измерений также совпадает с данными РФСА (см. табл. 3.1).

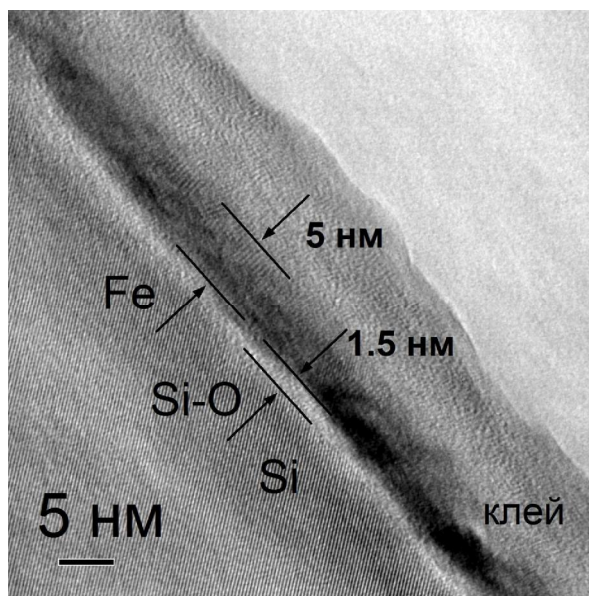


Рисунок 3.12 – Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза образца № 5

Таким образом, реализованная экспресс-методика позволяет с достаточной точностью определять оптические характеристики и толщину плёнок железа по данным одноволновой эллипсометрии, причём быстроедействие алгоритмов позволяет получать физические параметры растущей плёнки в реальном времени. Следует отметить, что вышеописанный метод является чувствительным к первому приближению оптических констант, задаваемому в начале расчётов.

3.4 Апробация спектральных магнитоэллипсометрических *in situ* исследований на начальных этапах роста Fe

Апробация одноволновых и спектральных магнитоэллипсометрических *in situ* исследований после модернизации технологического оборудования и автоматизации процессов регистрации и анализа была проведена при

исследовании оптических, магнитооптических и магнитных свойств тонкой плёнки Fe на поверхности $SiO_2/Si(100)$ до, во время и после напыления структуры непосредственно в измерительно-ростовом комплексе [170].

До напыления плёнки железа было проведено спектральное *in situ* эллипсометрическое исследование подложки кремния со сформированным на ней буферным слоем SiO_2 [171] для определения толщины диоксида кремния. Спектральный диапазон эллипсометрических измерений составлял 360–900 нм. Измерения проводились в четырехзонном режиме [79] без магнитного поля. Угол падения света во всех *in situ* измерениях был фиксированным и составлял 56° , для *ex situ* измерений – 70° .

Далее была получена плёнка железа с контролем параметров её роста [165]. Базовый вакуум в технологической камере составлял 10^{-7} Па. Железо испарялось из молекулярного источника с тиглем из нитрида бора. Процесс осаждения металла контролировался одноволновой эллипсометрией на длине волны зондирующего пучка 500 нм, и одновременно осуществлялся расчёт эффективной толщины растущей плёнки железа на основе численного метода Ньютона [165]. Найденная скорость осаждения железа составляла ~ 0.14 нм/мин. Температура подложки в процессе осаждения железа составляла около 520 К.

После напыления и охлаждения образца до комнатной температуры для определения структурных свойств полученного слоя Fe были проведены *in situ* спектральные эллипсометрические измерения без магнитного поля в диапазоне 360–900 нм. Затем были проведены одноволновые ($\lambda = 500$ нм) эллипсометрические измерения с изменением напряжённости магнитного поля в диапазоне насыщения образца ± 430 Э. Шаг изменения напряжённости магнитного поля составлял 12 Э. В завершение проводились магнитооптические измерения на основе экваториального эффекта Керра с использованием быстродействующего спектрального эллипсометра «Эллипс-1891» и модулированного внешнего магнитного поля в зависимости от энергии падающего излучения в диапазоне ~ 1.4 – 3.2 эВ для *in situ* и ~ 1.4 – 3.8 эВ для *ex situ*

методов. Получение данных было основано на измерении изменения амплитудного эллипсометрического параметра ψ при перемагничивании образца в полях насыщения на каждом шаге по длине волны выбранного спектрального диапазона. Величина приложенного магнитного поля при перемагничивании образца до насыщения составляла ± 430 Э.

Спектральные зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , измеренные до напыления железа, очень близки по абсолютным значениям к чистому кремнию с некоторым отклонением по фазовому параметру Δ . Это свидетельствует о наличии достаточно тонкого слоя прозрачного естественного диоксида кремния на полированной поверхности подложки. Так как слой оксида не имеет достаточной эффективной толщины для определения пористости [172], для поиска его параметров была построена оптическая модель сплошного однородного слоя SiO_2 и полубесконечной среды Si с резкими границами разделов. Искомым параметром при подгонке являлась толщина оксидного слоя, которая составила 0.4 ± 0.1 нм. На рисунке 3.13 приведены измеренные спектральные зависимости ψ и Δ для образца до напыления Fe и рассчитанные спектры по оптимизированной модели. Расхождения между экспериментальными и рассчитанными зависимостями в коротковолновой области спектра обусловлены слабой интенсивностью полезного сигнала.

В процессе контроля одноволновой эллипсометрией толщины и оптических свойств растущей плёнки Fe было найдено итоговое значение её толщины 12.5 ± 0.1 нм. Для проверки результатов расчёта полученная структура была исследована *ex situ* методом РФСА. Толщина плёнки железа, полученная с помощью метода РФСА, составила 12.4 ± 0.6 нм. Таким образом, можно говорить о том, что с учётом погрешностей измерений методами РФСА и одноволновой эллипсометрии значения толщин Fe совпадают.

Как и для кремниевой подложки покрытой буферным слоем диоксида кремния, по полученным данным, была проведена подгонка параметров оптической модели с резкими границами разделов «однородная сплошная плёнка

Fe – однородная сплошная плёнка SiO_2 – полубесконечная среда сплошного Si » [83] и определены структурные параметры образца после напыления: толщина двуокиси кремния по-прежнему составляла 0.4 ± 0.1 нм; эффективная толщина плёнки железа составила 12.4 ± 0.1 нм. Подгонка толщин во всех спектральных эллипсометрических измерениях проводилась симплекс-методом Нелдера-Мида. Результаты измерений спектральных зависимостей эллипсометрических углов после напыления плёнки железа представлены также на рисунке 3.13 с расчётными данными по оптимизированной модели.

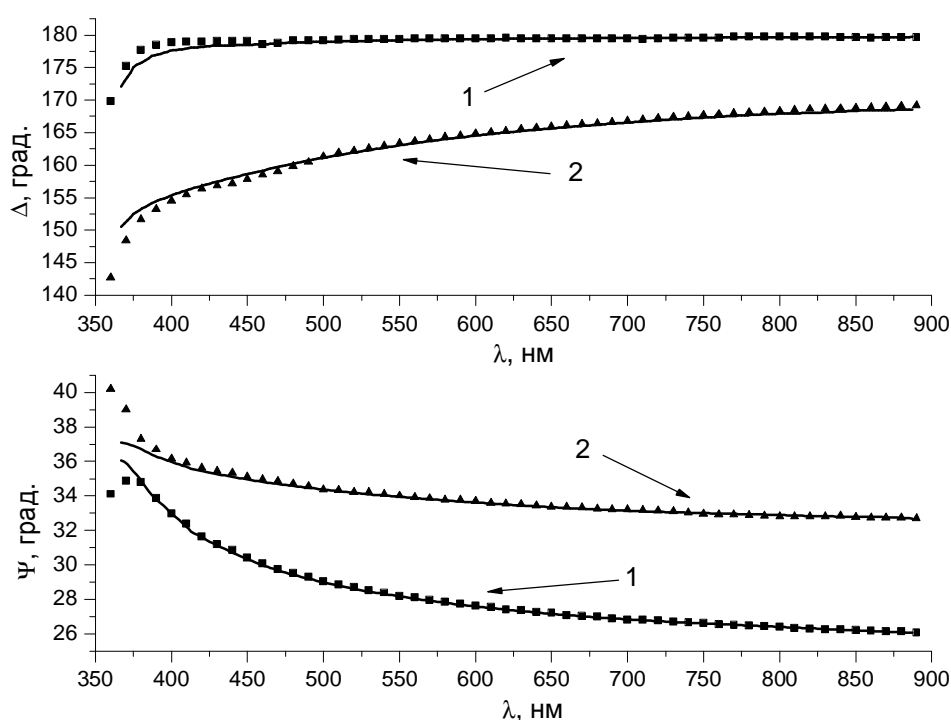


Рисунок 3.13 – Спектрограммы экспериментальных и рассчитанных эллипсометрических углов до (1) и после (2) напыления железа: сплошные линии – теория, квадраты и треугольники – измеренные данные

Результаты измерений петли перемангничивания на основе магнитооптического эффекта Керра представлены на рисунке 3.14. Длина волны зондирующего излучения в этом случае была 500 нм. Анализ полученных данных позволяет сделать выводы о некоторых магнитных свойствах полученной

структуры, в частности, в нашей геометрии эксперимента величина коэрцитивной силы плёнки *Fe* составила 120 ± 6 Э, а поле насыщения ~ 300 Э.

Найденное значение коэрцитивной силы соответствует литературным данным для соответствующих толщин в случае однородной плёнки [173, 174], но не островковой структуры [175]. Так, согласно предположению в работе [176], увеличение пористости слоя приводит к значительному росту коэрцитивной силы только для ферромагнитного слоя толщиной более 100 нм. При этом для однородных слоёв *Fe* с толщиной немного более 8 нм, когда завершена коалесценция островков *Fe* на поверхности в сплошную плёнку при температуре около 520 К, величина коэрцитивной силы слабо меняется с дальнейшим ростом толщины и сохраняется в пределах 100–200 Э [177], что также подтверждается полученными нами результатами.

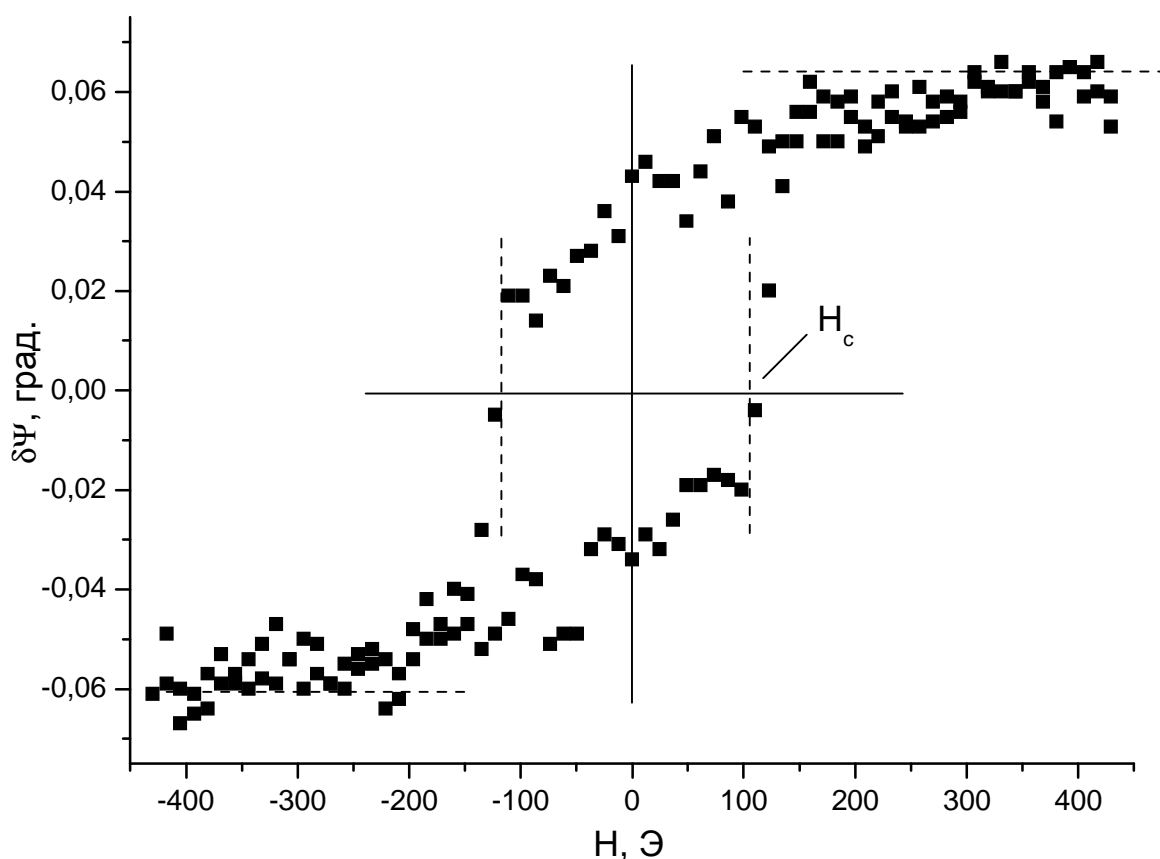


Рисунок 3.14 – Зависимость изменения эллипсометрического параметра Ψ от величины магнитного поля для структуры *Fe/SiO₂/Si(100)*

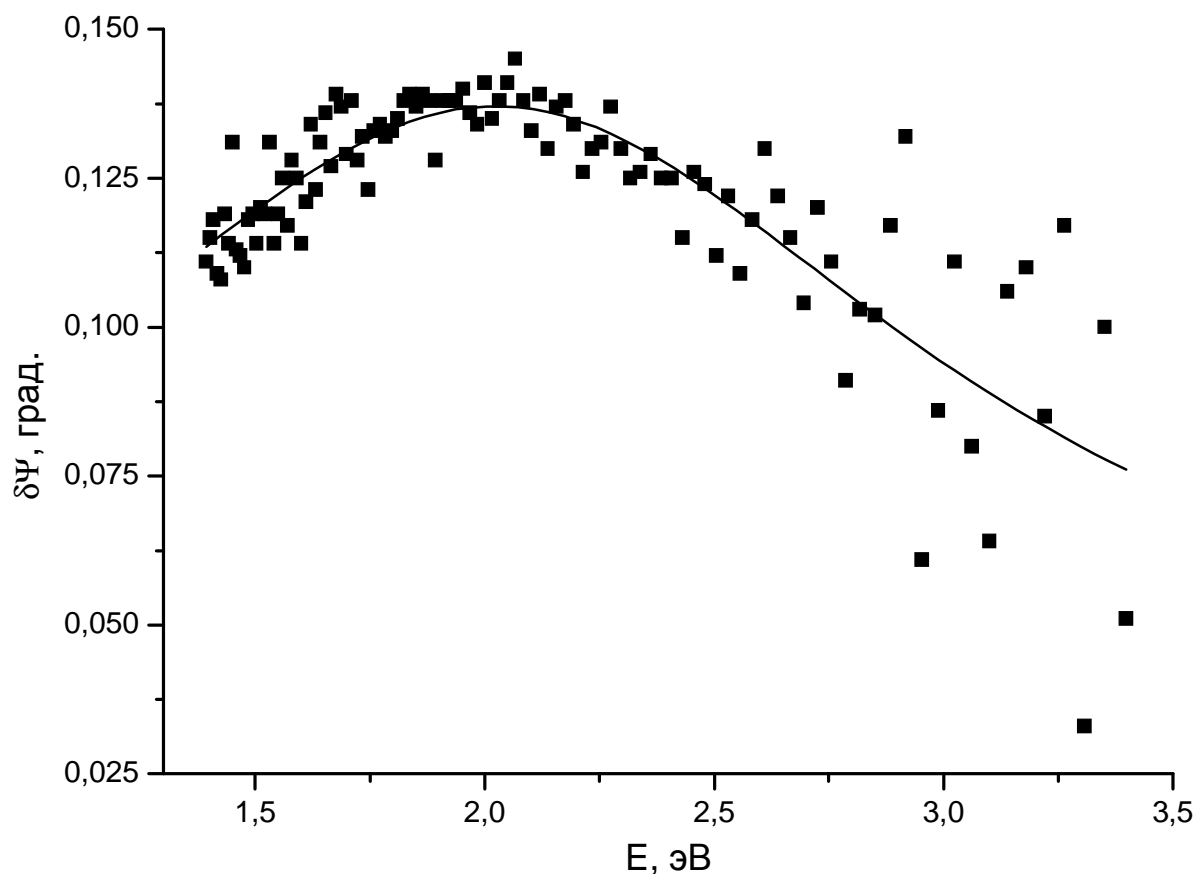


Рисунок 3.15 – Энергетическая зависимость магнитооптического эффекта Керра, измеренная для структуры $Fe/SiO_2/Si(100)$ *in situ* методом

На рисунке 3.15 представлены результаты *in situ* измерения энергетической зависимости экваториального эффекта Керра в диапазоне 1.4–3.4 эВ. На графике отчётливо виден пик в области 2.04 ± 0.03 эВ. Однако слабая интенсивность сигнала в коротковолновой области спектра *in situ* магнитоэллипсометра приводит к значительному разбросу полученных значений, что затрудняет их детальный анализ. Дополнительные измерения спектра экваториального эффекта Керра на *ex situ* магнитоэллипсометре в диапазоне ~ 1.4 –3.8 эВ позволили получить более ясную картину. На рисунке 3.16 представлены результаты измерений энергетической зависимости магнитооптического эффекта Керра для структуры $Fe/SiO_2/Si(100)$ *ex situ* и *in situ* методами. Различия в интенсивностях пиков для двух спектров обусловлены различными углами падения света для *in*

situ и *ex situ* измерений. Полученная энергетическая зависимость экваториального эффекта Керра качественно совпадает с результатами исследований, приведенными в работе [178] для объёмного железа.

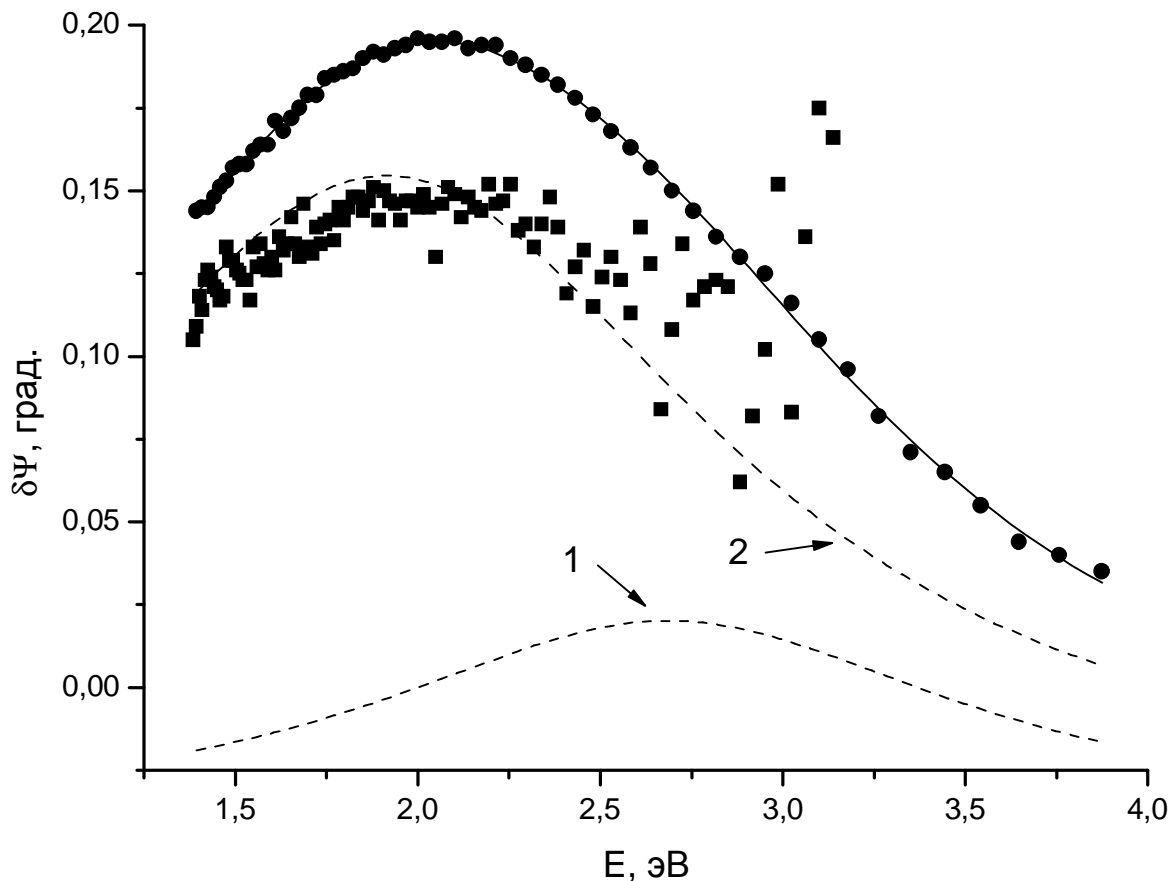


Рисунок 3.16 – Энергетическая зависимость магнитооптического эффекта Керра, измеренная для структуры $Fe/SiO_2/Si(100)$ *ex situ* методом (окружности) и *in situ* методом (квадраты). Пунктиром обозначено разложение спектра на гауссовы пики. Сплошной линией обозначена сумма найденных гауссовых пиков

На энергетическую зависимость магнитооптического эффекта Керра влияет ряд факторов, в том числе и плотность электронных состояний атомов железа. В работе [179] были описаны исследования поликристаллической 10 нм плёнки Fe методом фотоэмиссионной спектроскопии, полученные данные свидетельствуют о наличии аналогичного пика плотности электронных состояний на 2 эВ.

После разложения полученного нами пика на два гауссиана с максимумами в 1.92 ± 0.10 эВ и 2.69 ± 0.19 эВ (пунктирные линии 2 и 1 на рисунке 3.16 соответственно), можно их сравнить с результатами расчётов плотности состояний железа [180, 181] и увидеть, что они образованы t_{2g} состояниями: 1 – для электронов со спином вверх и 2 – со спином вниз. Расчёты [180] температурно-зависящей зонной структуры выполнены методом объединяющим динамическую теорию среднего поля (DMFT) [182] и приближения локальной плотности (LDA) для включения эффектов реалистической зонной структуры с учётом электронных корреляций [183, 184]. Расчёты [181] проведены в рамках спин-зависимых методов теории функционала плотности. Следует отметить, что найденное обменное расщепление зон со спином вверх и вниз величиной 0.8 ± 0.3 эВ близко к значениям, полученным методом обратной фотоэмиссионной спектроскопии в работах [185, 186].

ГЛАВА 4 АНАЛИЗ СОСТАВА, СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОДНОСЛОЙНЫХ И МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЁНОК *Fe-Si*, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ

Изучение атомной диффузии и процессов образования при этом различных фаз в $3D$ системах является основным в материаловедении. В наноразмерных мультислоях ($2D$ – объектах) атомная диффузия на границах раздела играет важнейшую роль в определении их физических свойств. Так, в туннельных мультислоях отжиг до высоких температур может увеличить магнитосопротивление [187]. В случае гигантского магнитосопротивления взаимодиффузия на интерфейсах может значительно влиять на эффект [188].

При разработке функциональных элементов микро и нанoeлектронных устройств основными характеристиками, которые принимаются во внимание разработчиками, являются величина намагниченности насыщения магнитных плёнок, их температура Кюри, магнитная анизотропия, форма петли перемagnetизирования. В основном для приготовления тонких магнитных плёнок используются плёнки, включающие железо, которое характеризуется самой высокой величиной намагниченности насыщения (~ 1700 Гс) среди $3-d$ металлов и высокой температурой Кюри (1043 К).

Для правильной интерпретации физических свойств ультратонких плёнок железа (с толщиной меньше 10 нм) их следует рассматривать как единую систему – плёнка-подложка. Также должны учитываться несоответствия решётки на границе раздела «плёнка-подложка» и разница в их электронных свойствах. Эпитаксиальные *Fe/Si* [6, 7, 189] и *Fe/SiO₂/Si* [190–192] тонкие плёнки активно исследуются из-за их интересных свойств и возможных перспектив их применения при создании устройств спинтроники [193–197]. Например, в таких структурах обнаружено переключение токовых каналов с возможным управлением с помощью магнитного поля [191]. Исследование магнитной

анизотропии в плёнках железа важно, поскольку кривая намагничивания определяется магнитной анизотропией.

4.1 Исследование магнитной анизотропии при формировании однослойной плёнки Fe на подложках $Si(001)$ и $SiO_2/Si(001)$

Общей особенностью тонких магнитных плёнок является естественная плоскость лёгкого намагничивания, возникающая вследствие магнитной анизотропии формы и совпадающая с плоскостью подложки [198, 199]. В плёнках, полученных напылением, обычно формируется одноосная магнитная анизотропия в плоскости пленки, что является довольно типичным для осажденных пленок [198–201]. Эта макроскопическая магнитная анизотропия может быть проявлением структурных и морфологических особенностей образца на самых различных масштабах и поэтому чувствительна к технологии приготовления. Формирование такой одноосной магнитной анизотропии является важной особенностью для ряда приложений [202, 203].

Однако в тонких эпитаксиальных плёнках, приготовленных на монокристаллических подложках, в случае формирования упорядоченных монокристаллических островков может возникать несколько направлений легкого намагничивания в плоскости плёнки. Это представляет интерес для характеристики плёнок, поскольку может служить индикатором эпитаксиального роста [203, 204]. Кроме того, ранее было замечено, что в плёнках, напыленных на монокристаллические подложки, константы магнитной анизотропии зависят от азимутального угла между направлением пучка напыляемых атомов и кристаллографическими осями [203, 205, 206].

В данной главе представлены результаты исследований макроскопической магнитной анизотропии в плоскости плёнок железа, напыленных под углом в сверхвысоком вакууме на поверхность (100) атомарно чистого монокристаллического кремния, а также подложки кремния, покрытого тонким (1.5 нм) диэлектрическим слоем SiO_2 [207]. При этом в случае эпитаксиального

роста плёнок железа ожидалось проявление осей легкого намагничивания вдоль определённых кристаллографических направлений.

Напыление плёнок железа осуществлялось методом термического испарения на модернизированной установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [70] при комнатной температуре подложки. Железо испарялось из высокотемпературного тигля нитрида бора. Базовый вакуум составлял 10^{-7} Па. Контроль температуры испарителя в процессе формирования структуры осуществлялся автоматизированным программно-аппаратным комплексом. Толщина плёнки *Fe* контролировалась *in situ* быстродействующим лазерным эллипсометром ЛЭФ-751М [152]. Скорость роста плёнок *Fe* составила порядка 0.25 нм/мин. Толщины плёнок дополнительно контролировались с помощью метода рентгеновской флуоресценции. Эффективная толщина плёнок в среднем составила порядка 10 ± 1 нм. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния диаметром 60 мм с проводимостью *p*-типа (допирование бором, удельное сопротивление – 5–10 Ом·см).

Для синтеза структур использовались подложки кремния с полированной «рабочей» гранью (100). Предварительно поверхность подложки очищалась путём химического травления и термических обработок.

В результате химической обработки подложка очищается и на её поверхности образуется защитный оксид $SiO_2 \sim 1.5$ нм [82, 171]. Этот слой предотвращает взаимную диффузию материала плёнки и подложки [208]. Для получения атомарно чистой поверхности подложка ступенчато отжигалась при температуре 1170 К до появления дополнительных рефлексов на дифракционной картине отражённых быстрых электронов, наличие которых свидетельствует о реконструкции (2×1) поверхностных атомов кремния для плоскости (100).

Взаимное расположение тигля с испаряемым материалом и подложкой кремния было таким, что угол между осью тигля и нормалью к плоскости подложки составлял 37 градусов, а расстояние между внешним отверстием тигля и центром подложки равнялось 180 мм (рисунок 4.1).

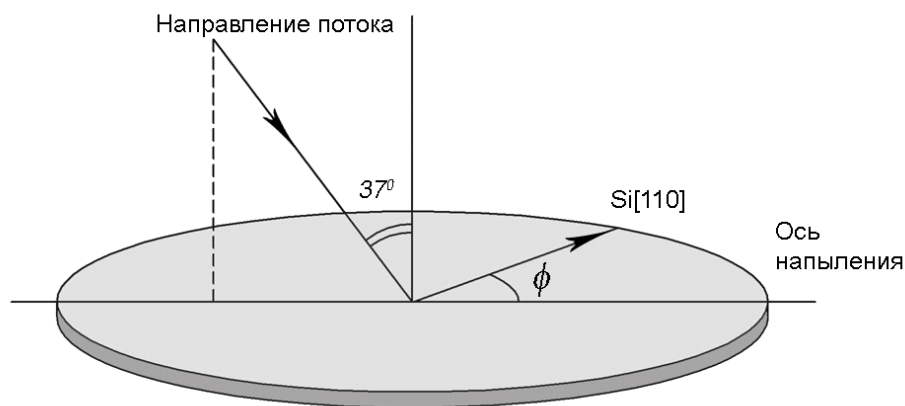


Рисунок 4.1 – Взаимная ориентация кремниевой подложки и направления потока железа. Азимутальный угол ϕ соответствует углу между осью напыления и кристаллографическим направлением $Si[110]$ на поверхности $Si(001)$

Таким образом, магнитная анизотропия полученных структур должна зависеть от величины азимутального угла (ϕ) между кристаллографической осью $Si[110]$ и направлением напыления (рисунок 4.1).

Выбор кристаллографической оси подложки кремния $Si[110]$ был обусловлен использованием в эксперименте метода ДОБЭ, который позволяет однозначно идентифицировать положение этой оси (рисунок 4.2), привязать её к конструкционным осям сверхвысоковакуумной камеры и однозначно определить геометрию напыления.

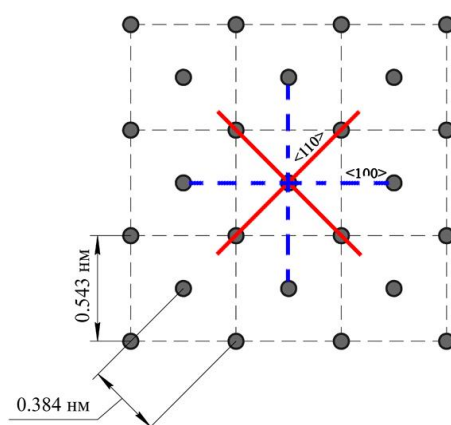


Рисунок 4.2 – Направления главных кристаллографических осей на плоскости кремния $Si(001)$

В рамках данного исследования было приготовлено четыре образца с различной величиной азимутального угла j , осаждённых на тонкий слой SiO_2 , покрывающий поверхность монокристаллического кремния. Маркировка образцов (A1–A4) и соответствующие величины азимутального угла j приведены в таблице 4.1. Также была приготовлена плёнка (обозначаемая далее как B), осаждённая на поверхность монокристаллического кремния, освобождённую от слоя SiO_2 .

Таблица 4.1 – Поле магнитной анизотропии для плёнок $Fe/SiO_2/Si(001)$ и $Fe/Si(001)$

Образец	A1	A2	A3	A4	B
φ – азимутальный угол (град.)	105	0	15	45	40
H_a (Э)	160 ± 10	100 ± 10	150 ± 20	50 ± 5	115 ± 5

Петли гистерезиса были измерены с помощью феррометра, адаптированного для изучения магнитостатических свойств тонких магнитных плёнок [209]. Однородное горизонтальное магнитное поле с амплитудой 300 Э и частотой 50 Гц создавалось парой колец Гельмгольца. Исследуемый плёночный образец помещался на поворотном столике между кольцами Гельмгольца поверх измерительных катушек, замыкая магнитную цепь. Измеряемая таким образом ЭДС индукции от плёнки пропорциональна проекции магнитного момента образца на направление внешнего поля, при этом магнитное поле параллельно плоскости подложки. Для устранения эффекта формы при измерениях использовался образец плёнки в форме круга диаметром 14 мм.

Угловая зависимость формы петли гистерезиса и такого её параметра как величина приведённой остаточной намагниченности $m_r = M_r/M_s$ для образца A1 (рисунок 4.3) говорит о наличии в плоскости плёнки одноосной магнитной анизотропии. При расчёте m_r величину M_s принимали равной намагниченности в

максимальном поле (300 Э). Ось лёгкого намагничивания оказалась перпендикулярна оси напыления плёнки. Отметим, что такая ориентация оси лёгкого намагничивания часто наблюдается при напылении под углом [203, 210–214]. Угловые зависимости формы петли гистерезиса повторяются для всех четырёх образцов, осаждённых на SiO_2 , поэтому дальнейшее обсуждение этой зависимости проведём только для образца A1 (рисунок 4.3, Таблица 4.1).

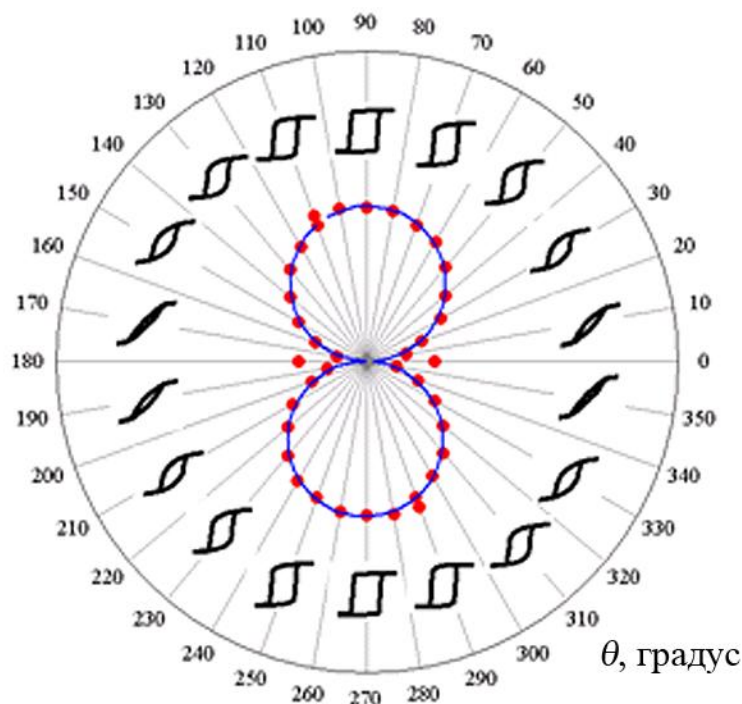


Рисунок 4.3 – Форма петли гистерезиса и величина остаточной намагниченности (точки) в плёнке Fe , осаждённой на $SiO_2/Si(001)$ (образец A1) при $\varphi = 105^\circ$, измеренной в разных направлениях приложенного поля. При этом θ – угол между приложенным направлением поля и осью распыления. Сплошная синяя линия –

$$m_{r_одн.осн} = \cos(\theta + \pi/2)$$

В направлении легчайшего намагничивания петли гистерезиса имеют прямоугольную форму, поэтому величина приведённой остаточной намагниченности $m_r = 1$. В случае, если перемангничивание плёнки осуществляется однородным вращением намагниченности, приведённая остаточная намагниченность m_r представляет собой проекцию остаточной намагниченности вдоль лёгкой оси ($m_r = 1$) на направление внешнего поля $m_r = \cos(\theta + \pi/2)$. На

рисунке 4.3 видно, что именно такая зависимость хорошо соответствует измеренным величинам m_r . Таким образом, рассматриваемые плёнки перемангничиваются за счёт процессов однородного вращения. Этот результат ожидаем для плёнок толщиной ~ 10 нм [200, 215]. Величину поля одноосной магнитной анизотропии можно оценить из величины поля насыщения $H_s = H_a$ на кривой намагничивания, измеренной во внешнем поле вдоль направления трудного намагничивания. Величина H_a приведена в таблице 4.1.

Из таблицы видно, что величина поля анизотропии H_a различна для образцов $A1, A2, A3, A4$, напылённых при разных величинах азимутального угла φ . Также видно, что образцы $A1$ и $A3$, напыленные в эквивалентных условиях (для $A3$ угол $\varphi = 105^\circ$ между осью напыления и направлением $Si[110]$ соответствует повороту оси напыления на 15° относительно оси $Si[-110]$, полностью эквивалентной оси $Si[110]$), характеризуются одинаковыми величинами H_a . Поле анизотропии образца $A2$ ($\varphi = 0^\circ$) несколько ниже, чем в образцах $A1$ и $A3$, а поле H_a для образца $A4$ ($\varphi = 45^\circ$), полученного при ориентации оси напыления вдоль оси $Si[100]$, оказалось ещё меньше. Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллографическая ориентация подложки относительно оси напыления для плёнок железа, напылённых на тонкий слой SiO_2 , не влияет на ориентацию оси легкого намагничивания и симметрию магнитной анизотропии, но влияет на величину поля магнитной анизотропии пленки Fe .

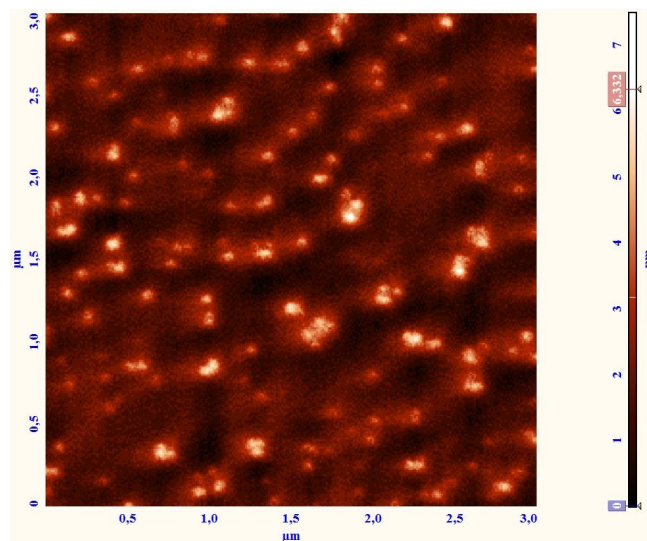
Происхождение одноосной магнитной анизотропии в пленках, полученных косым напылением, исследователи связывают с различными эффектами: затенением [203, 211, 216], анизотропными напряжениями [216–218] – и т. д. История таких работ насчитывает уже несколько десятилетий. Отметим, что удовлетворительная модель, объясняющая часто наблюдаемую в косо-напылённых плёнках ось легкого намагничивания перпендикулярную оси напыления, предложена сравнительно недавно в работах [210, 211]. Для объяснения такой магнитной анизотропии был предложен механизм осаждения, в котором учитываются дальнотействующие силы между атомами подложки и

прибывающими на неё атомами. В результате этого взаимодействия траектории атомов, прибывающих на подложку под некоторым углом к ней, искажаются так, что этот угол увеличивается. Авторы называли этот эффект «steering». На наш взгляд, этот термин можно перевести как «эффект подлёта». Результатом эффекта подлёта является возникновение анизотропной неровности рельефа плёнки и увеличение амплитуды этой неровности в процессе напыления. В работах [210–212, 214, 219] показано, что длинные оси этих неровностей перпендикулярны направлению напыления.

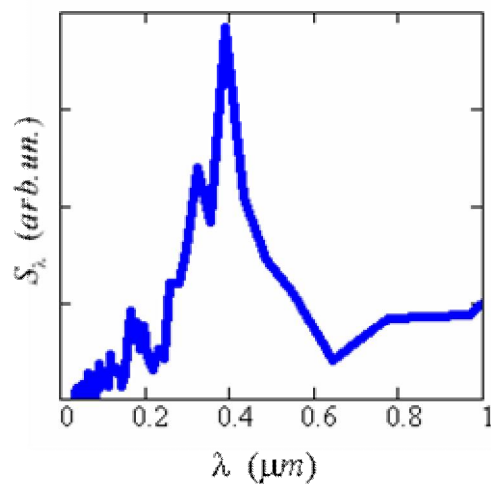
В исследованных образцах неровности рельефа [220], удлинённые в одном направлении, обнаруживаются на изображениях поверхности, полученных в атомном силовом микроскопе (рисунок 4.4, а). В соответствии с результатом работы [221], величину поля магнитной анизотропии формы, возникающего от неровностей поверхности плёнки, можно оценить как:

$$H_{as} \approx M_s \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot p^2 / (\lambda \cdot d), \quad (4.1)$$

где M_s – намагниченность насыщения плёнки, p – среднеквадратичное отклонение поверхности плёнки от среднего уровня плоской поверхности, λ – преобладающая длина волны в рельефе шероховатой поверхности, d – толщина плёнки. Статистическая обработка АСМ-изображения даёт $\lambda = (0.4 \pm 0.1)$ мкм (см. рисунок 4.4, б) и среднюю величину $p = (3.0 \pm 0.5)$ нм. Принимая для оценки полученные параметры λ и p , а также $M_s = 1700$ Гс, $d = 10$ нм, получим $H_{as} \approx 80\text{--}270$ Э. Оцененная величина поля магнитной анизотропии формы, возникающего от неровностей поверхности плёнки, оказывается близкой к величинам поля магнитной анизотропии, представленным в таблице 4.1. По-видимому, источником магнитной анизотропии в плоскости исследуемых плёнок являются именно неровности поверхности, возникающие в процессе напыления.



(a)



(б)

Рисунок 4.4 – (a) АСМ-изображение поверхности плёнки железа, полученной при комнатной температуре подложки; (б) Спектр Фурье АСМ-изображения вдоль направления, перпендикулярного направлению удлинённых неровностей

Угловая зависимость величины приведённой остаточной намагниченности m_r для плёнки Fe , осаждённой на атомарно чистую поверхность $Si(001)$ (образец B), говорит о наличии в плоскости плёнки магнитной анизотропии, качественно отличающейся от анизотропии плёнок Fe , полученных на поверхности

$SiO_2/Si(001)$ (рисунок 4.5). Проведя через центр координат линии, соединяющие максимумы на зависимости $m_r(\theta)$, на рисунке 4.5 можно выделить две оси лёгкого намагничивания, направления которых согласуются с направлениями $Si[110]$ и $Si[-110]$ подложки кремния. Кроме того, видно, что полярная диаграмма на рисунке 4.5 вытянута в направлении, перпендикулярном оси напыления и немного скошена относительно этого направления.

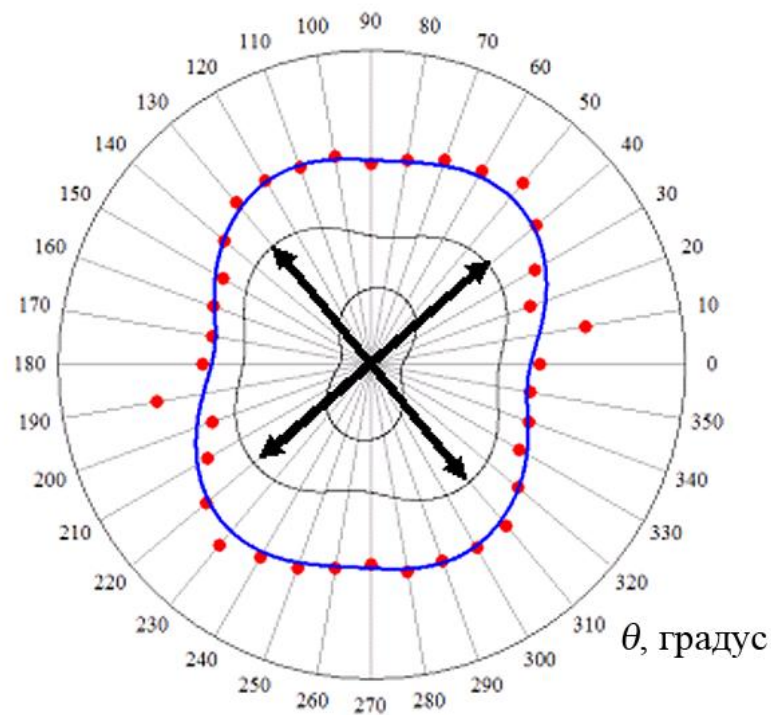


Рисунок 4.5 – Величина остаточной намагниченности (заполненные точки) в плёнке Fe , нанесённой на чистую поверхность $Si(001)$ (образец В), измеренную в разных направлениях приложенного поля. θ – угол между приложенным направлением поля и осью распыления. Жирными стрелками показаны направления $Si[110]$ и $Si[-110]$ монокристаллической подложки. Сплошная синяя линия – результат моделирования угловой зависимости выражением $m_r(\theta) = (1 - x) \times m_{r_cubic}(\theta + \varphi) + x \times m_{r_uniaxial}(\theta)$. Сплошные чёрные линии показывают вклады одноосной и двухосной анизотропий в результирующую угловую зависимость $m_r(\theta)$

Исследованная плёнка Fe толщиной 10 нм обладают ОЦК структурой [222]. Условия оптимального сопряжения решёток ОЦК Fe с поверхностью $Si(001)$ приводят к осаждению островков Fe в такой кристаллографической ориентации, в которой плоскость ОЦК $Fe(001)$ параллельна плоскости подложки $Si(001)$ [223]. Сечение изоэнергетической поверхности кубической магнитокристаллической анизотропии ОЦК Fe плоскостью, параллельной плоскости подложки (рисунок 4.6), показывает, что формирование монокристаллических островков ОЦК Fe с плоскостью (001), параллельной плоскости подложки, должно приводить к появлению в плоскости плёнки двух осей лёгкого намагничивания, совпадающих с кристаллографическими направлениями ОЦК $Fe[100]$ и $[010]$.

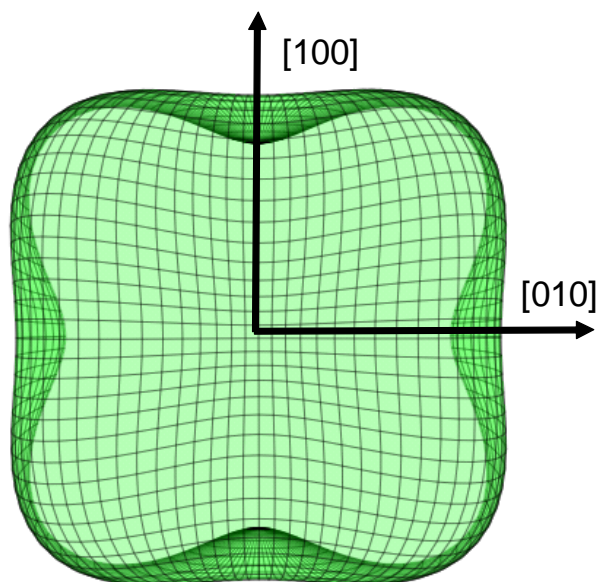


Рисунок 4.6 – Сечение изоэнергетической поверхности магнитокристаллической анизотропии плоскостью, параллельной плоскости эпитаксии, для монокристаллического ОЦК Fe . Стрелками показаны оси лёгкого намагничивания, ориентированные вдоль кристаллографических направлений ОЦК $Fe[100]$ и $[010]$

Таким образом, принимая во внимание сделанные замечания, из диаграмм, приведённых на рисунках 4.5 и 4.6, можно сделать следующие качественные выводы. Плёнка B эпитаксиально сопряжена с подложкой $Si(001)$ и сформирована

из упорядоченных монокристаллических блоков, ориентированных по отношению к подложке таким образом, что ОЦК $Fe[100] \parallel Si[110]$. Отметим, что установленное сопряжение – ОЦК $Fe[100] \parallel Si[110]$ соответствует кристалло-геометрическому критерию: направления с максимальной плотностью упаковки параллельны [224], а также наилучшему согласованию решёток плёнки и подложки. Вытянутость диаграммы $m_r(\theta)$ на рисунке 4.5, по-видимому, есть следствие формирования одноосной магнитной анизотропии, связанной с косым напылением плёнки. Небольшой же скос диаграммы $m_r(\theta)$ на рисунке 4.5 говорит об отклонении оси лёгкого намагничивания от $\theta = \pi/2$. Такое отклонение может быть следствием отклонения оси напыления относительно кристаллографической оси подложки на 5° (см. таблицу 4.1).

Эти выводы были использованы нами для количественного описания угловой зависимости $m_r(\theta)$ (рисунок 4.5). При однородном вращении намагниченности угловая зависимость величины $m_r(\theta)$, обусловленная магнитокристаллической анизотропией плёнки ОЦК Fe , может быть описана выражениями:

$$m_{r_cubic} = m_{max} \cos(\xi),$$

$$-\pi/4 < \xi < \pi/4 \text{ или } 3\pi/4 < \xi < 5\pi/4, \quad (4.2)$$

и

$$m_{r_cubic} = m_{max} \sin(\xi)$$

$$\pi/4 < \xi < 3\pi/4 \text{ или } 5\pi/4 < \xi < 7\pi/4, \quad (4.3)$$

где ξ – угол между магнитным полем и направлением ОЦК $Fe[100]$.

Поскольку пленка B должна также учитывать одноосную анизотропия связанную с косым напылением $m_{r_uniaxial}(\eta) = \sin(\eta)$, где η это угол между направление магнитного поля и осью легкого намагничивания, результирующую угловую зависимость остаточной намагниченности можно описать как

$$m_r(\theta) = m_{r_cubic}(\theta + \varphi) \cdot (1 - x) + m_{r_uniaxial}(\theta + \varphi_1) \cdot x, \quad (4.4)$$

где x – доля одноосной магнитной анизотропии в полной энергии магнитной анизотропии плёнки, φ – угол между осью лёгкого намагничивания ОЦК Fe и осью напыления, φ_1 – угол между осью лёгкого намагничивания, наведённой косым напылением и осью напыления, θ – угол между направлением магнитного поля и осью напыления.

При описании $m_r(\theta)$ (рисунок 4.5) также была учтена возможность дисперсии в ориентации различных эпитаксиальных островков ОЦК Fe и дисперсия направлений вытянутых неровностей рельефа. Усреднение по φ и φ_1 осуществлялось с помощью функции распределения Гаусса. Результат такого описания угловой зависимости $m_r(\theta)$, соответствующий наилучшей подгонке экспериментальных данных $m_r(\theta)$ для плёнки Fe , осаждённой на поверхность $Si(001)$ (образец B), показан на рисунке 4.5 сплошной линией. Наилучшая подгонка показала, что $x = 0.35$.

Предполагая, что константа одноосной анизотропии, наведённой косым напылением, будет такой же, как и в случае константы образца $A4$, составившей $K_{uniaxial} = 4.3 \cdot 10^4$ эрг/см³ (рассчитанная как $K_{uniaxial} = H_a M_s / 2$, H_a взято из таблицы 4.1), и используя величину $x = 0.35$, можно выполнить оценку константы магнитокристаллической анизотропии эпитаксиальной плёнки ОЦК Fe (образец B) как $K_{cubic} = K_{uniaxial}(1 - x)/x$ [225–227]. В результате получаем $K_{cubic} = 7.9 \cdot 10^4$ эрг/см³. Эта величина K_{cubic} значительно меньше константы магнитокристаллической анизотропии объёмного монокристалла ОЦК Fe $K_{Fe} = 4.8 \cdot 10^5$ эрг/см³. Такое снижение константы магнитокристаллической анизотропии можно объяснить проникновением атомов кремния из подложки Si в плёнку Fe . Как показали предыдущие работы [189, 208, 222, 228], такое проникновение происходит в процессе напыления Fe на Si , приводя к формированию твёрдого раствора Si в ОЦК Fe . Действительно, константа магнитокристаллической анизотропии

твёрдого раствора ОЦК Fe , содержащего 7.5 весовых процентов кремния составляет $K_{cubic} \approx 10 \cdot 10^4$ эрг/см³ [229], что близко к расчётному значению K_{cubic} .

4.2 Сравнение силицидов железа, полученных методами реактивной и твердофазной эпитаксии

Как уже было указано, изучение взаимодиффузии на интерфейсе в тонкоплёночной системе $Fe-Si$ выявило достаточно сложную картину. В работах, посвящённых исследованиям системы $Fe-Si$, приведены результаты, которые показывают, что на формирование структуры влияют различные факторы: ориентация поверхности подложки, скорость поступления материала, температура образца, присутствующие примеси, что приводит к образованию целого ряда стабильных и метастабильных соединений.

В данном разделе приведены результаты исследования процессов формирования стабильных фаз $Fe-Si$ на границах раздела в наноструктурах « $Si(100)$ -подложка/ Fe -плёнка» методами дифракции отражённых быстрых электронов, электронной оже-спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронами и спектральной эллипсометрии.

Методами реактивной и твердофазной эпитаксии в сверхвысоком вакууме на подложках атомарно чистого монокристаллического кремния $Si(100)$, легированных бором и обладающих проводимостью p -типа (удельное сопротивление – 5–10 Ом·см) с реконструкцией поверхности (2×1) (рисунок 4.7, а), на модернизированной установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [70] были получены две серии образцов. Базовый вакуум в технологической камере составлял 10^{-7} Па. Скорость роста слоёв соответствующих материалов и толщина контролировались *in situ* быстродействующим лазерным эллипсометром ЛЭФ-751М и составляла для железа 0.16 нм/мин.

Методика проведения первой серии экспериментов заключалась в следующем: кремниевая подложка нагревалась до заданной температуры (300,

420, 570, 720 K), после чего проводилось напыление железа в течении 10 минут (метод реактивной эпитаксии (РЭ)). Во второй серии экспериментов вначале проводилось напыление железа на очищенную от оксидов подложку кремния в течении 10 минут при комнатной температуре, а затем структура отжигалась 1.5 часа при температуре (420, 570, 720 K) (метод твердофазной эпитаксии (ТФЭ)). По данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии эффективная толщина плёнок железа составила 1.6–1.8 нм (при плотности 7.874 г/см³).

Все процессы формирования структур контролировались *in situ* методом ДОБЭ. При напылении железа на подложку кремния ($T_{Si} = 300$ K), дифракция от поверхности $Si(100)$ с реконструкцией 2×1 полностью пропадает уже на первой минуте, и на 10 минуте напыления наблюдается дифракционная картина, типичная для порошковых монокристаллов или поликристаллических структур, в виде тёмных и светлых кольцеобразных объектов (рисунок 4.7, б). Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что при напылении чистого железа на поверхность кремния $Si(100)$ с реконструкцией 2×1 при температуре $T_{Si} = 300$ K формируется поликристаллическая структура железа. Причём эффективная толщина железа, необходимая для того, чтобы картина дифракции отражённых быстрых электронов от реконструированной поверхности кремния $Si(100)$ исчезла, составляет менее чем 0.16 нм. Учитывая результаты исследований В.В. Балашева и др. [190], в которых были исследованы процессы синтеза и последующего отжига структуры $Fe/SiO_2/Si(001)$, можно утверждать, что наблюдаемые кольца могут быть отнесены к поликристаллической плёнке Fe и соответствуют отражениям от плоскостей (110), (112) и (220) объёмно-центрированной кубической (ОЦК) решётки Fe .

При получении структур с использованием метода твердофазной эпитаксии слой железа напыляется на подложку при комнатной температуре. Таким образом, во всех трёх экспериментах, относящихся к этапу получения плёнок железа методом ТФЭ, при напылении на картине ДОБЭ наблюдались диффузные кольца Дебая, характерные для дифракции электронов на просвет через трёхмерные (3D)

островки *Fe* (рисунок 4.7, б). Данный факт можно объяснить тем, что на поверхности сформировалась поликристаллическая плёнка железа, состоящая из кристаллитов с малыми размерами.

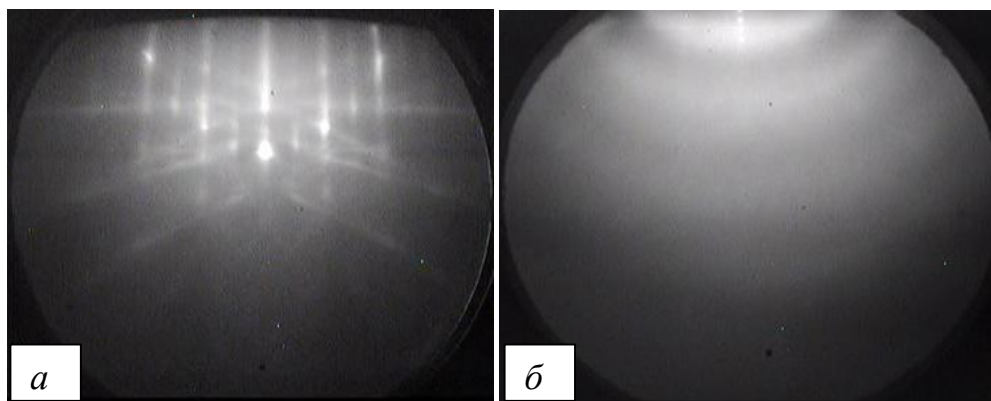


Рисунок 4.7 – Картина ДОБЭ от поверхности *Si*(100): а) с реконструкцией 2×1 в азимутальном направлении $[110]$; б) после напыления железа в течении 10 минут при температуре $T_{Si} = 300$ К

В процессе отжига поликристаллической плёнки железа в течение 1 часа при температуре $T_{Si} = 420$ К на дифракционной картине наблюдается увеличение резкости колец (рисунок 4.8). Это можно связать с тем, что кристаллиты при отжиге стали более крупными.

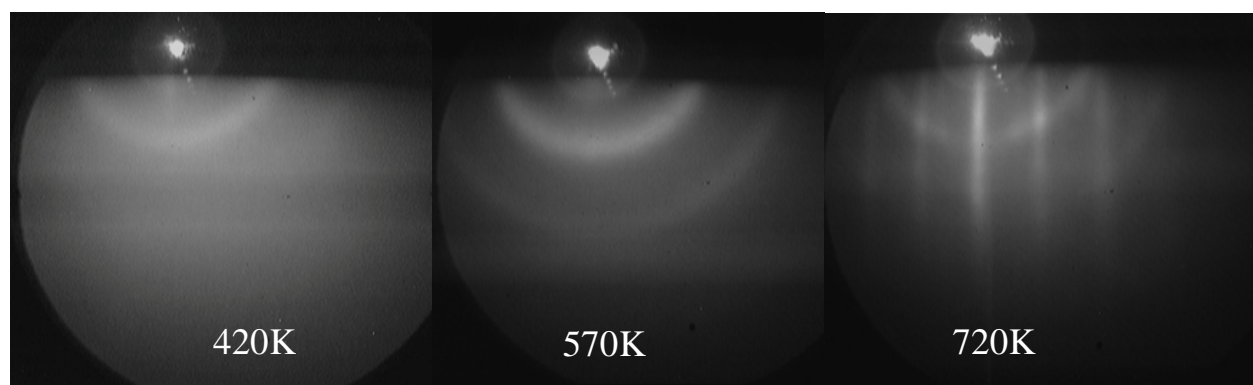


Рисунок 4.8 – Дифракционные картины от поверхностей *Si*(100) 2×1 после напыления слоя *Fe*, полученных методом твердофазной эпитаксии при различных температурах отжига

После отжига плёнки железа при $T_{Si} = 570$ К в течении 1 часа на картине ДОБЭ так же, как и в предыдущем эксперименте, остались кольца от поликристаллической структуры, но они стали ещё более резкими, и фоновая засветка значительно снизилась (рисунок 4.8). Объяснение для данного случая схоже с представленным в описании предыдущего эксперимента.

В процессе отжига поликристаллической плёнки железа в течение 1 часа при температуре $T_{Si} = 720$ К на дифракционной картине произошёл ряд изменений с появлением рефлексов от нескольких структур (рисунок 4.8): по-прежнему остались кольца от поликристаллической структуры – плёнки железа – но они стали более резкими, что свидетельствует об укрупнении кристаллитов; появились рефлекссы, вытянутые в нормальном к поверхности направлении вдоль прямых линий, их появление может объясняться дифракцией на просвет от 3D-островков. Положение рефлексов на картине ДОБЭ согласуется с данными работы [230] для структуры $\beta\text{-FeSi}_2$.

При реактивной эпитаксии дифракционные картины модифицируются по-разному в зависимости от температуры подложки. При напылении плёнки железа на нагретую до $T_{Si} = 420$ К подложку на картине ДОБЭ были обнаружены следующие изменения: кольца от поликристаллического железа менее размыты, чем у структуры, полученной методом ТФЭ при тождественной температуре (рисунок 4.9). Это говорит о том, что при данных условиях формируется структура, морфология которой характеризуется более крупными кристаллитами.

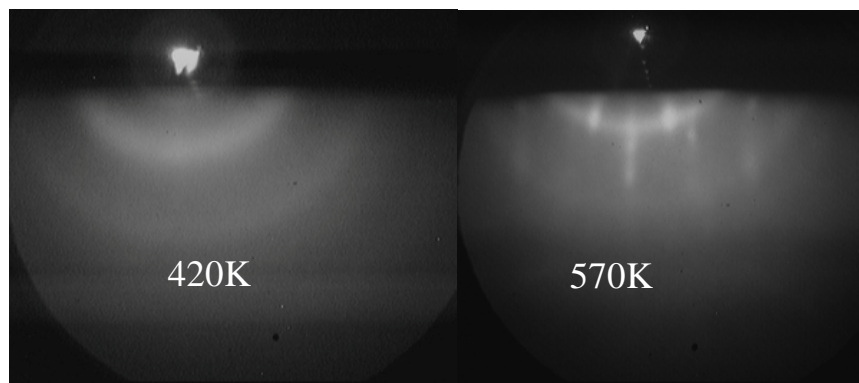


Рисунок 4.9 – Дифракционные картины от поверхностей структур $\text{Si}(100)/\text{Fe}$, полученных методом реактивной эпитаксии при различных температурах отжига

При напылении плёнки железа на нагретую до $T_{Si} = 570$ К подложку на картине ДОБЭ появились рефлексы как в виде точек, так и в виде колец (рисунок 4.9). Дифракционные кольца можно связать с присутствием поликристаллической плёнки железа, в то время как рефлексы в виде точек можно разделить на две группы в зависимости от источника. Первую группу, предположительно, можно отнести к монокристаллическим островкам $\gamma\text{-FeSi}_2$ [230], а вторую к эпитаксиальным островкам/кристаллитам железа.

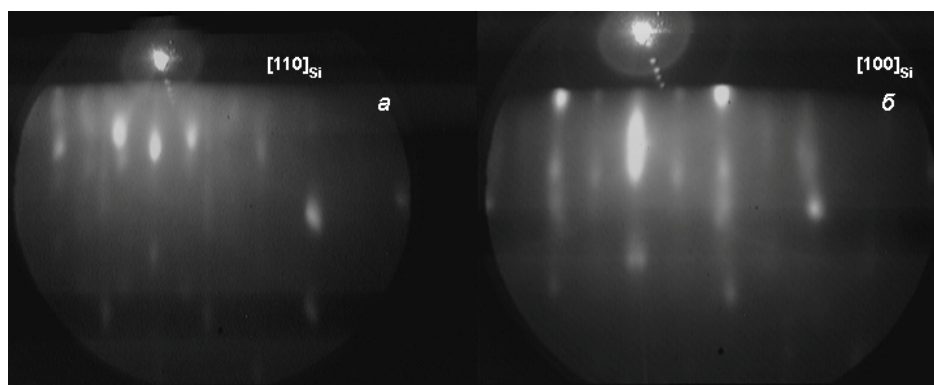


Рисунок 4.10 – Картины ДОБЭ от плёнки Fe , полученной методом РЭ при температуре 720 К

При напылении железа на нагретую до $T_{Si} = 720$ К поверхность Si образуется плёнка из эпитаксиально-ориентированных островков: на дифракционной картине присутствуют рефлексы на прохождение в виде точек. Из анализа картины ДОБЭ следует, что рефлексы можно разделить на три группы: по происхождению от трёх структур (рисунок 4.10, а, б). Согласно работе [190] две группы рефлексов, вероятно, относятся к различным ориентациям $\alpha\text{-FeSi}_2$. Что касается третьей группы, то её можно отнести к фазе $\gamma\text{-FeSi}_2$ [230].

После получения структур $Fe/Si(100)$ был проведен контроль их элементного и химического состава с помощью методов электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. На рисунке 4.10 представлены ЭОС спектры от структур, полученных методами реактивной (рисунок 4.11, а) и твердофазной эпитаксии (рисунок 4.11, б) при

различных температурах. Оже-спектры записывались при энергии первичных электронов 3 кэВ в интервале энергий от 30 эВ до 800 эВ.

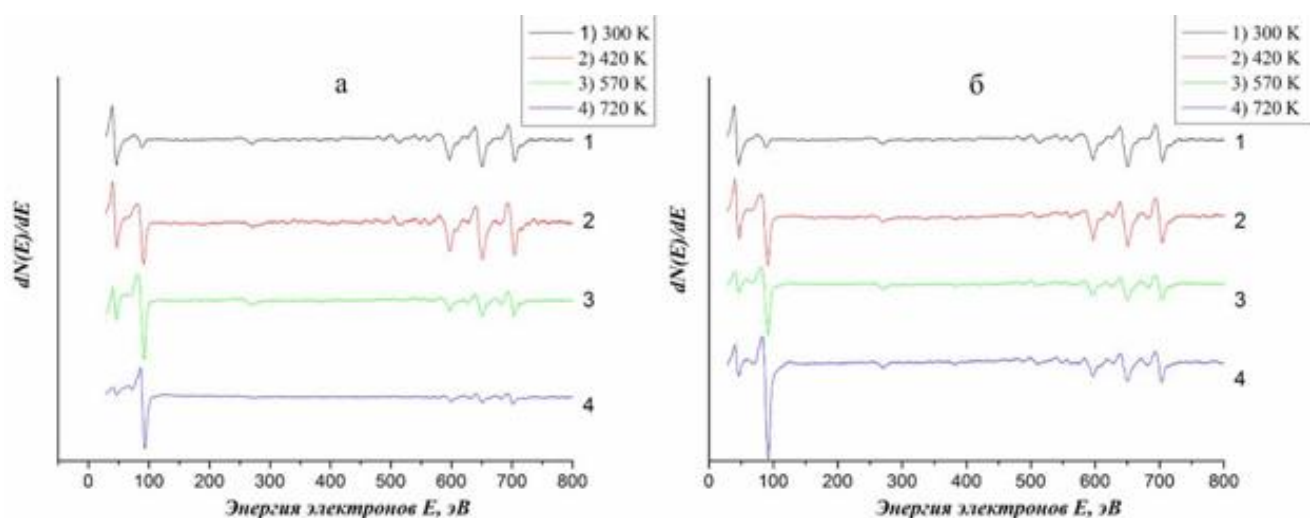


Рисунок 4.11 – Спектры ЭОС от структур железа при: а) реактивной эпитаксии;
б) твердофазной эпитаксии

На данных оже-спектрах можно выделить несколько пиков с энергиями 47 эВ, 92 эВ, 274 эВ, 510 эВ, 599 эВ, 651 эВ, 704 эВ, которые можно идентифицировать как низкоэнергетический пик железа (47 эВ), пик кремния (92 эВ), пик углерода (272 эВ), пик кислорода (503 эВ), первый высокоэнергетический пик *Fe* (598 эВ), второй высокоэнергетический пик *Fe* (651 эВ), третий высокоэнергетический пик *Fe* (703 эВ). В скобках представлены значения энергии данных пиков, взятые из атласа спектров чистых элементов [231].

Анализ рисунка 4.11 показывает, что при увеличении температуры интенсивность оже-пика кремния возрастает, в то время как интенсивность низкоэнергетического (47 эВ) и высокоэнергетического (703 эВ) пиков железа уменьшается. Принимая во внимание то, что глубина поверхностного анализа метода ЭОС составляет около 2.5 нм, можно говорить о росте концентрации

атомов кремния в исследуемом объёме за счёт увеличения взаимодиффузии атомов железа и кремния.

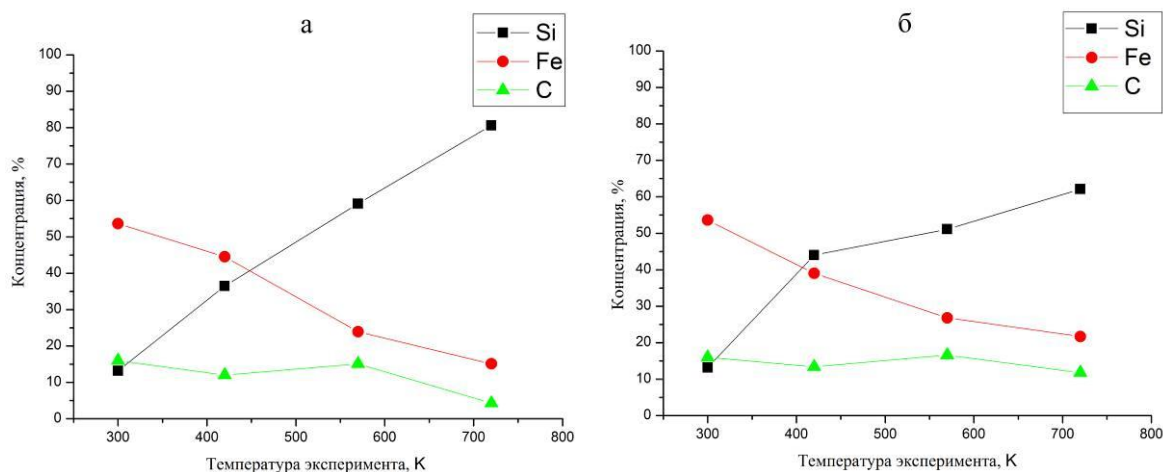


Рисунок 4.12 – Рассчитанные из ЭОС спектров значения концентраций элементов по данным: а) реактивной эпитаксии; б) твердофазной эпитаксии

Методом коэффициентов элементной чувствительности [231] были рассчитаны концентрации всех наблюдаемых элементов. Данные о содержании железа, кремния и углерода в исследуемом объёме, полученные в результате обработки спектров ЭОС, приведены на рисунке 4.12.

Анализ полученных данных позволяет судить о том, что при увеличении температуры процесса с 300 до 720 К возрастает концентрация кремния с 13.2 % до 80.6 % для реактивной эпитаксии и с 13.2 % до 62.1 % для твердофазной эпитаксии, в то время как концентрация железа падает с 53.6 % до 15.1 % для реактивной эпитаксии и с 53.6 % до 21.7 % для твердофазной эпитаксии (рисунок 4.12).

Данное наблюдение позволяет говорить о том, что в процессе реактивной эпитаксии в химическую реакцию с кремнием вступает большее количество железа, образуя при этом силициды железа. Из анализа формы и интенсивностей пиков *Fe* (47 эВ) и *Si* (92 эВ), в соответствии с исследованиями, приведёнными в работе [232], можно предположить, что:

- при напылении железа на поверхность $Si(100)$ при комнатной температуре подложки концентрация раствора железа в кремнии незначительна;

- во время реактивной и твердофазной эпитаксии при температуре 420 К формируется структура, идентичная по виду оже-спектров структуре Fe_3Si ;

- при температуре 570 К оже-спектры для процессов реактивной и твердофазной эпитаксии отличаются. Для процесса реактивной эпитаксии оже-спектры по виду напоминают спектры от $FeSi_2$, в то время как для процесса твердофазной эпитаксии – $FeSi$;

- при температуре 720 К оже-спектры для процессов реактивной и твердофазной эпитаксии опять идентичны и напоминают спектры от $FeSi_2$ [232].

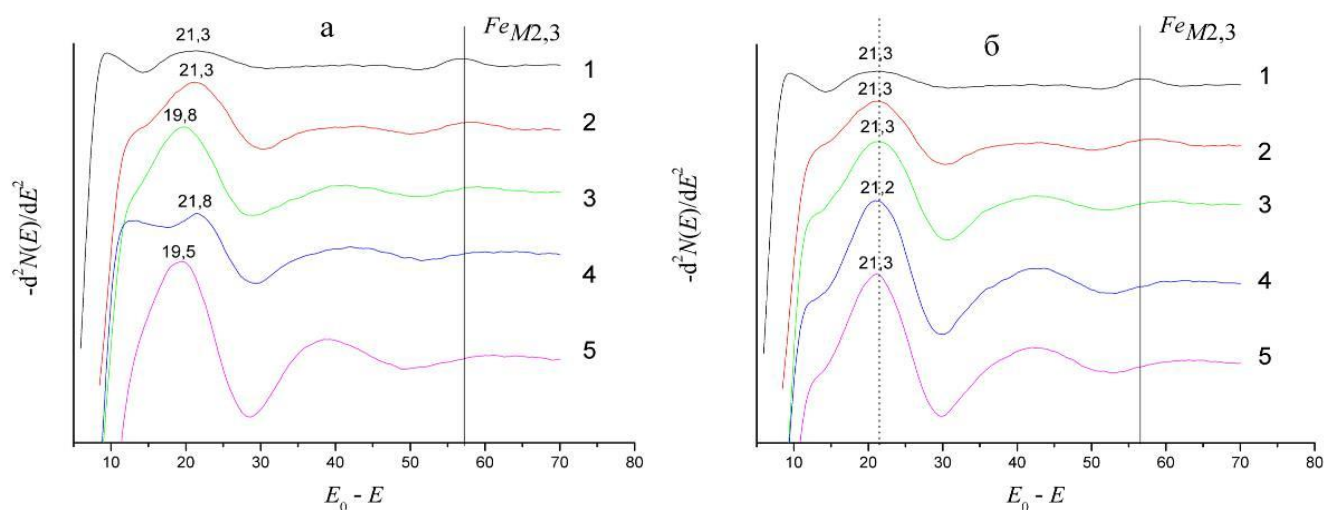


Рисунок 4.13 – Спектры ХПЭЭ от чистого железа (спектр 1 на (а) и (б)) и структур, полученных методами реактивной (а) и твердофазной эпитаксии (б) при различных температурах: 2 – 300 К; 3 – 420 К; 4 – 570 К; 5 – 720 К

Спектры ХПЭЭ регистрировались в дифференциальном режиме dN/dE (N – число электронов с энергией E) при энергии первичных электронов 1.2 кэВ. Для количественного анализа экспериментальные спектры были нормированы на интенсивность упругого пика, продифференцированы и сглажены. Зависимости $-d^2N/dE^2$ от величины энергетических потерь электронов $E_0 - E$ (E_0 – энергия первичных электронов) представлены на рисунке 4.13 для структур, полученных

методами реактивной (рисунок 4.13, а) и твердофазной эпитаксии (рисунок 4.13, б) при различных температурах синтеза. Энергетическое положение пиков потерь энергии электронов определялось по максимумам кривой $-d^2N/dE^2$.

Из анализа полученных данных можно заключить, что реактивная эпитаксия приводит к более сильному перемешиванию железа и кремния, так как вид и энергия объёмного плазмона претерпевают значительные изменения от температуры. В результате твердофазной эпитаксии энергия объёмного плазмона практически не меняется (рисунок 4.13, б) и составляет 21.3 эВ. Данное обстоятельство позволяет предположить, что процессы взаимодиффузии при твердофазном синтезе происходят гораздо медленнее, чем при реактивной эпитаксии.

После извлечения образцов на воздух были произведены измерения дисперсии эллипсометрических параметров ψ и Δ на быстродействующем спектральном эллипсометре «Спектроскан». Для всех образцов показан диапазон по длине волны падающего луча 350–700 нм, угол падения луча равен 70 угловых градусов от нормали. Методология проведения спектральных измерений приведена в работе [233].

На рисунке 4.14 представлены эллипсометрические данные по ψ и Δ для образцов, полученных методом реактивной (а) и твердофазной эпитаксии (б).

Анализ эллипсометрических параметров (рисунок 4.14) позволяет говорить о значительных изменениях оптических свойств исследуемых поверхностей в зависимости от температурных условий синтеза. Амплитудный параметр ψ увеличивается на большей части спектра при температуре выше 300 К, а фазовый параметр Δ ведёт себя кардинально отличным образом от температуры подложки при РЭ и растёт пропорционально температуре синтеза при ТФЭ. Больше всего отличается образец, полученный при температуре 720 К. Подобное поведение дисперсий эллипсометрических параметров может свидетельствовать о значительных изменениях морфологии поверхности (изменения дисперсии параметра Δ) [153].

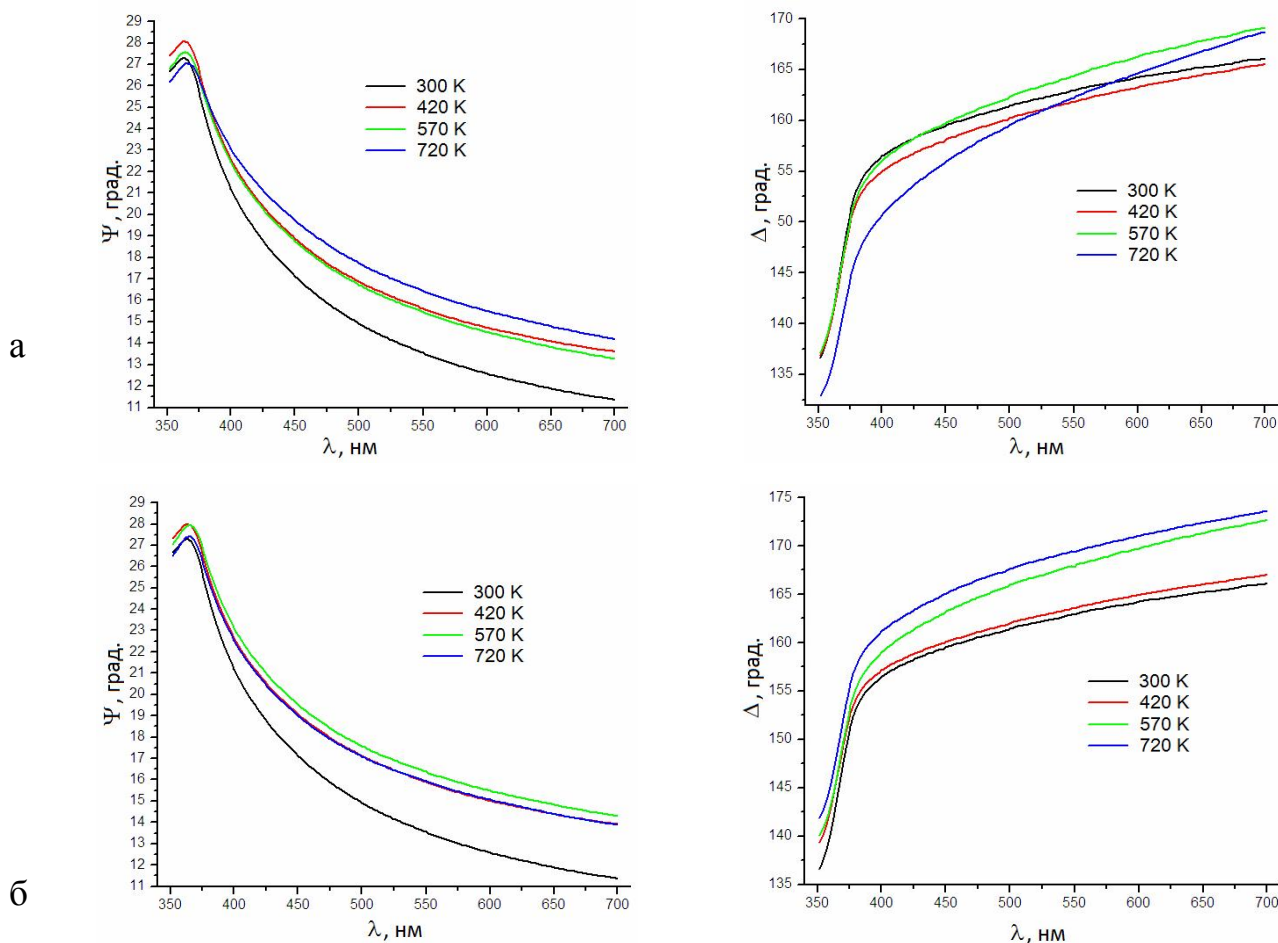


Рисунок 4.14 – Дисперсии параметров ψ и Δ для образцов, полученных:
а) методом реактивной эпитаксии; б) методом твердофазной эпитаксии

Для каждого образца было проведено моделирование с использованием послойного компонентно-градиентного метода [234], реализованного в программе «Градиент SE». Число субслоёв структуры для всех образцов $N = 100$, оптимизация осуществлялась симплекс-методом Нелдера-Мида [235] с половинным делением диапазона каждого параметра подгонки. Используемая функция минимизации [153] имела вид:

$$s = \frac{1}{M} \left\{ \sum_{j=1}^M |r_{ex}(hn_j) - r_{cal}(hn_j)|^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (4.5)$$

где $M = 20$ – количество равноудалённых точек выборки по спектру при оптимизации, а $r \equiv \operatorname{tg} \gamma \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}$ – стандартное уравнение эллипсометрии [83] с коэффициентами Френеля в правой части.

Эффективная диэлектрическая проницаемость многокомпонентной среды рассчитывалась по соотношению Лихтенекера [236] для механической смеси:

$$e_{eff} = \prod_{i=1}^S e_i^{d_i}, \quad (4.6)$$

где S – количество компонент в среде; e_i – диэлектрическая проницаемость i -ой компоненты, а d_i – объёмная доля i -ой компоненты.

Для наилучшего соответствия модели естественным нанообъектам с нормальными законами распределения в качестве функции концентрации [234] компонент q_i от высоты z над подложкой была выбрана зависимость вида $q_i(z) = \exp(A_i \cdot z + B_i)$, где A_i , B_i – искомые параметры для каждой компоненты в структуре модели. Кроме того, такого вида функция обладает некоторой универсальностью с точки зрения возможности её замены на более простые для расчёта функции (линейные, полиномиальные и т.д.).

Изначально по каждому образцу производилась оптимизация модели с учетом всех материалов, которые имели отношение к элементам в предполагаемом составе структуры (Si , Fe и O_2) и для которых известны дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости в исследуемом спектральном диапазоне, а именно, с участием следующих веществ: *Вакуум* ($e = 1$), Fe , Si , $FeSi_2$, SiO_2 , FeO и Fe_2O_3 . Далее все материалы, интегральная толщина которых при оптимизации оказалась менее 0.001 нм (величина погрешности для поиска интегральной толщины материала при заданных параметрах оптимизации), устранялись из модели, и производилась оптимизация

параметров оставшихся компонент структуры с более высокой точностью (на два порядка по размеру итогового симплекса).

Все параметры, найденные в процессе оптимизации моделей структур, представлены в таблице 4.2. В частности, величина функции минимизации S была найдена по уравнению (4.5). В таблице 4.2 приведены также такие параметры, как H_{cp} – средняя высота структуры над подложкой, D_{Fe} – интегральная эффективная толщина железа в структуре из расчёта с учётом плотности объёмного образца металла (7,874 г/см³), $Q_{зерен}$ – объёмная концентрация материала на средней линии зёрен. Если рассматривать предполагаемые зёрна как геометрические тела с окружностью в горизонтальном сечении, то можно записать отношение между их радиусом и концентрацией распределения на поверхности подложки: $Q_{зерен} = r^2 p n$, где r , n – радиус и концентрация зерна соответственно.

Символом C обозначены объёмные концентрации каждой компоненты по всей толщине структуры. При этом под $C_{Вакуум}$ нужно понимать фактическую пористость оптимизированной модели структуры.

Таблица 4.2 – Численные значения параметров исследуемых образцов, полученных при различных технологических условиях

Тип	Т, °С	σ	H_{cp} нм	Материалы	$C_{Fe(elem)}$ %	C_{FeSi_2} %	$C_{\Sigma Fe}$ %	$C_{Вакуум}$ %	D_{Fe} нм	$Q_{зерен}$
	20	0.00077	8.54	Вакуум. $Fe, FeSi_2$	9.3	13.9	16.3	76.8	1.39	0.14
РЭ	150	0.00281	9.01	Вакуум. $Fe, FeSi_2$	17.2	17.2	25.9	65.6	2.33	0.23
	300	0.00160	7.14	Вакуум. $Fe, FeSi_2$	17.4	24.6	29.7	58.0	2.12	0.27
	450	0.00106	9.24	Вакуум. $Fe, FeSi_2, SiO_2$	14.3	21.6	25.1	48.1	2.32	0.22
ТФ Э	150	0.00339	7.21	Вакуум. $Fe, FeSi_2, Si$	21.1	23.4	32.9	53.7	2.37	0.31
	300	0.00238	5.93	Вакуум. $Fe, FeSi_2, Si$	23.1	32.7	39.5	43.0	2.34	0.39
	450	0.00271	5.12	Вакуум. $Fe, FeSi_2, Si$	26.6	32.6	43.0	41.0	2.20	0.46

Анализ значений параметров, полученных в процессе оптимизации моделей для исследуемых образцов при различных технологических условиях, позволяет говорить о том, что при синтезе методом реактивной эпитаксии растут островковые структуры с относительно большими высотами (до 9.24 нм при 720 К) и малыми объёмными концентрациями материала (0.27 при 520 К), в то время как для метода ТФЭ наблюдается уменьшение средней высоты островков с более однородным заполнением при увеличении температуры. Также можно отметить, что расчётная толщина плёнок составляет 2.27 ± 0.10 нм, что указывает на высокую стабильность используемой технологии.

4.3 Магнитные свойства и формирование немагнитных фаз в многослойных плёночных наноструктурах $(Fe/Si)_n$

В настоящем разделе приводятся результаты магнитных измерений зависимости относительного количества немагнитной фазы, которая формируется как в процессе синтеза плёнок, так и в дальнейшем за счёт процессов, протекающих при повышенных температурах, от толщины нанометровых слоев в многослойных плёночных наноструктурах $(Fe/Si)_n$ [208, 237]. Помимо размерных квантовых эффектов и эффектов взаимодействия соседних слоёв, на физические свойства многослойных наноструктур $(Fe/Si)_n$ существенным образом влияют фазы силицидов железа, формирующиеся на поверхности раздела соседних слоёв [22, 29, 33, 38, 228, 238, 239]. В большинстве теоретических моделей при описании этих физических свойств предполагается, что границы раздела слоёв в многослойных наноструктурах сплошные и резкие [4]. В то же время известно, что в материалах подобного типа при нанометровой толщине индивидуальных слоёв важными типами структурного несовершенства, способными существенным образом повлиять на физические свойства, являются шероховатость поверхности раздела соседних слоёв и их взаимная диффузия [240]. В этом случае физические параметры многослойных наноструктур должны

зависеть от толщины индивидуального слоя. Разделение влияния шероховатости соседних слоёв и химического интерфейса на физические свойства в связи с этим является актуальной задачей. Так как величины намагниченности насыщения (либо магнитного момента на атом) и обменной константы являются аддитивными характеристиками, чувствительными к ближайшему окружению атома, то их исследование позволяет корректно разделять степень влияния химического интерфейса и шероховатости слоёв [43].

Из публикаций, посвященных изучению структуры и состава плёнок $(Fe/Si)_n$ с нанометровыми слоями следует, что немагнитные силицидные фазы в плёнках $(Fe/Si)_n$ формируются как в процессе синтеза, так и после него. Количество же немагнитных фаз определяется как равновесной фазовой диаграммой, так и кинетикой их образования, так как время, необходимое для достижения равновесия при комнатной температуре, весьма значительно. Высокий уровень дефектности в плёнках $(Fe/Si)_n$ может значительно изменять кинетические коэффициенты в процессах диффузии, посредством которых здесь осуществляется перенос атомов (в сравнении с диффузией в объёмных образцах [241]).

Образцы, описываемые в данном разделе, были получены в сверхвысоком вакууме на подложках монокристаллического кремния $Si(100)$ и $Si(111)$ с буферным слоем тонкого SiO_2 при комнатной температуре на модернизированной установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [70]. Базовый вакуум в технологической камере составлял 2.1×10^{-7} Па. Материалы испарялись из высокотемпературных тиглей нитрида бора, скорость роста слоёв соответствующих материалов контролировалась *in situ* быстродействующим лазерным эллипсометром ЛЭФ-751М и составляла 0.3 нм/мин для Fe и 1.4 нм/мин для Si . Исследовались многослойные плёнки $Si(hkl)/SiO_2/Fe(d)/Si(1.5 \text{ нм})/Fe(d)/Si(1.5 \text{ нм})/Fe(d)/Si(10 \text{ нм})$ с варьируемой толщиной железа d_{Fe} (1.2, 1.6, 2.6 и 3.8 нм). В дальнейшем точное определение толщины слоёв проводилось *ex situ* методом рентгеновской флуоресценции. Контроль температуры испарителей и

управление заслонками в процессе формирования многослойной структуры осуществлялись автоматизированным программно-аппаратным комплексом [70]. Контроль химического состава получаемых слоёв проводился *in situ* методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами [70]. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния многослойных плёнок $(Fe/Si)_n$ указывают на достаточно определённую сверхрешётку, характерные периоды модуляции которой хорошо согласуются с технологически заданным регламентом [43].

Определение магнитных характеристик $(Fe/Si)_n$ проводилось на СКВИД-магнитометре в полях до 50 кЭ и в диапазоне температур от 4.2 К до 400 К. Измерения были сделаны с помощью стандартного пластмассового держателя образца. В диапазоне от 300 до 800 К использовалась опция «печь с держателем» образца, состоящим из скрученного листа тонкой алюминиевой фольги, где образец находится в середине полученного стержня [242]. В СКВИД-магнитометре образец исследовался в атмосфере гелия при давлении 2 мбар, что обеспечило чистый отжиг и *in situ* измерения в процессе отжига.

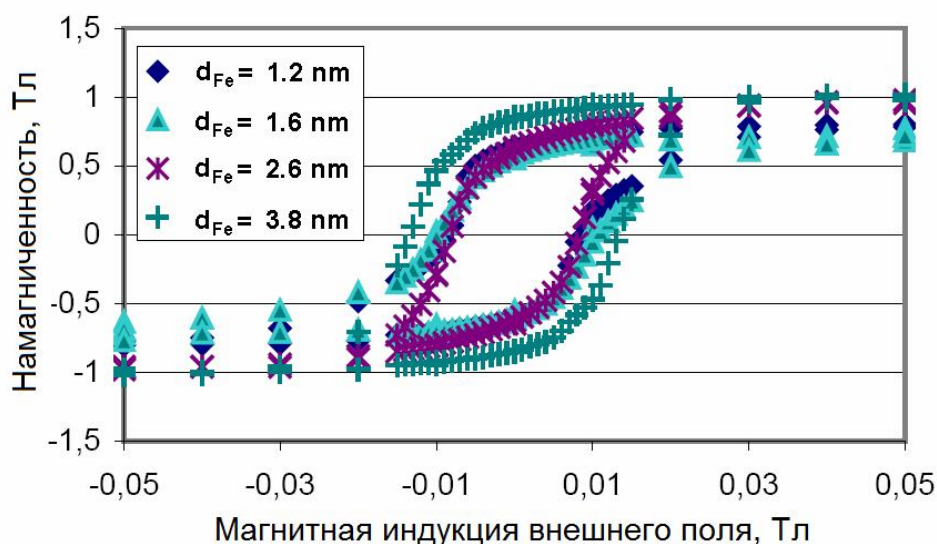


Рисунок 4.15 – Петли гистерезиса от структур $Si(001)/SiO_2/Fe(d)/Si(1.5 \text{ нм})/Fe(d)/Si(1.5 \text{ нм})/Fe(d)/Si(10 \text{ нм})$ в зависимости от толщины слоев Fe

Магнитный момент в отсутствии поля лежит в плоскости плёнок, что проявляется в форме петель гистерезиса (высокая прямоугольность), полученных в геометрии «внешнее поле H параллельно плоскости плёнки» (рисунок 4.15). Величина коэрцитивной силы исследуемых образцов составляла от 60 до 200 Э [228]. Температурный ход намагниченности измерялся во внешнем поле $H = 700$ Э в состоянии магнитного насыщения [22]. Диамагнитный вклад был определён в независимых измерениях на чистой подложке и был вычтен из полученных данных.

Намагниченность a фазы в системе $Fe-Si$ принимает значения от 1200 Гс (Fe_3Si) до 1700 Гс (Fe) [243]. Таким образом, уменьшение намагниченности ниже этих величин напрямую связано с образованием немагнитных фаз (силицидов Fe): их количество пропорционально убыли намагниченности.

Исследование количества немагнитной фазы в нашем случае основано на измерении величины намагниченности насыщения плёнок. Дело в том, что величина намагниченности насыщения гетерофазного образца является усреднённой и определяется фазовым составом и величинами намагниченностей составляющих фаз.

На рисунке 4.16 приведены экспериментальные результаты исследования зависимости намагниченности от температуры измерения. Намагниченность рассчитывалась как отношение суммарного магнитного момента образца к общему объёму Fe в пленке. Очевидно, что и сама величина намагниченности и её температурный ход отличаются в плёнках с различной толщиной слоя Fe : с уменьшением толщины слоя Fe намагниченность уменьшается, а величины её температурного градиента возрастают. Кривые $M(T)$ различны для плёнок полученных на подложках кремния с различной кристаллографической ориентацией (100) и (111).

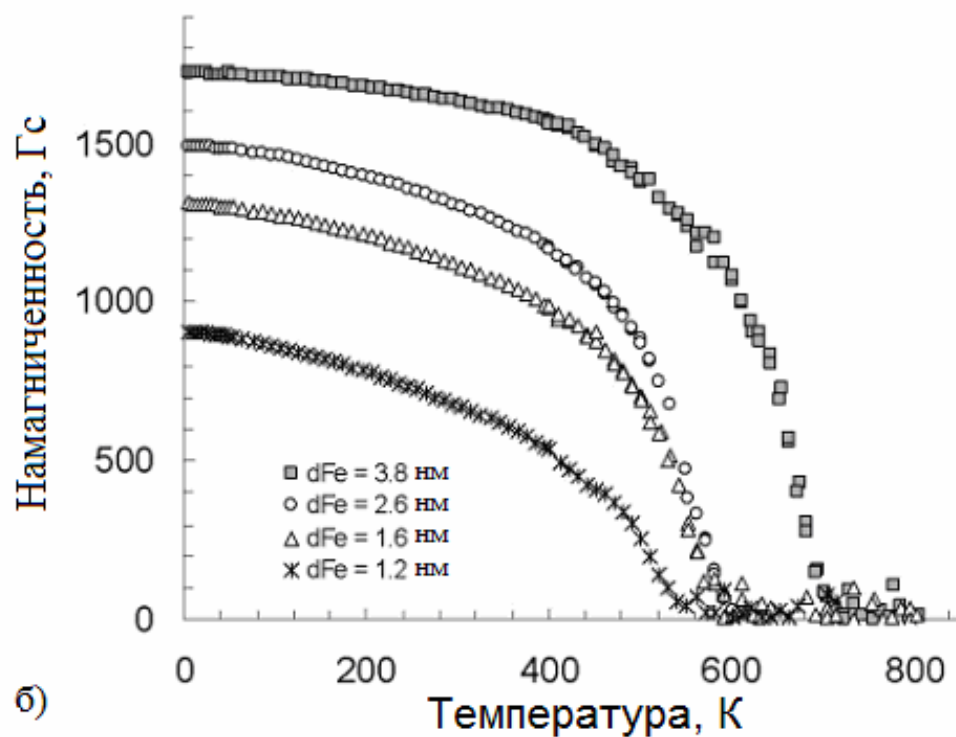
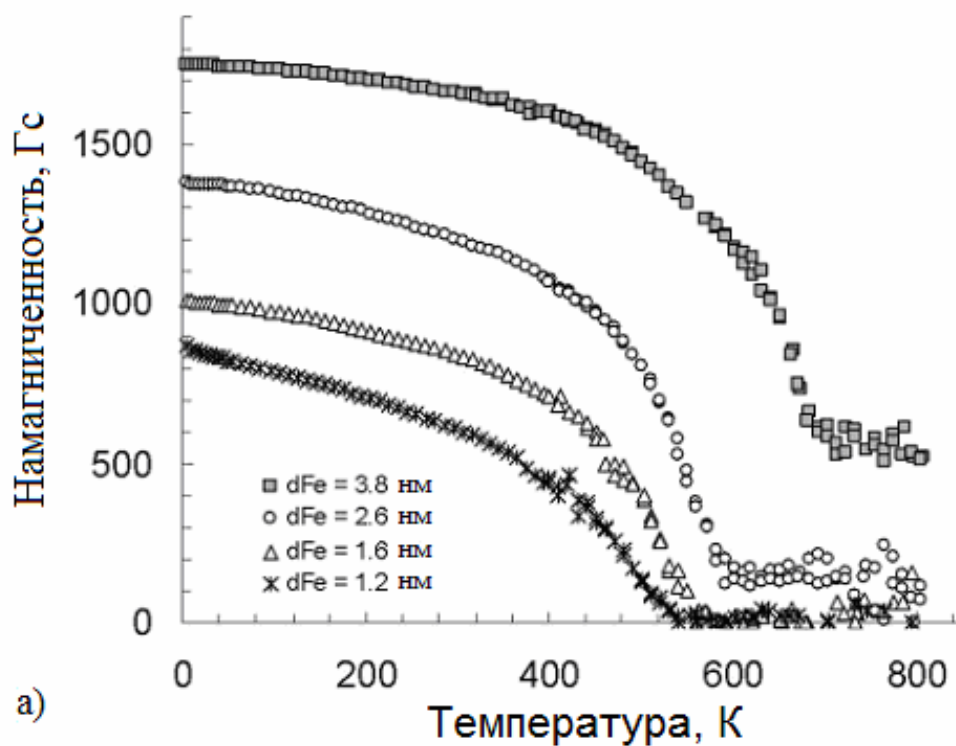


Рисунок 4.16 – Зависимость намагниченности образцов от температуры
(в процессе нагревания) образцов
 $Si(hkl)/SiO_2/Fe(d)/Si(1.5 \text{ нм})/Fe(d)/Si(1.5 \text{ нм})/Fe(d)/Si(10 \text{ нм})$
а) подложка $Si(100)$, б) подложка $Si(111)$

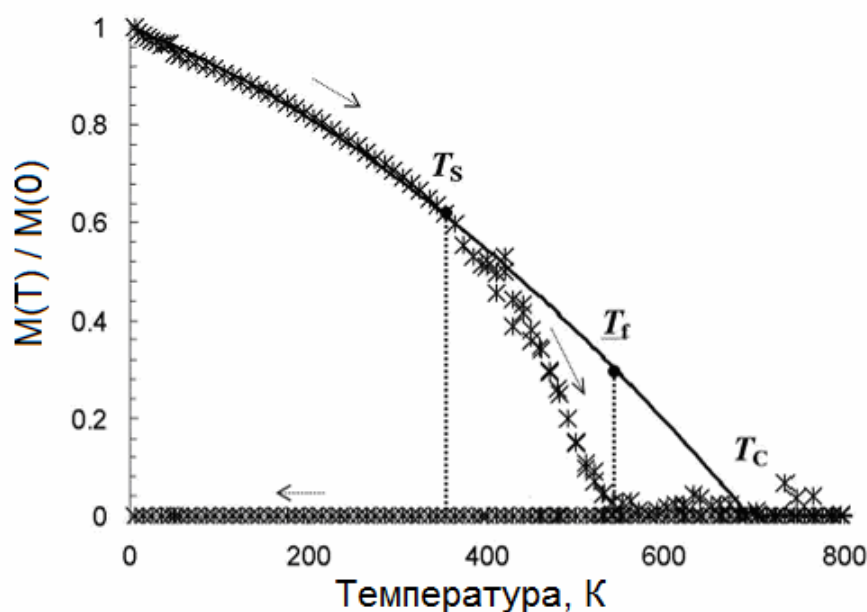


Рисунок 4.17 – Зависимость намагниченности от температуры в приведенных единицах для пятислойной структуры Fe/Si с толщиной индивидуального слоя $d_{Fe} = 1.2$ нм на подложке $Si(111)$. Сплошная кривая соответствует теории спиновых волн, аппроксимированная для данных ниже 400 К и экстраполированная в более высокие температуры. Стрелки указывают направление теплового процесса нагрева и охлаждения, T_s – температура начала необратимого формирования силицидов, T_f – конечная температура полного превращения. T_c – прогнозируемая температура Кюри в отсутствие процесса трансформации

Важнейшей общей особенностью всех этих зависимостей является то, что выше некоторой температуры T_s (400–650К) зависимость $M(T)$ (рисунок 4.17) становится необратимой. У плёнок, полученных на $Si(111)$ (при всех толщинах слоя Fe) и на $Si(100)$ для ($d_{Fe} = 1.2$ и 1.5 нм), происходит полная потеря намагниченности при высоких температурах T_f (T_f – температура исчезновения фазы $\alpha-Fe$ в процессе формирования немагнитного силицида), т.е. после охлаждения до комнатной температуры эти плёнки оказываются немагнитными. В отличие от этого в плёнках, полученных на $Si(100)$ ($d_{Fe} = 2.5$ и 3.8 нм), намагниченность после охлаждения до комнатной температуры остаётся

ненулевой, т.е. после необратимых превращений в этих плёнках сохраняются магнитные фазы. Необратимое уменьшение намагниченности при температурах выше T_s связано с формированием немагнитных силицидов железа. Это означает также, что зависимость $M(T)$ выше T_s и T_f будет определяться скоростью нагрева образца, которая для кривых, представленных на рисунке 4.16, составляла 5 К/мин.

Различия между обнаруженными свойствами $(Fe/Si)_n$, осаждёнными на подложки $Si(100)$ и $Si(111)$, характерны и воспроизводимы. Это удивительно, потому что обычно подложки $Si(100)$ и $Si(111)$ покрыты естественным слоем аморфного оксида кремния, что должно привести к одинаковому поведению зависимости $M(T)$. Такое поведение можно объяснить следующим образом. Для толстых образцов с $d_{Fe} = 2.5$ и 3.8 нм количество атомов Fe и Si таково, что после того, как все химические превращения прошли, в соответствии с равновесной фазовой диаграммой $Fe-Si$ формируется двухфазная смесь из немагнитного силицида железа и магнитного твёрдого раствора $Fe_{1-x}Si_x$ со структурой ОЦК Fe . Для плёнок с $d_{Fe} = 1.6$ и 1.2 нм возможный состав попадает на область фазовой диаграммы, где возможна смесь из двух немагнитных силицидов, $FeSi$ и $FeSi_2$. Данные на рисунке 4.16 (а) для $Si(100)$ находятся в полном согласии с этими аргументами. Тем не менее, для плёнок на $Si(111)$ нет магнитной фазы после нагревания для любого d_{Fe} . Это говорит о том, что в данном случае есть некоторый внешний источник атомов Si , которым может являться подложка. Низкое качество морфологии поверхности $Si(111)$ может привести к появлению микроотверстий в естественном слое оксида кремния, и дополнительные атомы Si могут проникать через эти микроотверстия в интерфейс $Fe-Si$. Лучшее качество поверхности предотвращает этот процесс для подложки $Si(100)$.

Для изучения обратимых зависимостей $M(T)$ в диапазоне температур от 4.2 К до 400 К полученные данные были представлены в виде температурной зависимости нормированной намагниченности (рисунок 4.18). Общий характер

зависимости $M(T)$, измеренной в диапазоне температур от 4.2 К до 400 К говорит об отсутствии суперпарамагнитного отклика.

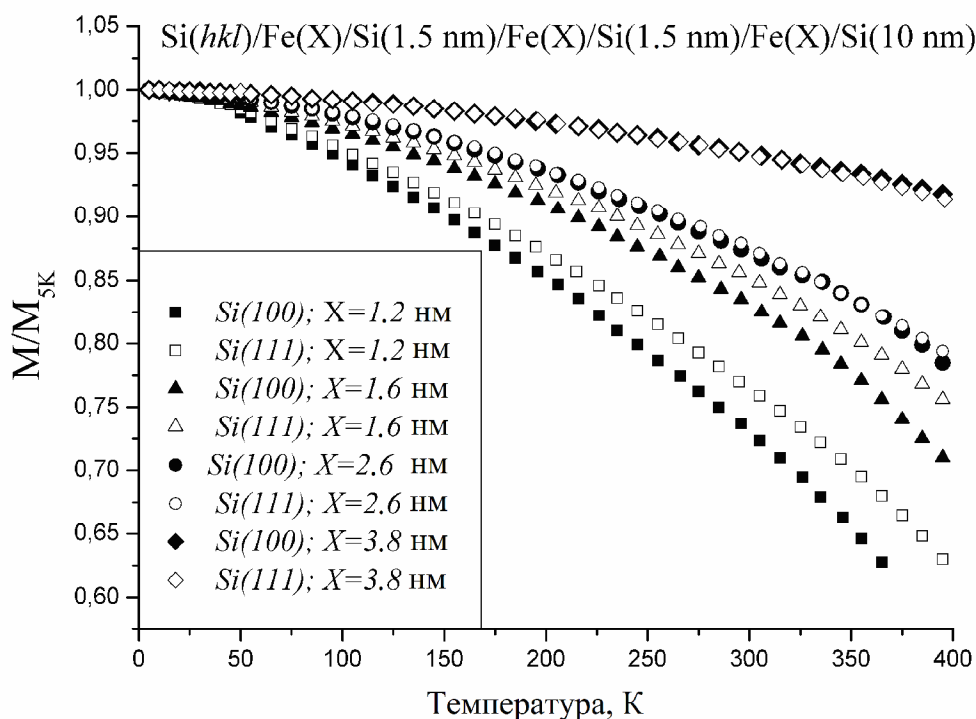


Рисунок 4.18 – Температурный ход нормированной намагниченности насыщения M/M_{5K} в многослойных плёнках $(Fe/Si)_n$ с различной толщиной индивидуального слоя $Fe(X)$

Из рисунка 4.18 видно, что значение температурного градиента намагниченности увеличивается с уменьшением толщины слоя Fe . Общее выражение для уменьшения намагниченности ферромагнитного металла с ростом температуры может быть записано следующим образом [133, 244]:

$$M(T) = M_0(1 - BT^{3/2} - DT^2 - CT^{5/2} - \dots), \quad (4.7)$$

либо при разложении по обезразмеренной температуре

$$M(T) = M_0(1 - b(T/T_c)^{3/2} - d(T/T_F)^2 - c(T/T_c)^{5/2} - \dots), \quad (4.7')$$

где M_0 – величина спонтанной намагниченности при 0 К.

Слагаемые $BT^{3/2}$ и $CT^{5/2}$ учитывают вклад в уменьшение намагниченности за счёт возбуждения тепловых магнонов с законом дисперсии $w \sim 1 - \cos(pk/a)$ [245]. Слагаемое DT^2 в выражении (4.7) связано с фермиевскими возбуждениями электронов в металлах [246]. Аппроксимация экспериментальных кривых $M_e(T)$ выражением (4.7) по методу наименьших квадратов приводит к появлению отрицательных по величине подгоночных параметров D либо C , что лишено физического смысла и связано с большим количеством слагаемых в аппроксимирующей функции (4.7). Запись выражения для $M(T)$ в форме (4.7') позволяет оценить вклады различных слагаемых в температурный градиент намагниченности. Величина безразмерных коэффициентов b , d , c в ферромагнетиках составляет порядка единицы [244, 246], величина температуры Кюри для железа $T_c \sim 10^3$ К, величина же температуры Ферми в металлах $T_F \geq 10^4$ К. Отсюда, выбрав $T = 200$ К (средняя величина температуры в нашем температурном диапазоне), получаем: $(T/T_c)^{3/2} \sim 10^{-1}$, $(T/T_c)^{5/2} \sim 10^{-2}$, $(T/T_F)^2 \sim 10^{-4}$. Эта оценка позволяет исключить слагаемое, связанное с фермиевскими возбуждениями. При дальнейшем описании экспериментальных кривых $M(T)$ будем пользоваться выражением, учитывающим уменьшение намагниченности с ростом температуры только за счёт возбуждения тепловых спиновых волн:

$$M(T) = M_0(1 - BT^{3/2} - CT^{5/2}). \quad (4.8)$$

На рисунках 4.19 – 4.21 приведены зависимости величин M_0 , B и C , полученные с помощью аппроксимации экспериментальных зависимостей $M(T)$ (рисунок 4.18) выражением (4.8), от толщины слоя Fe в сравнении с данными из работы [43]. Из рисунков 4.19 и 4.20 видно, что уменьшение толщины индивидуального слоя Fe приводит к значительному уменьшению намагниченности M_0 и росту константы Блоха B . Зависимость величины C от d_{Fe} носит сложный, немонотонный характер: величина C возрастает при уменьшении

толщины индивидуального слоя Fe до $d_{Fe}=2-3$ нм, для образцов с $d_{Fe} = 1.1$ нм значение C уменьшается.

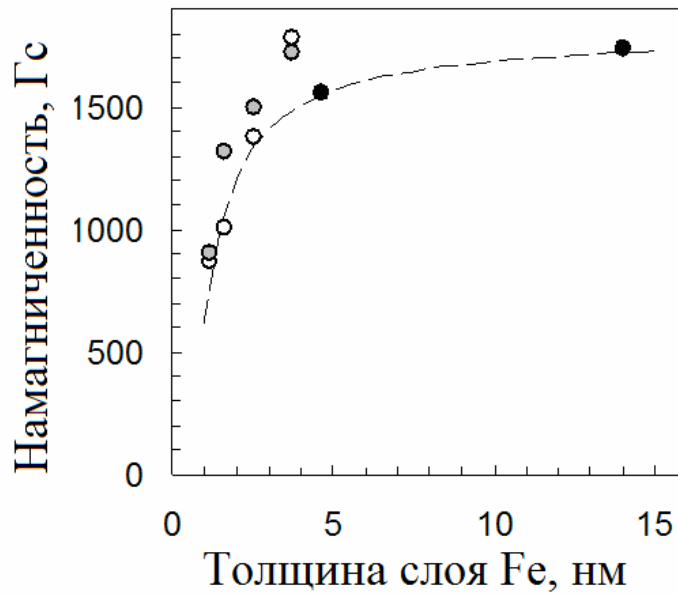


Рисунок 4.19 – Зависимость намагниченности M_0 в многослойных плёнках $(Fe/Si)_n$ от толщины индивидуального слоя Fe . Белые символы – данные плёнок, осаждённых на $Si(100)$, серые символы – данные плёнок, осаждённых на $Si(111)$, чёрные символы – данные из работы [43]

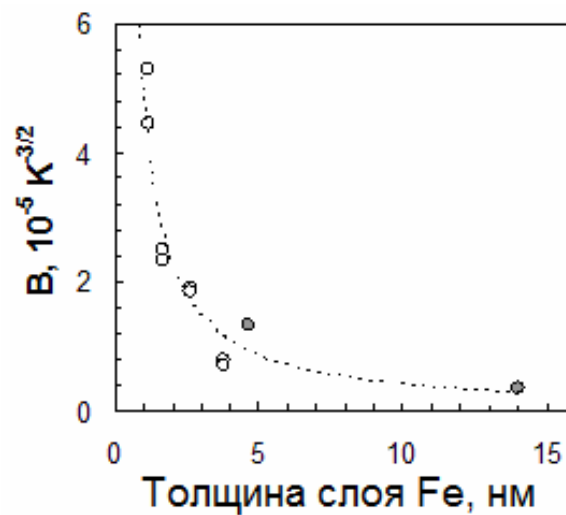


Рисунок 4.20 – Зависимость константы Блоха B в многослойных плёнках $(Fe/Si)_n$ от толщины индивидуального слоя Fe . Белые символы – данные этой работы, серые символы – данные из работы [43]

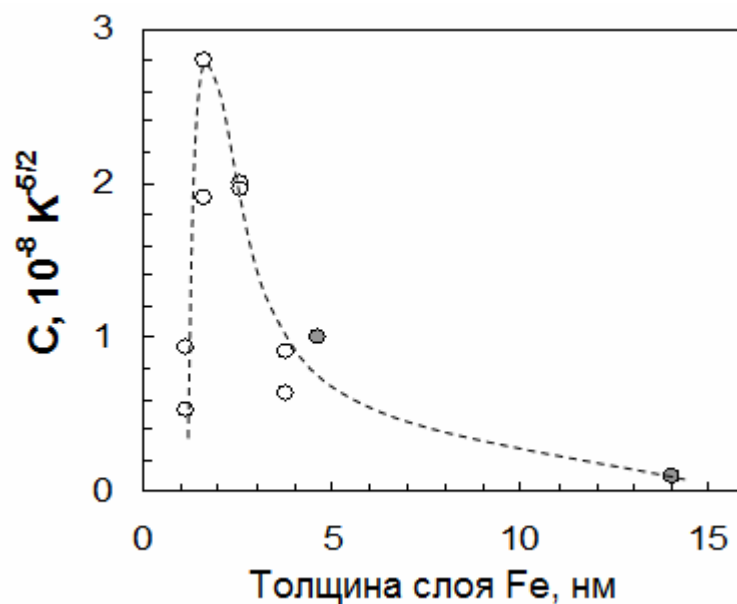


Рисунок 4.21 – Зависимость константы C в многослойных плёнках $(Fe/Si)_n$ от толщины индивидуального слоя Fe . Белые символы – данные этой работы, серые символы – данные из работы [43]

Связь коэффициента B из соотношения (4.7) с основными магнитными константами материала: константой обменного взаимодействия A и намагниченностью M_0 задаётся формулой [244]:

$$A = \frac{k}{8p} \left(\frac{M_0}{g m_B} \right)^{1/3} \left(\frac{2.612}{B} \right)^{2/3}. \quad (4.9)$$

Рассчитанные величины констант A исследованных плёнок $(Fe/Si)_n$ приведены на рисунке 4.22. Совпадение величины обменной константы однослойной плёнки Fe толщиной 14 нм [43] с величиной обменной константы объёмного химически чистого ОЦК Fe ($A = 2.1 \times 10^{-6}$ эрг/см) указывает на то, что слой Fe здесь является также химически чистым ОЦК Fe . Это полностью согласуется с данными по намагниченности, величина которой для однослойной плёнки Fe с толщиной 14 нм также совпадает с величиной намагниченности объёмного химически чистого ОЦК Fe [43]. Уменьшение эффективной обменной

константы в исследуемых плёнках $(Fe/Si)_n$ выходит за рамки известного эффекта уменьшения эффективного обмена для тонких плёнок, предсказанного в рамках спин-волновой теории [245]. Действительно, согласно работе Миллса-Марадудина константа Блоха ультратонкого ферромагнитного слоя (B_s) относится к константе объёмного материала (B_b) как $B_s/B_b = 2$, соответственно отношение обменных констант (см. формулу (4.9)) составляет $A_s/A_b = 1/2^{2/3} = 0.63$, т.е. эффективная обменная константа в формулах (4.7) и (4.9) при переходе к ультратонким слоям может уменьшиться не более чем на 37 % от константы объёмного материала.

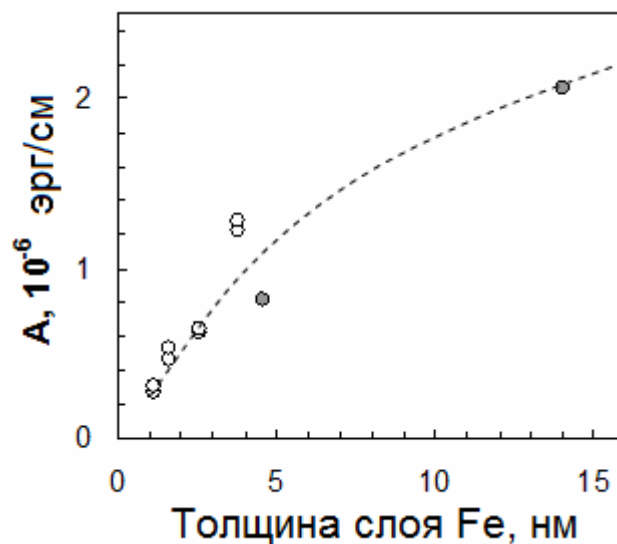


Рисунок 4.22 – Зависимость константы обменного взаимодействия A от толщины магнитных слоёв Fe в многослойных плёнках $(Fe/Si)_n$, рассчитанная по формуле (4.9). Белые символы – данные этой работы, серые символы – данные из работы [43]

Из рисунка 4.22 видно, что в исследуемых плёнках величина A с увеличением толщины слоя Fe увеличивается более чем в 7 раз. Для мультислойных структур величина эффективной константы обмена, определяемая из температурного хода намагниченности по формулам (4.7) и (4.9), должна зависеть как от величины парциальных обменных взаимодействий A_i ,

характеризующих слои Fe и интерфейса, так и от обмена между ферромагнитными слоями, осуществляемого через слои Si . Кроме того, величина обменной константы оказывается также весьма чувствительной к различным дефектам атомного строения ферромагнитного слоя [247, 248]

Причиной уменьшения величины намагниченности M_0 с уменьшением толщины слоя Fe в плёнках $(Fe/Si)_n$ может быть связано с изменением вклада в намагниченность от промежуточного слоя (интерфейса), формирующегося на границе раздела слоёв Fe и Si и обладающим меньшей намагниченностью [43, 247, 249]. Образование такого слоя может быть связано, например, с взаимным проникновением атомов Fe и Si соседних слоёв мультислойной плёнки [43, 247, 249]. Последнее приводит к формированию межслойной фазы, представляющей собой твердый раствор либо соединения $Fe-Si$.

Другой причиной для снижения M_0 может быть антиферромагнитное межслойное обменное взаимодействие, которое известно для структуры $Fe/Si/Fe$ и было обнаружено также в наших образцах с помощью магнитно-резонансных измерений [17]. Однако мы проводили измерения намагниченности во внешнем магнитном поле, которое было достаточно сильным, чтобы преодолеть антиферромагнитную связь.

Изменение величины намагниченности M_0 , обусловленное магнитной гетерофазностью системы (рисунок 4.23), можно в простом приближении описать выражением:

$$M_0 = M_b n_b + M_a n_a = M_b - (M_b - M_a) \cdot \frac{2\Delta}{t_{Fe}}, \quad (4.10)$$

где n_a и n_b – доля поверхностных (атомов, входящих в интерфейс) и объёмных атомов Fe , соответственно, M_b – намагниченность слоя Fe , M_a – намагниченность поверхностной фазы, Δ – толщина интерфейса, представляющего собой сплав $Fe-Si$. Эта линейная зависимость описывает модельное упрощение наблюдаемой ситуации путём замены реального концентрационного профиля,

характеризующего сплав переменного состава, формирующегося в области интерфейса, концентрационным профилем типа ступеньки (параметры этой ступеньки, состав и Δ , характеризуют сплав постоянного состава [43, 247]).

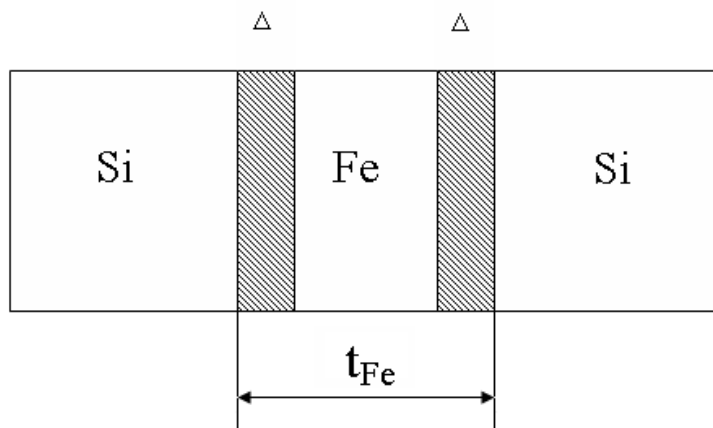


Рисунок 4.23 – Магнитная гетерофазная модель системы $(Fe/Si)_n$

Введение сплава $Fe-Si$ постоянного состава на интерфейсе, обладающего намагниченностью M_a , позволяет провести оценку объёмной доли этого сплава или толщины интерфейса Δ . Зависимость экспериментальных величин намагниченности от d_{Fe}^{-1} (рисунок 4.24) находится в хорошем соответствии с уравнением (4.10). Это указывает на достоверность представленной выше гетерофазной модели и позволяет нам использовать выражение (4.10) для оценки параметров интерфейса.

Используя данные представленных на рисунке 4.24 и приняв $0 \text{ Гс} < M_a < 1270 (M(Fe_3Si) \text{ [243]}) \text{ Гс}$ можно провести оценку толщины химического интерфейса образованного слабомагнитными соединениями $0.7 \text{ нм} < 2 \Delta < 2.1 \text{ нм}$. Нижняя граница толщины интерфейса, согласно (4.10), соответствует $M_a = 0 \text{ Гс}$, т.е. данные рисунка 4.24 не могут однозначно ответить на вопрос – обладает ли сплавной слой $Fe-Si$ спонтанной намагниченностью. На рисунке 4.24 приведены также данные по намагниченности на плёнках $(Fe/Si)_n$, приготовленных методом ионно-лучевого распыления из работы [41].

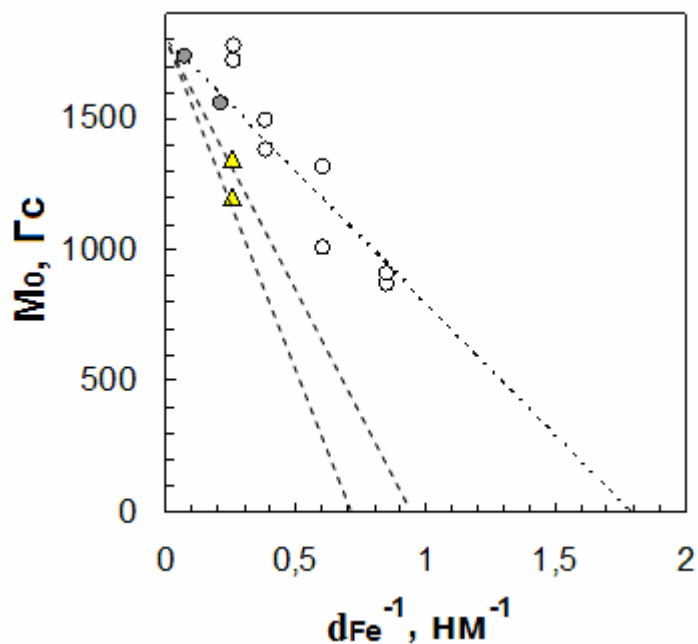


Рисунок 4.24 – Зависимость экспериментальных величин намагниченности в многослойных плёнках $(Fe/Si)_n$ от d_{Fe}^{-1} . Белые символы – данные этой работы, серые символы – данные из работы [43], треугольные символы – данные из работы [41]

Оценка параметров интерфейса здесь даёт следующие результаты: $0 \text{ Гс} < M_a < 1000 \text{ Гс}$, $1.6 \text{ нм} < 2 \Delta < 2.5 \text{ нм}$, т.е. толщина интерфейса в системе $(Fe/Si)_n$ в этой работе сравнима с толщиной у исследованных нами плёнок. Хотя нижняя граница у исследованных нами плёнок меньше практически 2 раза, чем у плёнок приготовленных методом ионно-лучевого распыления из работы [41], что говорит о лучшем качестве исследуемых нами наноструктур.

Если рассматривать процессы переноса вещества и коэффициенты диффузии, то при комнатной температуре диффузионные процессы в системе $Fe-Si$ идут в следующем порядке (в порядке уменьшения): диффузия Fe в Si [250] ($\sim 7 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$); диффузия Si в $\alpha-Fe$ [251] ($\sim 8 \times 10^{-36} \text{ см}^2/\text{с}$); самодиффузия Fe в $\alpha-Fe$ [251] ($\sim 1 \times 10^{-47} \text{ см}^2/\text{с}$). При этом времена диффузии Fe в Si на глубину $\sim 1 \text{ нм}$ при комнатной температуре составляет порядка нескольких секунд. Это означает, что первым процессом, протекающим в наших мультислоях уже в процессе

синтеза, будет диффузия атомов Fe в Si до образования силицида железа. Скорее всего, в результате этого процесса весь кремний в промежуточных слоях (1.5 нм) окажется в составе образовавшегося силицида железа. Далее образование силицида будет осуществляться за счёт диффузии Si к месту реакции (из верхнего слоя ~ 10 нм) которая будет протекать здесь через слои образовавшегося силицида [252]. Энтальпии образования двух упомянутых силицидов $FeSi$ и $FeSi_2$ составляют -8.8 ккал/моль и -6,2 ккал/моль соответственно [251]. Это значит, что при прочих равных условиях образование $FeSi$ более вероятно, а при высоких температурах более вероятным процессом будет образование $FeSi$ с распадом $FeSi_2$.

Изменение величины намагниченности M_0 , обусловленное формированием немагнитных силицидов, описывается выражением:

$$M_0 = M_{bcc} \cdot (1 - x), \quad (4.11)$$

где x – относительная объёмная доля немагнитной фазы, M_{bcc} – намагниченность α фазы железа. Используя для оценки $M_{bcc} = 1740$ Гс и величины M_0 (рисунок 4.19), мы получили x количества немагнитной фазы, образовавшейся в процессе синтеза плёнок (таблица 4.3).

Здесь результаты $x = V_{\text{силицид}} / V_{\text{пленка}}$ и увеличивающееся d_{Fe} приведены в порядке уменьшения значений постоянной объёма силицидов x . Отклонение этого снижения от зависимости $1/d_{Fe}$ указывает на то, что объём собственно немагнитного силицида зависит от d_{Fe} . Мы связываем ничтожно малое значение x для $d_{Fe} = 3.8$ нм с лучшим качеством толстых слоёв, где меньше структурных дефектов, что препятствует диффузии. Ниже приведены расчёты энергии активации в зависимости от d_{Fe} , которые подтверждают данное предположение. Для $d_{Fe} = 3.8$ нм энергия активации диффузии почти в два раза больше, чем та же энергия для $d_{Fe} = 1.2$ нм.

Таблица 4.3 – Объёмная доля немагнитных силицидов x при комнатной температуре

Толщина, нм	1.2	1.6	2.6	3.8
x на $Si(100)$	0.50	0.42	0.21	0.00
x на $Si(111)$	0.48	0.25	0.14	0.01

Нагрев образцов выше температуры T_s (рисунок 4.17) приводит к реакции образования немагнитных фаз, которая теперь будет происходить за счёт диффузии Si через слои образовавшегося силицида. Отметим, что источником атомов Si здесь, по-видимому, будет выступать покровный слой кремния (10 нм). Подложка кремния как источник атомов Si не участвует в этой реакции, поскольку перед началом осаждения здесь формируется тонкий слой SiO_2 , препятствующий диффузионному транспорту кремния.

Уменьшение намагниченности с ростом температуры в плёнках Fe/Si (выше T_s) в общем случае обусловлено двумя причинами. Первая причина – «магнетизм». Намагниченность любого ферромагнетика должна снижаться обратимо от $T = 0$ К до $T = T_c$ и её величина не будет зависеть от времени измерения. Этот механизм полностью определяет уменьшение намагниченности в низких температурах. Вторая причина – «химическая реакция». Согласно этому механизму снижение намагниченности связано с образованием немагнитных фаз (силицидов железа). В этом случае уменьшение намагниченности необратимо, поэтому при увеличении температуры выше T_s уменьшение намагниченности будет определяться как временем, так и величиной температуры, при которой происходит превращение.

Для того чтобы отделить «магнетизм» от «химической реакции», мы поступили следующим образом:

- 1) Представили намагниченность M в приведённых единицах $m = M/M(0)$.
- 2) Подобрали функцию $M_1(T)$ (сплошная линия на рисунке 4.17), удовлетворяющую следующим условиям: $M_1(0) = 1$; $M_1(T_c) = 0$; $M_1(T)$ хорошо описывает уменьшение намагниченности в области температур от 0 до 300 К.

Такая функция, по нашей оценке, достаточно адекватно описывает «магнитную» причину снижения намагниченности.

3) Вычислили величину $x = (M_1(T) - M(T)) / M_1(T)$, которая даёт долю образовавшейся немагнитной фазы.

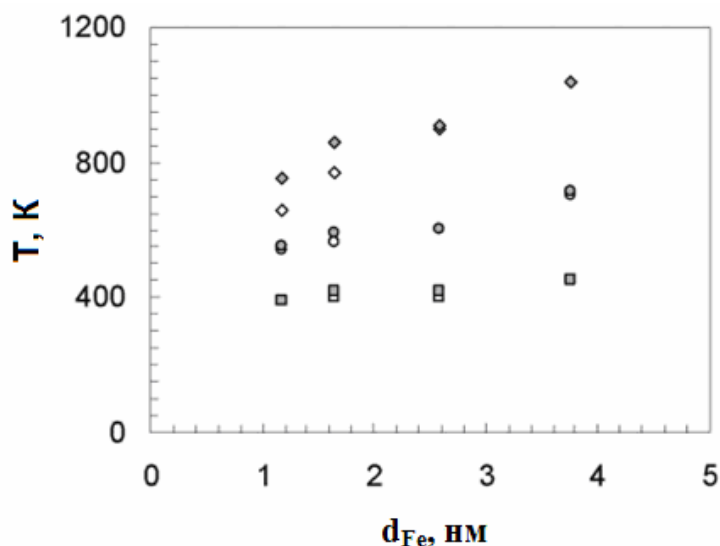


Рисунок 4.25 – Характерные температуры, полученные из кривых $M(T)$.

T_c – (\diamond); T_f – (\circ); T_s – (\square). Белые символы соответствуют пленке на $Si(100)$; серые символы соответствуют пленке на $Si(111)$

Значения $m_1(T)$ и X' зависят от выбора T_c . Существуют различные способы для оценки T_c в наших плёнках. Мы получили оценку T_c с помощью экстраполяции зависимости $M(T) = M_0(1 - BT^{3/2} - CT^{5/2})$ к нулевой намагниченности (используя значения B и C из работы [228]). По сути дела такая зависимость $M(T) = M_0(1 - BT^{3/2} - CT^{5/2})$ должна быть правильной при низких температурах (при высоких температурах намагничивание должно резко уменьшаться), и можно ожидать, что полученные экстраполяцией значения T_c будет больше, чем истинное значение T_c . Таким образом, существует целый ряд T_c от $\max(T_c)$ (экстраполированной низкотемпературной обратимой кривой $M(T)$), где T_f будет в любом случае меньше, чем T_c . Для дальнейших оценок мы предполагаем $T_c = \max(T_c)$ для всех плёнок, кроме плёнки с толщиной $d_{Fe} = 3.8$ нм.

Для плёнки с $d_{Fe} = 3.8$ нм результаты спин-волновой экстраполяции приводят к $T_c = 1500$ К, что не имеет никакого физического смысла. Здесь мы предполагаем, что $T_c = 1040$ К (значение для aFe). Зависимости полученных таким образом характерных температур T_c , T_f , T_S от d_{Fe} представлены на рисунке 4.25.

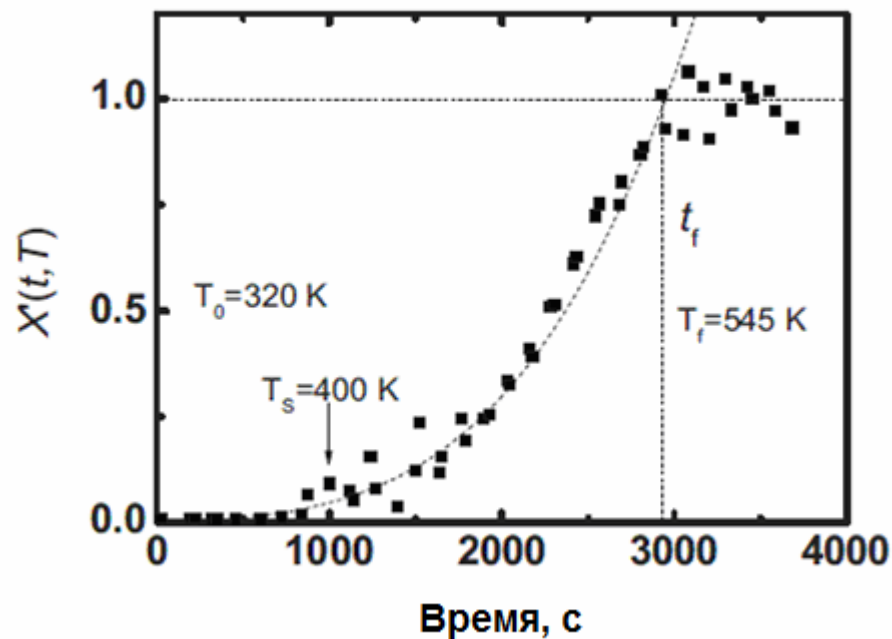


Рисунок 4.26 – Зависимость доли немагнитной фазы от времени твердофазной реакции образца

$Si(100)/SiO_2/Fe(1.2 \text{ нм})/Si(1.5 \text{ нм})/Fe(1.2 \text{ нм})/Si(1.5 \text{ нм})/Fe(1.2 \text{ нм})/Si(10 \text{ нм})$. T_f и t_f – температура и время полного исчезновения магнитных фаз соответственно

Типичная зависимость $X'(t, T)$ приведена на рисунке 4.26, на примере плёнки с $d_{Fe} = 1.2$ нм (на $Si(100)$). В этом эксперименте повышение температуры поддерживали (как и в работе Redhead, P.A. Vacuum 12, 203 (1962)) при постоянной скорости ($T = T_0 + at$), где t является временем, прошедшим от начала процесса нагрева, и T_0 – температура образца при $t = 0$. Величина t_f на рисунке 4.25 – это время когда исчезла магнитная фаза. Скорость силицидообразования определяется диффузией атомов Si через образованный слой силицида [252]. Целесообразно рассмотреть гипотезу о том, что толщина немагнитной плёнки

силицида $d(t)$ непосредственно связана с кинетическим уравнением диффузии, как $d(t) = [D \times t]^{1/2}$, где D является коэффициентом диффузии. Закон термической активации для диффузии $D = D_0 \exp(-E_a / k_B T)$ и, так как в этом конкретном эксперименте $T = T_0 + a t$, получим

$$d(t) = [D_0 \exp(-E_a / k_B (T_0 + a t)) t]^{1/2}, \quad (4.12)$$

с граничными условиями $d(0) = 0$ и $d(t_f) = 3 \times k d_{Fe}$ (k – это отношение плотности Fe и силицида). Здесь D_0 – постоянная диффузии; E_a – энергия активации; k_B – постоянная Больцмана; $a = 5$ К/мин скорость нагрева; t_f – время полного синтеза; $d(t)$ – толщина образовавшегося слоя силицида спустя время t с момента начала реакции синтеза.

Полученная из выражения (4.12) зависимость $X''(t) = \frac{d(t)}{d(t_f)}$ принимает значение от $X''(0) = 0$ до $X''(t_f) = 1$. Далее экспериментальные данные были смоделированы этой зависимостью (пунктирная линия на рисунке 4.26) и для исследуемых плёнок с различными d_{Fe} были определены величины E_a , D_0 (рисунок 4.27).

Для того чтобы проверить надёжность предложенной методики, для плёнки с $d_{Fe} = 2.6$ нм были проведены прямые измерения зависимости намагниченности от времени при постоянной температуре 525 К, 550 К, 575 К. Результаты этих изотермических измерений представлены на рисунке 4.28 как M от $t^{1/2}$. Этот график показывает, что значение M задаваемого $d(t)$ снижается пропорционально $t^{1/2}$. Таким образом, толщина плёнки немагнитного силицида $d(t)$ связана непосредственно с кинетическим уравнением диффузии ($d(t) = [D \times t]^{1/2}$). Таким способом, были определены значения D ($D = d(t)^2 / t$) для всех температур и зависимость D от $1/T$ (вставка в рисунке 4.28). Используя выражение $D = D_0 \exp(-E_a / k_B T)$, мы определили значения D_0 и E_a . Полученные значения $D_0 = 1.67 \times 10^{-9}$ см²/с и $E_a = 0.94$ эВ находятся в хорошем согласии со значениями,

полученными путём подгонки наших экспериментальных данных по формуле (4.12) (см. рисунок 4.27).

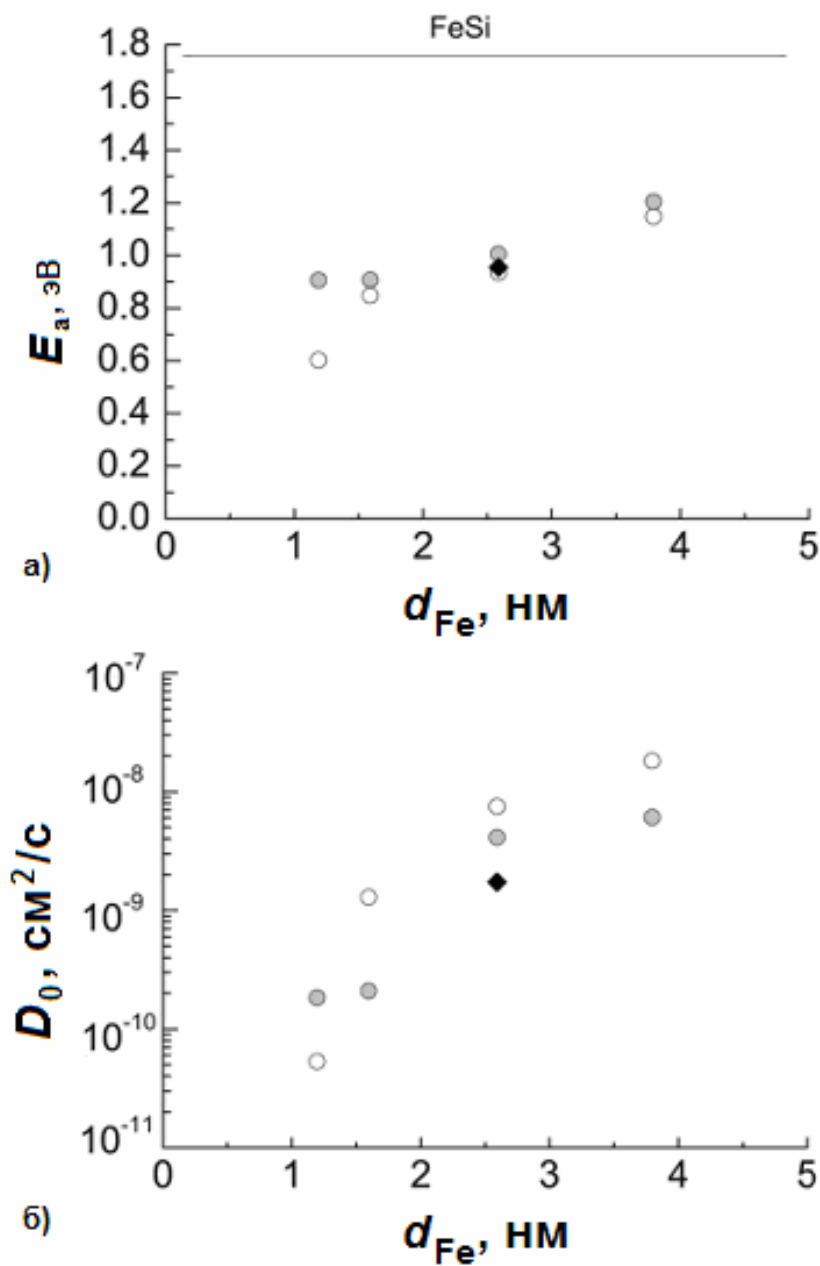


Рисунок 4.27 – а) энергия активации E_a , б) постоянная диффузии D_0 (выражение 4.12), в различных образцах: (\circ) – мультислой, осажденные на Si(100) (\bullet) – мультислой, осажденные на Si(111), (\blacklozenge) – значения, полученные из измерений $M(t)$ при фиксированной температуре, (-) Энергия активации в объёмном FeSi [241]

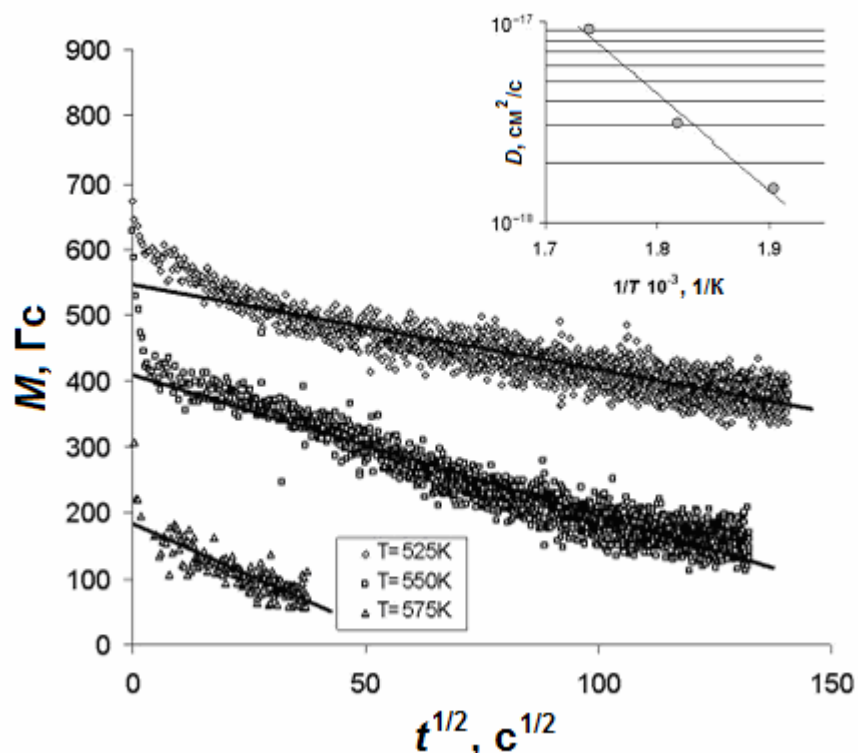


Рисунок 4.28 – Временная эволюция намагниченности при фиксированной температуре после резкого нагрева от комнатной температуры до требуемой. Вставка: коэффициент диффузии, полученный из подгонки измеренных кривых с использованием формулы $d(t) = [D \times t]^{1/2}$.

Невысокие величины энергии активации в сравнении с объёмным значением [241] (см. рисунок 4.27) связаны с высокодефектным состоянием слоя кремния в исследуемых плёнках. Видно, что с возрастанием d_{Fe} величина E_a приближается к значению энергии активации синтеза силицидов железа для слоёв микронного размера [241]. Этот же вывод подтверждается зависимостью $M(T)$ от толщины индивидуального слоя железа d_{Fe} ниже комнатной температуры, изученной для подобных образцов в работе [228], где было установлено, что константа обмена уменьшается от «объёмных» величин при уменьшении d_{Fe} . Учитывая, что энергия активации E_a , как и величина обменного взаимодействия, чувствительна к изменению ближнего порядка, её поведение подтверждает точку зрения на поверхность раздела слоёв как на источник структурных дефектов.

Таким образом, анализ *in situ* измерений высокотемпературного отжига показывает наличие необратимого процесса, который происходит в интервале температур 400–650 К вследствие образования немагнитных силицидов, вызывая модификацию магнитных свойств образцов. Действительно, после охлаждения до комнатной температуры, намагниченность полностью исчезает для всех слоёв *Fe* на подложке *Si*(111), а также для тонких слоёв *Fe* толщиной ниже 2.5 нм на поверхности подложки *Si*(100). В отличие от этого, для слоёв *Fe* толщиной более 2.5 нм на подложке *Si*(100) намагниченность при комнатной температуре уменьшается, но не обращается в нуль.

Итак, установлено, что анализ зависимости намагниченности от температуры и время нагрева многослойных *Fe/Si* позволяет определить кинетические параметры твердофазной реакции образования силицида железа на границе раздела слоёв. Полученные кинетические параметры силицидообразования связаны с нашими поликристаллическими образцами и не являются универсальными для всех типов мультислоёв *Fe/Si*. Тем не менее, предложенный метод *in situ* анализа высокотемпературных СКВИД-измерений универсален.

4.4 Исследование морфологии и фазового состава на интерфейсах в многослойных плёночных наноструктурах (*Fe/Si*)_n

В данном параграфе приведены результаты исследования морфологии и состава границ раздела *Fe-Si* в зависимости от глубины [253]. Сначала, используя один бислой (*Si/Fe*), осаждённый на окисленную кремниевую подложку, с помощью комбинации методов мы провели изучение отдельного интерфейса *Si*-на-*Fe*. Для определения морфологии интерфейсов мы провели исследование методами сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в сочетании со спектроскопией потерь энергии электронов и рентгеновской рефлектометрией, в то время как для исследования их состава были использованы рентгеновская

фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением в сочетании с рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией на жёстком рентгене.

Образцы были получены путём термического испарения в установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [43] в сверхвысоком вакууме. Подложки *Si*(100) были химически подготовлены по методу Ишизака-Шираки [82]. Базовое давление было лучше, чем 1.0×10^{-7} Па. Элементы испарялись из тиглей нитрида бора. Процесс испарения контролировали с помощью компьютерной системы, которая включает в себя аппаратно-программный комплекс управления СВВ установкой и систему источников питания испарителей [43]. Скорость роста была 0.4 нм/мин для ^{57}Fe , 2.5 нм/мин для ^{56}Fe и 1.7 нм/мин для *Si*, значения которой были проверены *in situ* с помощью быстродействующей лазерной эллипсометрии. Окончательная толщина была измерена *ex situ* методом рентгеновской флуоресценции. Все слои *Fe* и *Si* осаждались при комнатной температуре. После изготовления все исследуемые образцы экспонировались на воздухе. Номинальная толщина слоёв составила *Si*(100)/*Si*(64 нм)/*Fe*(18 нм)/*Si*(4.3 нм).

4.4.1 Исследования методами сканирующей просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами

Электронно-микроскопические изображения для двухслойной структуры (*Si/Fe*) были получены на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan, оснащённом энергетическим фильтром Gatan Tridiem 866 ERS в сочетании с EELS при ускоряющем напряжении 300 кВ (рисунок 4.29).

Изображение STEM-EELS получено при сканировании по линии от подложки до поверхности при диаметре зондирующего пучка ≈ 0.2 нм. Образцы представляли собой тонкие слои поперечного сечения, изготовленные с помощью FEI Helios 600 NanoLab, после нанесения защитного слоя *Pt*.

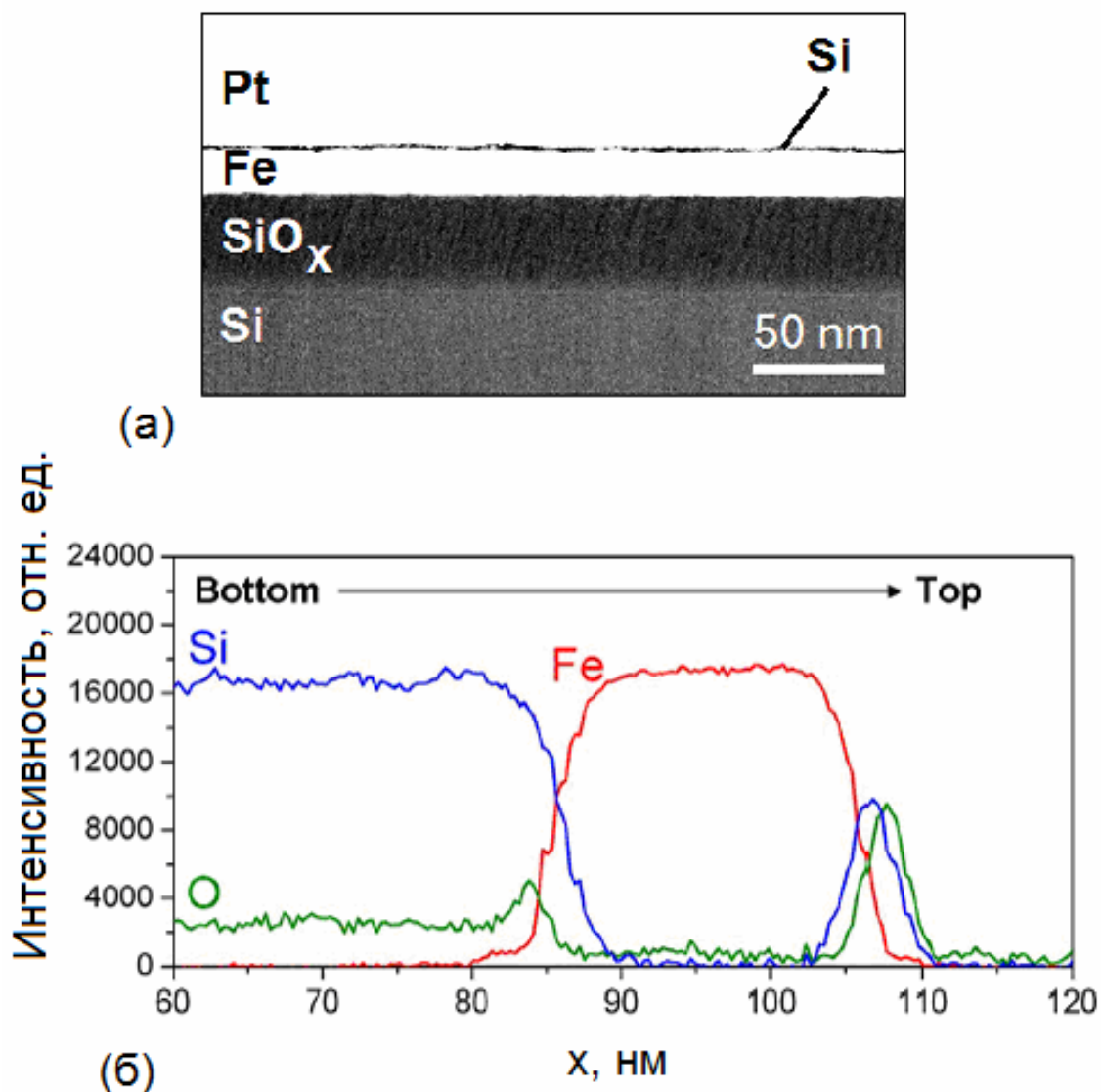


Рисунок 4.29 – (а) Изображение HAADF поперечного сечения двухслойного образца *Si/Fe* после осаждения сверху слоя *Pt* для защиты; (б) STEM-EELS профиль интегральных интенсивностей края поглощения *Fe L_{2,3}*, *Si L_{2,3}* и *O K* через интерфейсы

Хороший послойный рост подтверждается большеугловым темнопольным изображением, полученным в режиме STEM (HAADF) (рисунок 4.29, а), хотя и с некоторой шероховатостью интерфейса. На рисунке 4.29, б приведены спектры интегральных интенсивностей края поглощения *Fe L_{2,3}*, *O K* и *Si L_{2,3}*. Измеренная толщина слоя *Fe* составляет 20(3) нм, что сравнимо с номинальным значением $d_{Fe} = 18$ нм. Разрыв между положением пиков EELS от *Si* и *O* указывает на то, что на

слое *Fe* остаётся чистый слой *Si*. Слой *Fe* – поликристаллический и металлический, без содержания кислорода. Тем не менее, первый осаждённый слой *Si* показывает концентрацию кислорода приблизительно 35 % (ат.) обозначаемый как слой SiO_x на рисунке 4.29 (а). Поверхностный слой *Si* также естественным образом окислен с почти 70 % (ат.) кислорода. Сверху наблюдается вспомогательный слой *Pt*. Толщина чистых слоёв *Si* и SiO_2 в верхнем осаждённом слое была определена с помощью метода рентгеновской рефлектометрии (XRR).

4.4.2 Исследования методом рентгеновской рефлектометрии

Для более глубокого понимания морфологии и формируемого состава в двухслойной структуре *Si/Fe* были проведены XRR измерения. Эксперимент XRR был проведён в испанской CRG SpLine в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF), с использованием фотонов фиксированной длины волны $\lambda = 0.09538$ нм (13 кэВ), так как фотонное излучение высокой энергии позволяет получать информацию на больших глубинах, чем обычный источник рентгеновского излучения.

Морфология и состав двухслойной структуры (*Si/Fe*) может быть получен из подгонки экспериментальных данных XRR по модели последовательных слоёв. Положение максимумов и минимумов колебаний XRR позволяет определить толщину слоя, в то время как интенсивность затухания определяет шероховатость слоя. Подгонка экспериментальных данных XRR проводилась с использованием аналитического программного обеспечения LEPTOS с моделью Nevot–Croce и генетическим алгоритмом в качестве подгоночного метода.

На рисунке 4.30 представлена кривая XRR вместе с соответствующей подгонкой с использованием модели, которая включает в себя толщину каждого слоя, шероховатость на каждой границе раздела и расчётную плотность каждого слоя.

В дополнение к слоям, наблюдаемым в STEM (рисунок 4.29), для подходящей подгонки потребовалось введение силицида Fe на интерфейсе между слоями Si и Fe . Кроме того, подгонку выполнили с разделением чистого и окисленного Si на верхнем слое, подтверждая STEM-EELS наблюдение (см. рисунок 4.30, вставка). По результатам подгонки, толщина этого окисленного верхнего слоя Si оказалась равной 2.9(1) нм, причём шероховатость этого слоя составила 1.3(1) нм, а плотность составила $\sim 2.60(10)$ г/см³, причём это значение близко к значению плотности кристаллического SiO_2 ($\rho = 2.65$ г/см³) [254]. Чистый слой Si (плотность из расчётов подгонки составила $\rho = 2.33$ г/см³, что находится в согласии с [254]) имеет толщину 2.8(1) нм и шероховатость 0.9(1) нм.

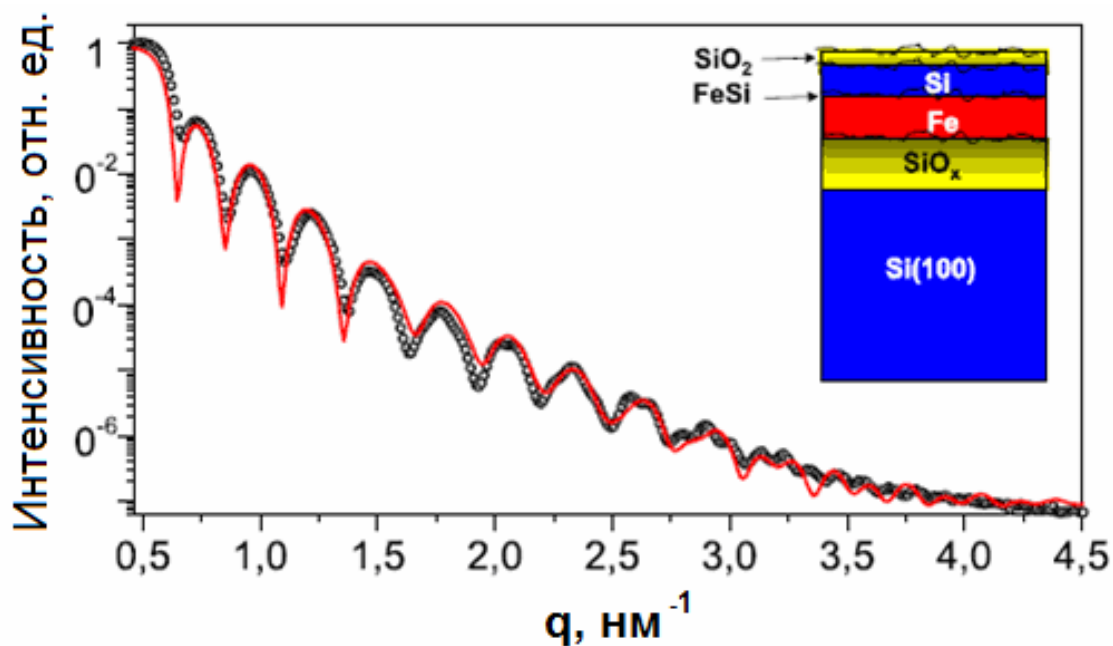


Рисунок 4.30 – Данные XRR от двухслойной структуры Si/Fe . Кругами представлены экспериментальные данные, в то время как сплошная линия соответствует теоретической подгонке

Слой силицида железа на границе раздела Si -на- Fe имеет толщину 1.4(1) нм и плотность $\rho = 5.05(10)$ г/см³, значение которой близко к значению плотности фазы стабильного стехиометрического силицида ϵ - $FeSi$ ($\rho = 5.19$ г/см³ [255]), но также лежит между значениями 4.73 г/см³ высоко дефектного Fe и эпитаксиально

стабилизированного $c\text{-Fe}_{0.5}\text{Si}$ ($\rho \approx 4.73 \text{ г/см}^3$ [256]), а также близко к стехиометрическому $c\text{-Fe}_{0.88}\text{Si}$ ($\rho \approx 5.70 \text{ г/см}^3$ [257]), имеющим в обоих случаях структуру CsCl . Ранее утверждалось появление в интерфейсе Fe/Si фазы $c\text{-Fe}_{1-x}\text{Si}$ [22, 32, 258, 259]. Подбранную нами толщину следует сравнивать с ранее определённой из измерений используя рентгеновскую рефлектометрию скользящего падения [39], где интерфейс Si-на-Fe показал также толщину 1.4 нм и подогнанная оптическая константа оказалась близка к FeSi . Слой Fe имеет толщину 19.4(1) нм, шероховатость 0.8(1) нм и состоит из чистого железа ($\rho = 7.87 \text{ г/см}^3$) [260]. Указанное значение толщины согласуется с данными, полученными из STEM измерений (толщина около 20 нм).

Значение шероховатости для всех слоёв, как оказалось, меньше 1 нм, исключая верхний окисленный слой Si (шероховатость 1.3 нм), что указывает на хороший послойный рост. Нижний слой SiO_x достаточно стабилен, чтобы не вступать в реакцию с осаждённым на него Fe .

Стоит заметить, что область между слоями в двухслойной структуре (Si/Fe) была смоделирована по-другому, нежели в работах [39, 40]. В то время как мы использовали резкие интерфейсы с формой Nevot-Croce, в работах [39, 40] при вычислении профиля использовалась плотность длины рассеяния (SLD), где толщина каждого слоя определялась тогда, когда у соседнего слоя величина SLD достигала разницы в пределах 10 %. В обоих случаях силициды с содержанием Si ниже 10 % и близкие к $\alpha\text{-Fe}$ могли быть не учтены, и поэтому полученную толщину интерфейса Si-на-Fe (1.4(1) нм) следует рассматривать как нижний предел.

4.4.3 Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Для того чтобы получить информацию о зависимости состава нижних слоёв и интерфейсов от глубины, мы использовали два специальных неразрушающих

метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Во-первых, обеспечивающую профилирование по глубине рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию с угловым разрешением (ARXPS), в которой, чтобы получить спектры XPS при нескольких углах излучения образец наклоняют относительно анализатора [113]. Во-вторых, жёсткую рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (HAXPES) с использованием фотонов высокой энергии и фиксированной геометрии; применение высокой изменяемой энергии фотонов и соответствующей ей кинетической энергии образующихся фотоэлектронов позволяет исследовать интерфейсы и слои, которые находятся в десять раз глубже, чем в стандартном XPS.

В этом разделе приведены экспериментальные данные в терминах энергии связи (E_{BE}), $E_{BE} = E_{ph} - E_{Kin}$, где E_{ph} – энергия фотона и E_{Kin} – кинетическая энергия фотоэлектронов.

4.4.3.1 Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением

Измерения ARXPS на *Si 2p* и *Fe 2p* остовных уровнях были выполнены на двухслойной структуре *Si/Fe*, при комнатной температуре и фиксированной энергии фотонов. Спектры были получены с использованием полусферического анализатора (SPECS EA-10 Plus). Источник рентгеновского излучения с двойным анодом (*Mg* и *Al*) работал при постоянной мощности 120 Вт; было выбрано излучение *Al Ka* ($E_{ph} = 1486.7$ эВ). Спектры при угле вылета φ от 0° до 75° с шагом 15° регистрировались последовательно путём наклона образца относительно анализатора. Эмиссионный угол соотносился с нормалью к поверхности таким образом, что возникающие фотоэлектроны оказывались перпендикулярны поверхности при $\varphi = 0^\circ$. Преимущество этого способа заключается в том, что, поскольку угол между источником рентгеновского излучения и анализатором остаётся постоянным, коэффициент асимметрии,

который характеризует анизотропию фотоэлектронной эмиссии, может быть принят в качестве константы [113]. По мере изменения угла эмиссии меняется глубина, с которой может быть получена необходимая информация. Таким образом, данный метод позволяет получать информацию о составе приповерхностных слоёв, что является основным достоинством ARXPS.

Спектры основных уровней $Si\ 2p$ и $Fe\ 2p$, полученные при увеличении углов вылета $\varphi = 0^\circ, 30^\circ$ и 75° , показаны на рисунке 4.31 (а) и (б) соответственно. Подгонка спектров проводилась с помощью программного обеспечения CasaXPS. Спектры аппроксимированы формой линии пика, которая определяется функцией Фохта и формой фона по типу Ширли. Следует ещё раз заметить, что спектр под заданным углом эмиссии, т.е. глубина получаемой информации (Σ), включает в себя информацию спектров больших эмиссионных углов (меньших Σ).

В области 84–108 эВ наблюдаются спектры $Si\ 2p$ и $Fe\ 3s$ основных уровней при всех эмиссионных углах, кроме $\varphi = 75^\circ$, где в наиболее поверхностной зоне образца наблюдается только $Si\ 2p$ спектр. Для подгонки $Si\ 2p$ основных уровней требуется пять пиков с энергией связи 99.3, 99.8, 100.8, 102.4 и 103.1 эВ (значения для $\varphi = 0^\circ$) (см. рисунок 4.32, б). Пики с энергией 103.1, 102.4 и 100.8 эВ сдвинуты на 3.8, 2.1 и 1.0 эВ по отношению к пику $Si^0\ 2p_{3/2}$ с энергией 99.3 эВ, так что пик с энергией 103.1 эВ был соотнесён с Si^{+4} (SiO_2) и с двумя другими субоксидами SiO_x [261].

Пик с энергией 99.8, сдвинутый на +0.6 эВ относительно $Si^0\ 2p_{3/2}$, можно отнести либо к Si в силициде железа [232], либо к компоненте $Si^0\ 2p_{1/2}$ [262, 263]. В то время как отношение интенсивностей дуплета $Si^0\ 2p_{1/2}$ и $Si^0\ 2p_{3/2}$ составляет 1/2 для одиночной фазы Si , дополнительный вклад Si из силицида Fe должен увеличивать наблюдаемое соотношение. Рисунок 4.32 демонстрирует это соотношение в зависимости от эмиссионного угла, в частности, явное увеличение этого соотношения для углов ниже 50° , т.е. при увеличении зондируемой глубины наблюдается появление силицида железа.

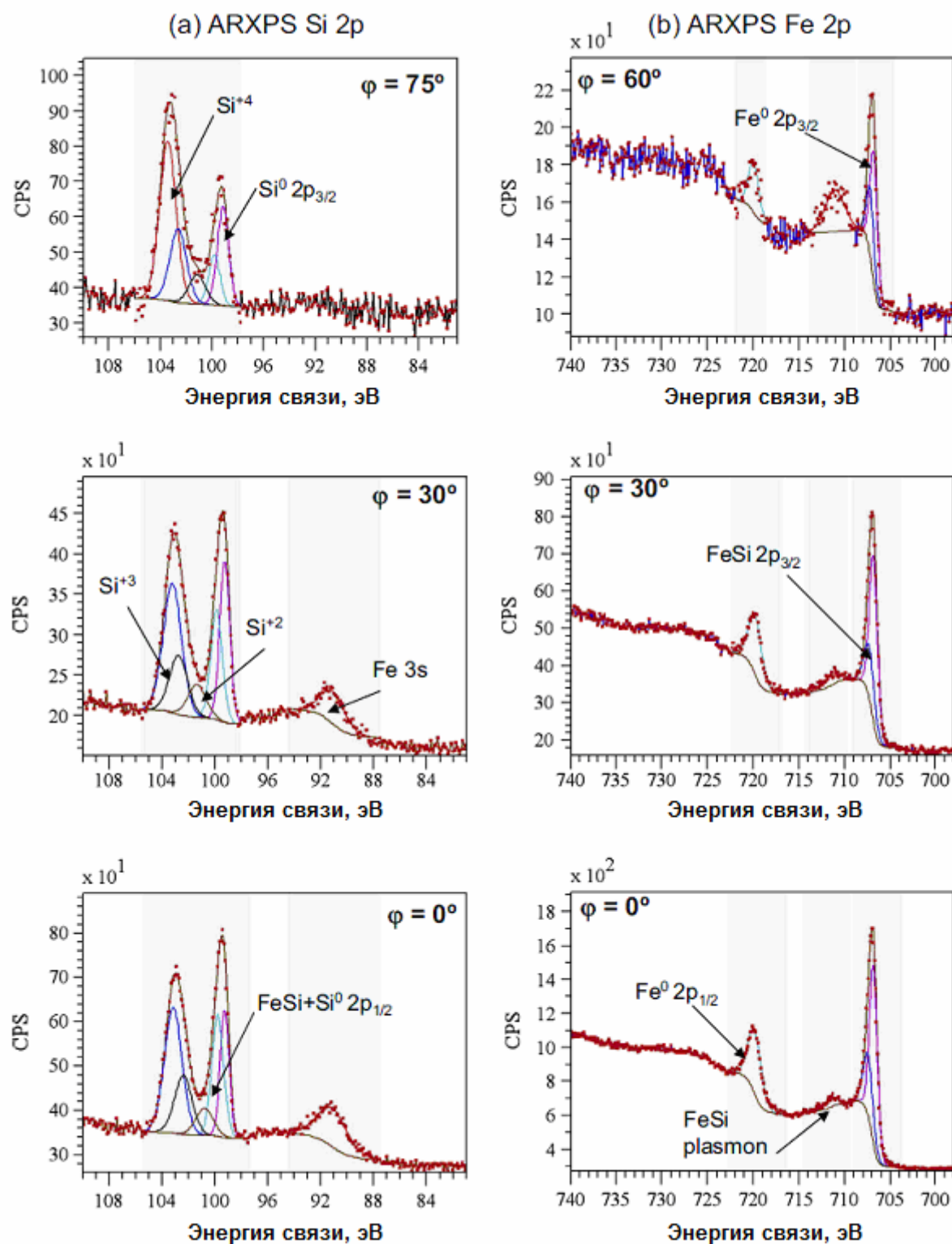


Рисунок 4.31 – а) ARXPS $Si\ 2p$ спектры, б) ARXPS $Fe\ 2p$ спектры при различных значениях эмиссионных углов

Для оценки глубины, на которой появляются силициды Fe , требуется с использованием данных ARXPS связать угол падения с глубиной получаемой

информации Σ , т.е. $\Sigma = -I_{in} \cos \varphi \ln[1 - (P/100)]$, где P процент фотоэлектронов к тому времени, когда они достигают поверхности и I_{in} – средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии (IMFP) [264]. Обычно выбирается $P = 95 \%$, откуда $\Sigma = 3I_{in} \cos \varphi$. Однако упругие эффекты рассеяния могут быть велики и зависимы от угла излучения [264]. Практическая информация о глубине S , которая включает в себя упругие эффекты рассеяния, может быть вычислена как $S = R\Sigma$, с $R = 1 - 0.787w$ для $0 \leq \varphi \leq 50^\circ$, а альбеда однократного рассеяния $w = I_{in}/(I_{in} + I_t)$ [264], где I_t является средним свободным расстоянием переноса (TMFP) [264, 265].

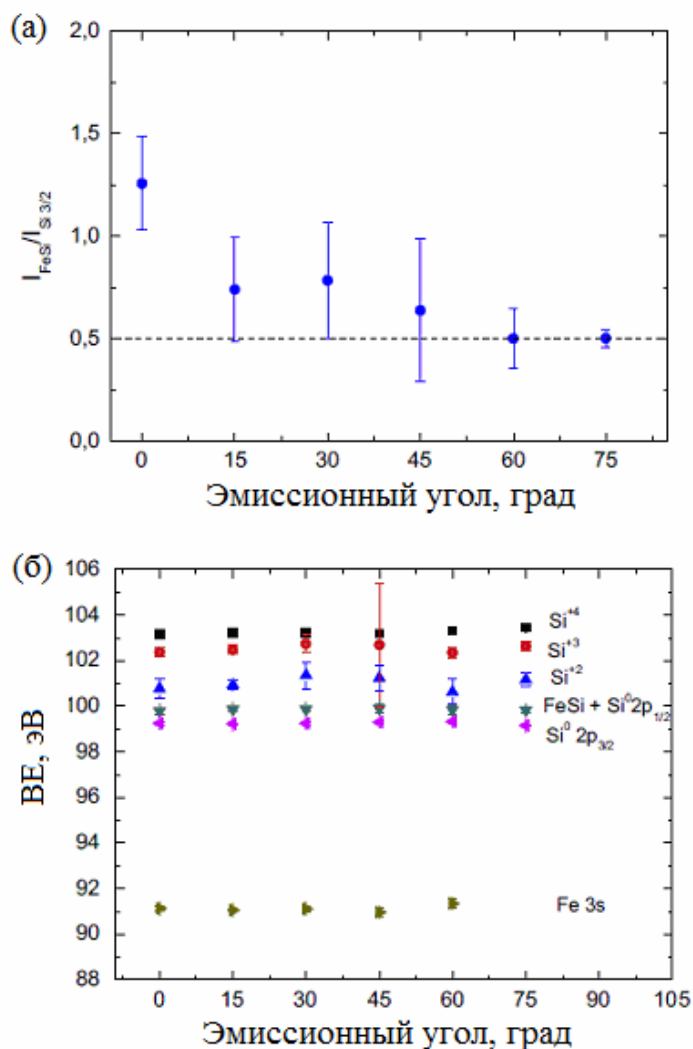


Рисунок 4.32 – а) Отношение интенсивностей пиков $FeSi + Si^{+0} 2p_{1/2}$ и $Si^{+0} 2p_{3/2}$ в зависимости от эмиссионного угла; б) позиции пиков указанных пиков (BE) в зависимости от эмиссионного угла

Для того, чтобы оценить глубину, с которой получена информация, модель рассматриваемой многослойной структуры была упрощена до одного слоя Si на плоской подложке Fe . IMFP значения были получены из базы данных NIST SDR 71 [266] и значения TMFP через поперечное сечение базы данных NIST упругого рассеяния SDR 64 [267] для кинетической энергии фотоэлектронов в области $Si\ 2p$. При $\varphi = 0^\circ$ экспериментальное значение искомой глубины для энергий $Si\ 2p$ и $Fe\ 2p$ составило $S = 8.7$ и 5.3 нм соответственно. Это составляет 95 % от всех фотоэлектронов на атомах Si или Fe и проходящих через верхний слой Si . Если слой Si заменить слоем SiO_2 , получаются аналогичные значения S , а именно $S = 10.8$ и 6.3 нм для $Si\ 2p$ и $Fe\ 2p$ соответственно, так что фактическая структура осаждённого верхнего слоя Si не должна влиять на информацию из более глубоких слоёв Fe и силицидов Fe . Для $\varphi = 50^\circ$, где начинают проявляться силициды Fe , $S = 5.6$ нм, что совместимо с определённой посредством XRR (раздел 4.4.2) толщиной 5.7 нм верхнего слоя $SiO_2 + Si$.

Спектры основных уровней $Fe\ 2p$ (рисунок 4.31, б) были хорошо подогнаны четырьмя компонентами. Пики с энергией $E_{BE} = 706.8$ эВ и 719.8 эВ соответствуют $Fe^0\ 2p_{3/2}$ и $Fe^0\ 2p_{1/2}$ уровням и были подогнаны при отношениях соответствующих площадей как 2:1. Данные пики могут соответствовать чистому Fe или Fe в сплаве обогащенном железом внутри слоя Fe . Пик с энергией $E_{BE} = 707.13$ эВ, т.е. сдвинутый на $+0.3$ эВ относительно пика $Fe^0\ 2p_{3/2}$, соответствует фазе $FeSi$ [40, 232, 262, 268–274]. И, наконец, пик с энергией $E_{BE} = 711.6$ эВ был связан с плазменными колебаниями в силициде Fe [272, 275]. Альтернативная интерпретация этого пика как оксида железа может быть отброшена с помощью EELS анализа, описанного выше (см. раздел 4.4.1).

4.4.3.2 Исследования методом жесткой рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Поскольку стандартный XPS может исследовать только небольшую глубину, чтобы получить информацию на больших глубинах требуется более высокая энергия фотонов. HAXPES спектры фотоэлектронных основных уровней $Si\ 1s$ и $Fe\ 1s$ были получены в испанской лаборатории ESRF. Фотоэмиссионные пики были измерены при увеличении энергии падающих фотонов (E_{ph}), что привело к увеличению кинетической энергии фотоэлектронов (E_{Kin}) и, как следствие, к получению информации с больших глубин, чем в обычных мягких рентгеновских лучах XPS. Спектры были скорректированы в зависимости от потока фотонов, эффективности детектора, функции пропускания анализатора и сечений фотоионизации подболочек $Fe\ 1s$ и $Si\ 1s$ [276–278]. Нормированные HAXPES спектры как функция E_{ph} (от 9 до 15 кэВ) показаны на рисунке 4.33.

Так же, как и для приведённых выше данных XPS, при больших значениях энергии падающих фотонов может быть получена практическая информация о глубине S . Из-за гораздо более высоких кинетических энергий фотоэлектронов ожидаются большие значения S , и спектры $Si\ 1s$ и $Fe\ 1s$ будут включать в себя электроны, которые прошли через слой Fe толщиной ≈ 18 нм и верхний слой SiO_2/Si . Поскольку из баз данных NIST можно получить IMFP в ограниченном диапазоне кинетической энергии, они полезны только для самых низких энергий фотонов. Поэтому в случае HAXPES были использованы IMFP и альбедо однократного рассеяния из работы [279]. Пренебрегая верхним слоем Si , т.е. предполагая, что электроны будут проходить только через слой Fe , можно оценить глубину S для спектров $Si\ 1s$ от 22 нм до 39 нм для $E_{ph} =$ от 9 до 15 кэВ. Так как альбедо для Si меньше, чем для Fe [279], учёт верхнего слоя будет только увеличивать значения S , которые в спектрах $Si\ 1s$ показывают, что окисленная подложка Si может проявляться в спектрах.

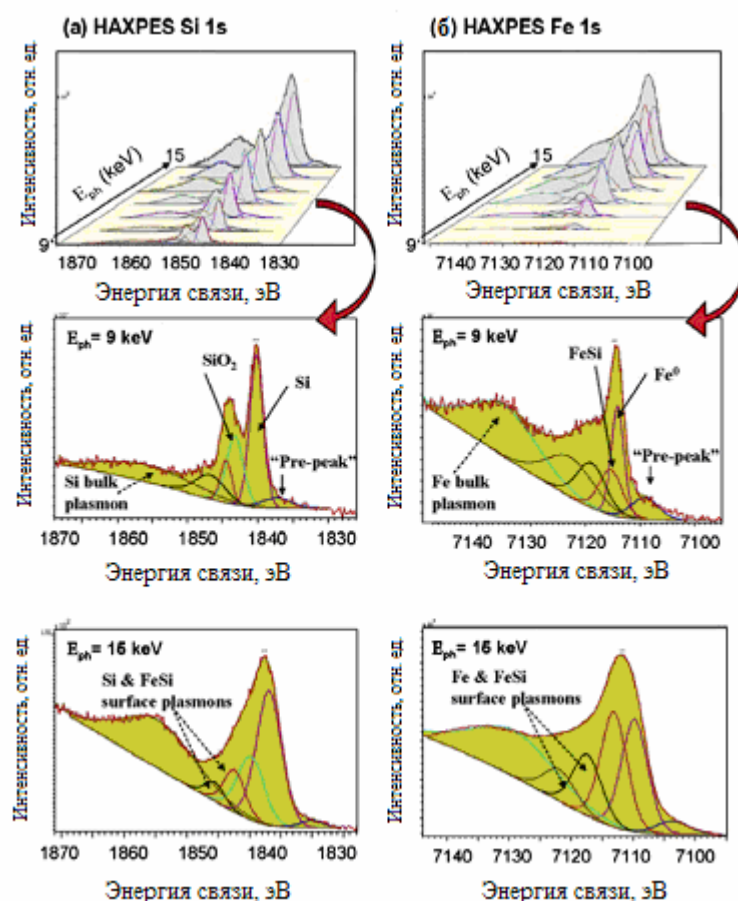


Рисунок 4.33 – а) HAXPES спектры $Si\ 1s$, б) HAXPES спектры $Fe\ 1s$ (измеренные при комнатной температуре). Верхние зависимости – спектры HAXPES при различных E_{ph} , средние и нижние зависимости – HAXPES спектры при самой низкой и самой высокой E_{ph} ; $E_{ph} = 9$ и 15 кэВ соответственно

Оба спектра $Si\ 1s$ и $Fe\ 1s$ HAXPES показывают существенный фон, который возрастает с увеличением энергии падающих фотонов. Фон был учтён методом Тугарда [280, 281], который позволяет сохранить большую часть собственных электронных процессов, включённых в спектры XPS.

На спектрах основных уровней $Si\ 1s$ (, а) доминируют две основные особенности, которые были подогнаны тремя компонентами: пиком с энергией $E_{BE} = 1838.9$ эВ, соответствующей основному уровню $Si^0\ 1s$ [282–286] и двумя пиками с энергиями связи, сдвинутыми на $\sim +3.3$ и $+4.5$ эВ относительно Si^0 , один из которых должен быть связан с SiO_2 на внешнем слое кремния [282–284], как и в

спектрах ARXPS. Так как пик $Si\ 1s$ от SiO_2 должен появиться при энергии связи сдвига на +0.62 эВ выше, чем в $Si\ 2p$ [287], пик с химическим сдвигом +4.5 эВ был связан с SiO_2 .

Настоящий HAXPES эксперимент, в отличие случая ARXPS, не позволяет выделить энергетические пики связанные с силицидом Fe , при сдвиге энергии связи +0.6 эВ относительно основного пика Si^0 . Действительно, общее инструментальное разрешение, которое включает в себя разрешение анализатора и ширину линии энергии фотонов, колебалось от 2.0 до 2.7 эВ, в зависимости от E_{ph} . Тем не менее, присутствие силицида железа может проявляться по-другому. На самом деле, низкоэнергетический «пре-пик» в спектрах Si , сдвинутый ≈ -3.5 эВ по отношению к $Si^0\ 1s$, встречается также в спектрах Fe со сдвигом ≈ -5 эВ по отношению к $Fe^0\ 1s$ (рисунок , а), и может быть связан с соединениями силицида Fe . Такие же «пре-пики» наблюдались в XPS спектрах $Fe\ 2p$ оксидов Fe [288] со сдвигом энергии связи ≈ -2 эВ и связывались с дефектами на поверхности образца, появившимися из-за процесса механической подготовки и повлекшими возникновение субоксидов железа. В случае формирования фазы $Fe_{0.5}Si$ на границе раздела Si/Fe она состоит из дефектного железа и напряжённой фазы [22] толщиной около 0.5 нм [22]. Таким образом, этот слой силицида имеет большое отношение поверхности к объёму, где атомы Si и Fe в силициде железа могут внести свой вклад в спектр в двух формах: как от объёма, и как от напряжённой поверхности. Следовательно, можно ожидать появления дополнительного дефектного «пре-пика» низкой интенсивности. Отметим, что, в отличие от HAXPES, где участвуют большие IMFP, «пре-пики» не наблюдаются в спектрах ARXPS $Si\ 2p$ и $Fe\ 2p$ из-за гораздо более маленьких IMFP и, как следствие, имеется меньший вклад силицида железа в общую интенсивность спектра.

Фотоэмиссионные спектры $Fe\ 1s$ многослойной системы, состоящей не только из металлического железа, но и из других фаз силицида, впервые были записаны как функции E_{ph} . При анализе спектров $Fe\ 1s$ основного уровня (рисунок , б) выделение всех возможных компонент, которые накладываются друг

на друга, является нетривиальной задачей [289]. Так как HAXPES позволяет проводить исследования более глубоких слоёв, чем стандартный XPS, основной пик будет содержать не только объёмные и поверхностные вклады от различных силицидов Fe на границе раздела слоя, но и вклад от металлического железа во всём слое Fe , проявляющийся в дополнительном плазмоне в высокоэнергетической области энергий. Поэтому представим только качественное описание данных.

На рисунке (б, верхняя зависимость) представлены спектры $Fe\ 1s$, измеренные при различных энергиях E_{ph} . В качестве примера рассмотрим спектр $Fe\ 1s$, измеренный при $E_{ph} = 9$ кэВ, который показан на рисунке (б, средняя зависимость). Потери энергии, связанные с возбуждением объёмных плазмонов для $Fe\ 1s$ [289], наблюдаются как очень широкий пик с центром в $E_{BE} = 7135$ эВ. "Пре-пик" был учтён также при подгонке в области малых энергий. Пик с энергией $E_{BE} = 7113$ эВ соответствует объёмному металлическому $Fe\ (Fe^0)$ [289], в то время как пик, сдвинутый $\sim +1.2$ эВ от основного пика Fe^0 , соответствует фазе силицида Fe . И, наконец, компоненты с энергией E_{BE} сдвинутые $\geq +5$ эВ от основного пика, могут быть связаны с поверхностными внутренними потерями энергии Fe [289] и силицидов Fe .

Таким образом, можно заключить, что результаты фотоэлектронной спектроскопии позволили охарактеризовать морфологию и состав глубинного профиля бислоя (Si/Fe). А именно, STEM-EELS измерения показали существование некоторого содержания кислорода в первом осаждённом слое Si (слой SiO_x) и окисленный слой Si на поверхности образца. Кроме того, результаты XRR вместе с ARXPS и HAXPES также показали SiO_x субоксиды в поверхностном слое, а также наличие интерфейса Si -на- Fe толщиной 1.4(1) нм и шероховатостью 0.6(1) нм на глубине ≈ 5.7 нм, состоящего в основном из фазы $c\text{-}Fe_{1-x}Si$. Эта информация о бислое (Si/Fe) обобщена в схематическом изображении многослойной структуры (см. рисунок 4.34).

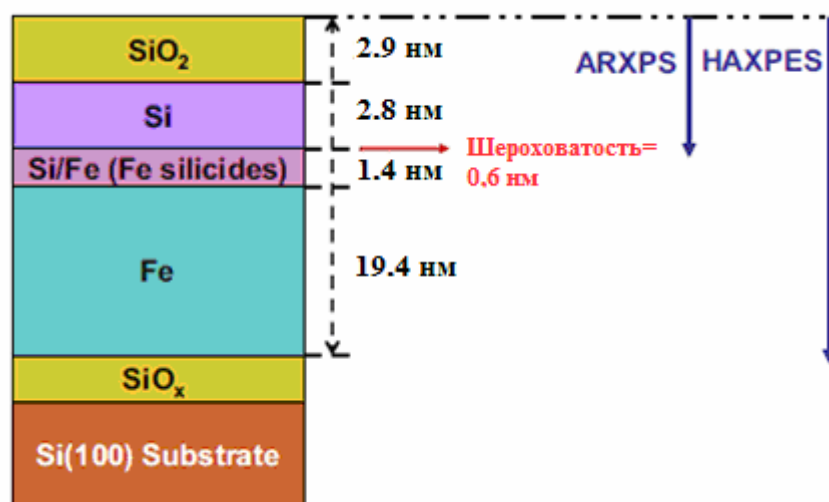


Рисунок 4.34 – Схематическое изображение осаждённого бислоя (*Si/Fe*). Синие стрелки указывают на максимальную глубину, информация с которой может быть получена с помощью различных методов: STEM, XRR, ARXPS и HAXPES

Отметим, что значения толщины и шероховатости интерфейса *Si*-на-*Fe*, полученные из XRR, и значения, полученные ранее для мультислоёв *Fe/Si*, изготовленных методом электронно-лучевого осаждения [40] и ионно-лучевого осаждения [32] на различных подложках, находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными нами.

4.5 Анализ структуры и магнитных свойств интерфейсов в многослойных наноструктурах (*Fe/Si*)_n с применением поверхностно-чувствительного метода рентгеновского магнитного кругового дихроизма

Несмотря на большое количество литературных данных [4, 7, 32, 35, 39, 107, 208 и др.], остаётся невыясненным вопрос о распределении магнитных и немагнитных силицидов в интерфейсах *Si/Fe* и *Fe/Si*. В данном разделе приводятся результаты изучения пространственной структуры интерфейса двух образцов (*Si/Fe*)₃/SiO₂/Si(100) с различными толщинами *Fe* и расположением изотопа *Fe*⁵⁷ (образец № 1 и № 2, соответственно) с применением поверхностно

чувствительного метода рентгеновского магнитного кругового дихроизма. С целью определения относительного количества магнитной фазы, которая формируется на границе раздела слоёв *Si*-на-*Fe* и *Fe*-на-*Si* было проведено комплексное исследование структурных и локальных магнитных свойств нанослоёв *Fe/Si*

Образцы № 1 и № 2 были получены с помощью термического испарения в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре (базовое давление $P = 1.3 \times 10^{-8}$ Па), на модернизированной молекулярно-лучевой установке «Ангара» [70]. Изотоп железа Fe^{57} был добавлен в структуру для проведения дополнительных исследований морфологии и химического состава различных интерфейсов *Si*-на-*Fe* и *Fe*-на-*Si* методом конверсионной мёссбауэровской электронной спектроскопии [107]. Магнитные структуры создавались последовательным напылением слоёв *Fe* и *Si* на подготовленную поверхность *Si*(100) с тонким буферным слоем *SiO*₂. Скорость роста контролировалась *in situ* высокоскоростным лазерным эллипсометром. Толщина *Fe* дополнительно контролировалась с помощью метода рентгеновской флуоресценции. Определение структурного совершенства осуществлялось *ex situ* методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-2100 центра коллективного пользования Сибирского федерального университета [290, 291]. Измерения спектров рентгеновского поглощения на $L_{3,2}$ -краях *Fe* были выполнены на специализированной станции UE46-PGM-1 синхротрона BESSY II при Научно-исследовательском центре им. Гельмгольца (г. Берлин) [129]. Источником поляризованного излучения являлся геликоидальный ондулятор, в качестве монохроматора использовался плоский дифракционный монохроматор PGM-типа. Измерения проведены с использованием сверхпроводящего магнита в магнитном поле до 6 Т при температурах 5 и 300 К. Спектры записаны в режиме полного выхода электронов (TEY) [130, 131]. Метод детектирования TEY был использован в связи с его поверхностной чувствительностью.

Глубина выхода вторичных фотоэлектронов гарантирует, что измеренные спектры определяются главным образом атомами *Fe* вблизи межфазной границы. Диаметр пятна при измерении XMCD-сигнала был не менее 200 мкм. После каждого измерения спектра менялась ориентация магнитного поля или поляризация излучения. Эффекты самопоглощения и насыщения могут оказывать влияние на спектральный вес околосредних особенностей, что вносит ошибки в определение спинового и орбитального магнитных моментов [292]. В связи с этим [293] геометрия эксперимента выбиралась таким образом, чтобы направления магнитного поля и падающего излучения были нормальными к поверхности образца. В такой конфигурации магнитное насыщение для всех образцов достигалось в полях 2 Т.

Для того чтобы применить к измеренным данным XMCD правила сумм [294, 295], вклад фотоэлектронных возбуждений в состоянии континуума был выделен из поперечного сечения поглощения с использованием ступенчатой функции [296, 297]. Внутриатомный дипольный терм μ_T , который содержится в экспериментально полученном эффективном спиновом магнитном моменте $\mu_{\text{eff}} = \mu_S + 7\mu_T$, представляется для кубической структуры силицида незначительным [298]. Однако, поскольку μ_T не исчезает полностью, необходимо понимать спиновые магнитные моменты, выведенные из экспериментальных данных, как эффективные.

Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения образца № 2 представлено на рисунке 4.35. Согласно ПЭМ-изображениям плёнки имеют чёткую слоистую структуру, включающую аморфные слои оксида кремния, а также тонкие поликристаллические слои железа с минимальным размером кристаллита, сопоставимым с толщиной плёнки. Плавное изменение в оптическом контрасте происходит из-за постепенного изменения в атомной концентрации *Fe* и *Si* от слоя к слою, что происходит из-за взаимной диффузии и последующего образования силицидов. Полученные аппроксимированные значения толщины для двух образцов представлены в таблице 4.4.

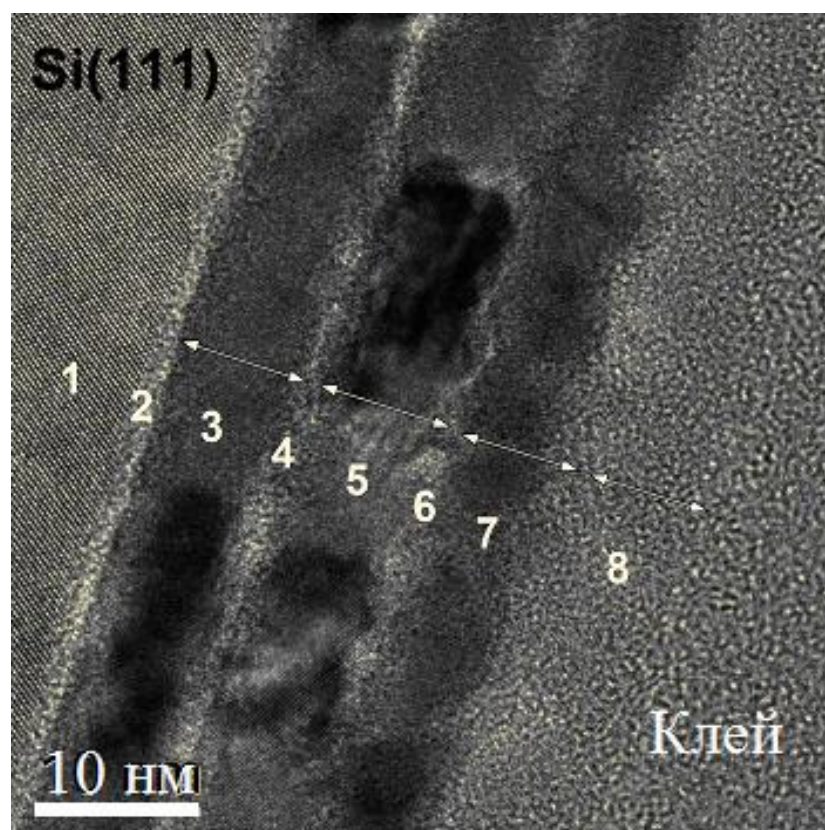


Рисунок 4.35 – Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения структур *Fe/Si* (образец № 2)

Таблица 4.4 – Толщина слоёв согласно ПЭМ-исследованию образцов № 1 и № 2

Образец №1	<i>t</i> (нм)	Образец №2	<i>t</i> (нм)
<i>Si</i>	9.8	<i>Si</i>	8.7
<i>Fe</i>	9.8	<i>Fe</i>	7.3
<i>Si</i>	1.1	<i>Si</i>	1.5
<i>Fe</i>	10.5	<i>Fe</i>	8.4
<i>Si</i>	1.1	<i>Si</i>	1.1
<i>Fe</i>	9.5	<i>Fe</i>	8.0
<i>Si/SiO₂</i>	1.5	<i>Si/SiO₂</i>	1.1
<i>Si</i> (100)		<i>Si</i> (100)	
$\sum Fe$	29.8	$\sum Fe$	23.7

В качестве дополнительной информации можно отметить, что результаты исследования методом конверсионной мёссбауэровской электронной спектроскопии [107] для образца № 1 из этой же серии показали наличие секстета α -Fe и парамагнитного вклада (широкий дублет), который связан с эпитаксиально стабильной неравновесной фазой (*c*-FeSi).

Одновременное присутствие парамагнитных и ферромагнитных компонент в спектрах конверсионной мёссбауэровской электронной спектроскопии на структурах Fe/Si показывает, что эти интерфейсы с относительно большой шероховатостью состоят из пространственно распределённого окружения Fe от *c*-Fe_{1-x}Si_x до атомов Fe с отсутствием или небольшим количеством атомов Si в качестве ближайших соседей. Преобразование части Fe/Si интерфейса в немагнитную фазу *c*-FeSi должно уменьшать полную намагниченность насыщения образцов, которая может быть количественно выражена как недостаток магнитного момента железа [35]. Подчеркнём, что мёссбауэровская спектроскопия даёт объёмную информацию, в отличие от XMCD.

В связи с тем, что экспериментальные XAS- и XMCD-спектры для двух представленных образцов подобны, ограничимся рассмотрением только спектров для образца № 1.

На рисунках 4.36 и 4.37 представлены нормализованные XAS- и XMCD-спектры, полученные при температуре 5 К в магнитном поле *H* до 6 Т. Форма спектров рентгеновского поглощения на *L*_{3,2}-краях (рисунок 4.36) указывает *d*(Fe)/*sp*(Si)-гибридизацию [298, 299]. Слабозаметное плечо при 715 eV на спектрах XAS (рисунок 4.36) указывает на наличие силицидной фазы Fe-Si [298].

Исследование XMCD-сигнала на *L*_{3,2}-крае Fe показало, что с уменьшением температуры от 300 до 5 К амплитуда, профиль и асимптотика сигнала не изменяются. Максимальный XMCD-эффект наблюдается в поле от 2-3 Т и далее не растёт, что свидетельствует о насыщении магнитного момента (рисунок 4.37).

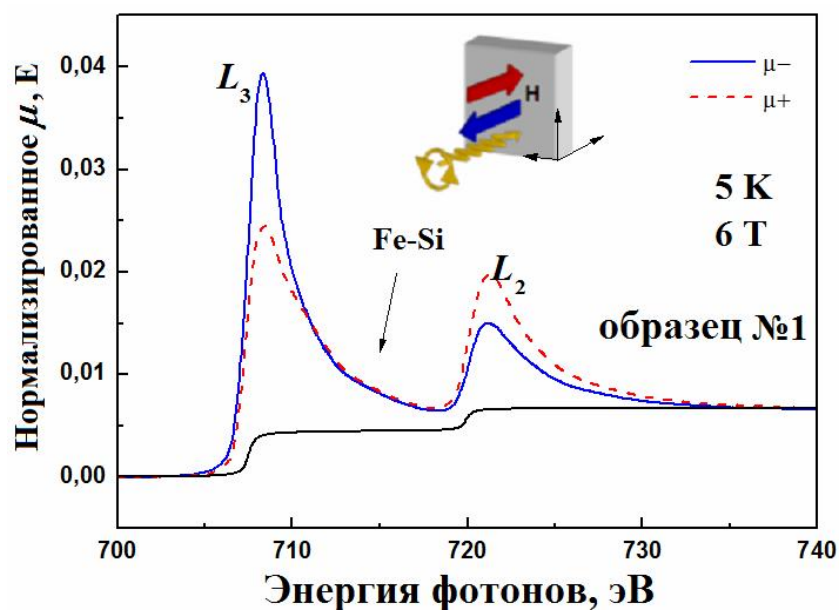


Рисунок 4.36 – Нормализованные поверхностно-чувствительные XAS-спектры (снятые в TEY-режиме) на $L_{3,2}$ -краях Fe образца № 1, записанные при 5 К в магнитном поле 6 Т. Внешнее магнитное поле было приложено параллельно рентгеновскому лучу. Ступенчатая функция показана чёрным цветом

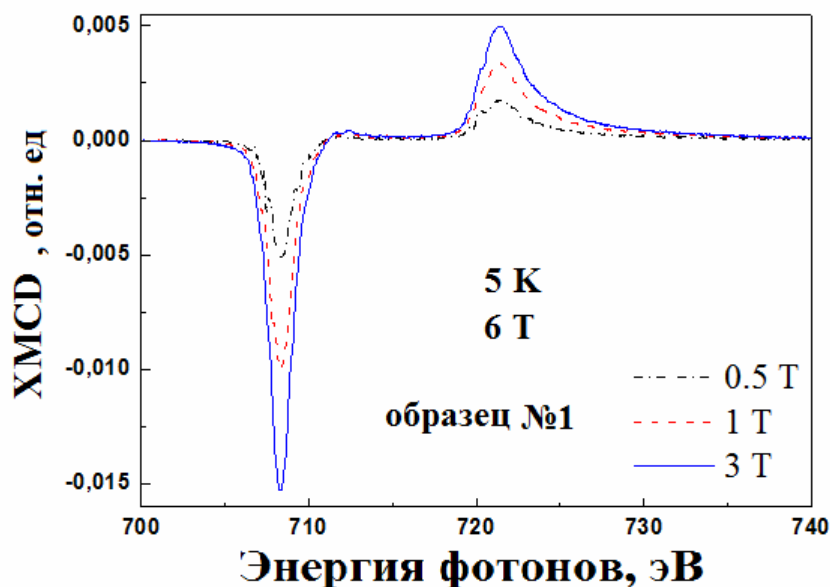


Рисунок 4.37 – Спектры рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD) образца № 1, записанные при 5 К. Кривые для $H = 4.5$ и 6 Т практически не отличаются от $H = 3$ Т

Таблица 4.5 – Орбитальные и спиновые магнитные моменты образцов 1 и 2.
Сравнение с литературными данными

Материал и ссылки	$m_S (\mu_B)$	$m_L (\mu_B)$	$m_{S+L} (\mu_B)$
bcc <i>Fe</i> [300]	2.36	0.071	2.431
bcc <i>Fe</i> [150]	-	-	2.227
ML <i>Fe</i> [301]	2.31	0.30	2.61
ML <i>Fe</i> [296]	1.98	0.086	2.066
<i>Fe₃Si</i> [298]	1.76±0.1	0.073±0.01	1.833
Образец №1	1.71 (300 K)	~0.04 (300 K)	1.75
	1.86 (5 K)	~0.06 (5 K)	1.92
Образец №2	1.72 (300 K)	~0.04 (300 K)	1.76
	1.85 (5 K)	~0.04 (5 K)	1.89

С помощью правила сумм [294, 295] можно разделить полный магнитный момент на спиновую (m_S) и орбитальную (m_L) составляющие. Экспериментальные результаты показывают, что полный магнитный момент на атоме *Fe* для образца № 1 составляет $M_1 = 1.92 \mu_B$, а для образца № 2 $M_2 = 1.89 \mu_B$. При этом величина магнитного момента в насыщенном состоянии согласуется с данными других исследователей (см. таблицу 4.5). Результаты обработки XMCD-спектров указывают также на выход спинового магнитного момента в насыщение около 2.5 Т для образца № 1 (рисунок 4.38, а) и образца № 2 (рисунок 4.38, б).

Полученный момент *Fe* оказался существенно меньше, чем в объёмном α -*Fe* (2.227 μ_B [150]) и находится в хорошем согласии со значениями, доступными в литературе (таблица 4.5). Отметим, что для структуры *Fe₃Si* (D0₃) [302] магнитный момент в позиции *Fe_I* равен 2.2-2.4 μ_B а в позиции *Fe_{II}* – 1.35 μ_B . Это соответствует среднему моменту в *Fe_{I,II}* позициях 1.775-1.875 μ_B и согласуется с результатами данного исследования, указывая на то, что в нашем случае магнитным силицидом на поверхности преимущественно является *Fe₃Si*.

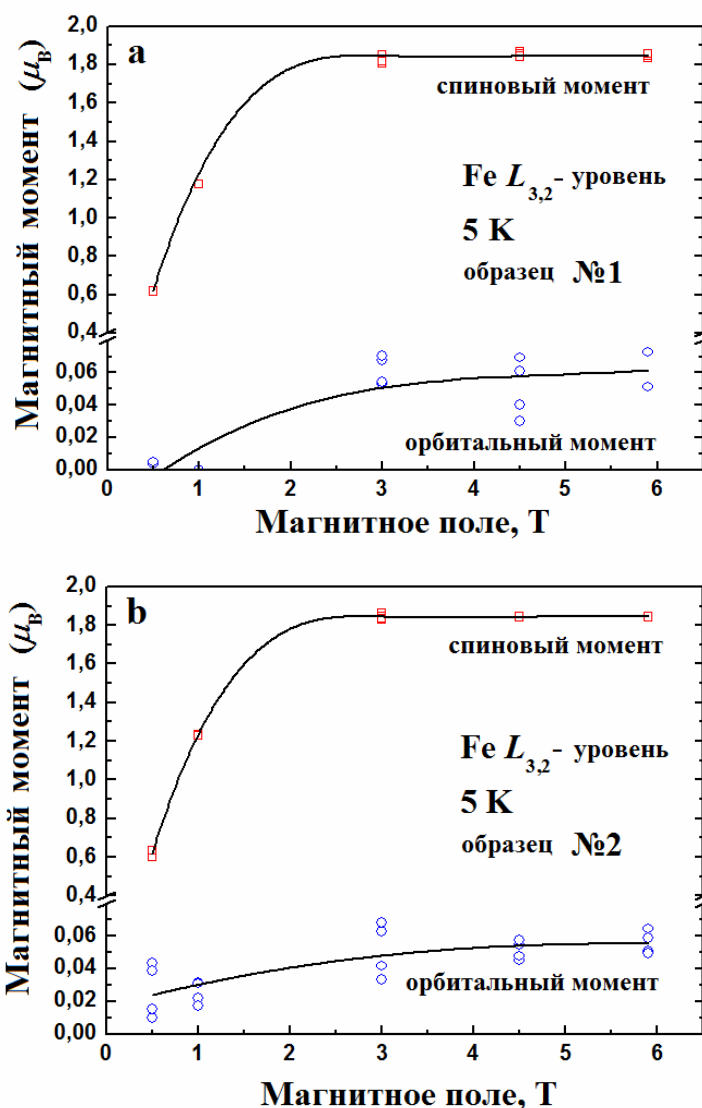


Рисунок 4.38 – Полевые зависимости спинового и орбитального магнитных моментов плёнки при 5 К для образцов № 1 (а) и № 2 (б) ($Fe L_{3,2}$ -края)

Обратим внимание на ненулевое значение орбитального магнитного момента (рисунок 4.38). Направление m_{orb} является таким же, как и для спинового момента m_{spin} . Согласно литературе, отношение m_{orb}/m_{spin} меняется с атомной структурой размерностью и координационным числом. В наноструктурах m_{orb} весьма чувствителен к ближайшему окружению и быстро увеличивается с уменьшением координационного числа [303].

Так как измерение XMCD-сигнала реализовано TEY-методом, то полный магнитный сигнал главным образом определяется верхним слоем железа и

магнитным интерфейсом. Кроме того, сигнал XMCD представляет собой статистическую информацию о силициде в образцах и в основном определяется линейной комбинацией сигнала от каждого атома, который локализован в образце или силициде.

При выполнении XMCD-TEY исследований всегда необходимо оценивать глубину проникновения фотонов в режиме мягкого рентгеновского излучения. Неточный учёт данного факта может привести к неправильным результатам в интерпретации магнитных свойств исследуемых материалов [296].

Строгая пропорциональность между TEY и поперечным сечением поглощения возникает, когда длина затухания падающего излучения λ_x намного больше, чем глубина выхода электронов λ_e [131]. В нашем случае это условие выполняется при глубине проникновения $\lambda_x \sim 150$ нм и глубине выхода $\lambda_e \sim 2.5$ нм [296, 298].

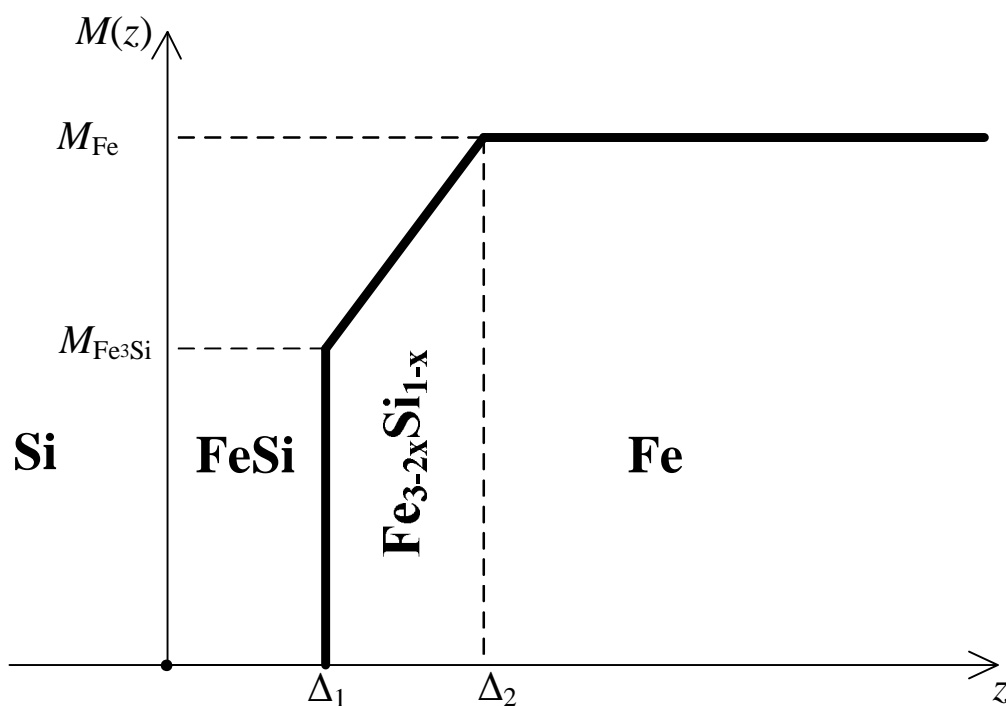


Рисунок 4.39 – Профиль намагниченности интерфейса с бесконечным слоем *Fe*

Для описания данных XMCD введём модель, описывающую интерфейс *Si*-на-*Fe* переменного состава магнитным профилем, показанным на рисунке 4.39. Здесь предполагается, что непосредственно к слою *Si* примыкает немагнитный

силицид $FeSi$ толщиной Δ_1 , после которого имеется непрерывный ряд магнитных твёрдых растворов от Fe_3Si с намагниченностью M_{Fe_3Si} до объёмного Fe с намагниченностью M_{Fe} на толщине Δ_2 . Для простоты мы взяли линейный рост намагниченности между M_{Fe_3Si} и M_{Fe} . Для оценки было принято $M_{Fe_3Si} = 1270$ Гс [243] и $M_{Fe} = 1740$ Гс. Такой же моделью мы описываем второй интерфейс Fe/Si , но со своими параметрами толщин Δ'_2 и Δ'_1 .

Модели магнитных профилей образцов № 1 и № 2 показаны на рисунке 4.40. Предложенную модель можно описать простыми выражениями:

$$M(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 < z < \Delta_1; \\ M_{Fe_3Si} + (M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) \cdot \left[\frac{z - \Delta_1}{\Delta_2 - \Delta_1} \right] & \text{при } \Delta_1 \leq z \leq \Delta_2; \\ M_{Fe} & \text{при } \Delta_2 < z < (d_1 - \Delta'_2); \\ M_{Fe} - (M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) \cdot \left[\frac{z - d_1 + \Delta'_2}{\Delta'_2 - \Delta'_1} \right] & \text{при } (d_1 - \Delta'_2) \leq z \leq (d_1 - \Delta'_1); \\ 0 & \text{при } (d_1 - \Delta'_1) < z < (d_2 + \Delta_1); \\ M_{Fe_3Si} + (M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) \cdot \left[\frac{z - d_2 - \Delta_1}{\Delta_2 - \Delta_1} \right] & \text{при } (d_2 + \Delta_1) \leq z \leq (d_2 + \Delta_2); \\ M_{Fe} & \text{при } (d_2 + \Delta_2) \leq z < \infty. \end{cases} \quad (4.13)$$

где z – толщина исследуемой плёнки, Δ_1 и Δ_2 – толщина немагнитного $FeSi$ и полная толщина интерфейса соответственно; $d_1 = 9.8$ нм и $d_2 = 10.9$ нм для образца № 1; $d_1 = 7.3$ нм и $d_2 = 8.8$ нм для образца № 2 (см. таблицу 4.4).

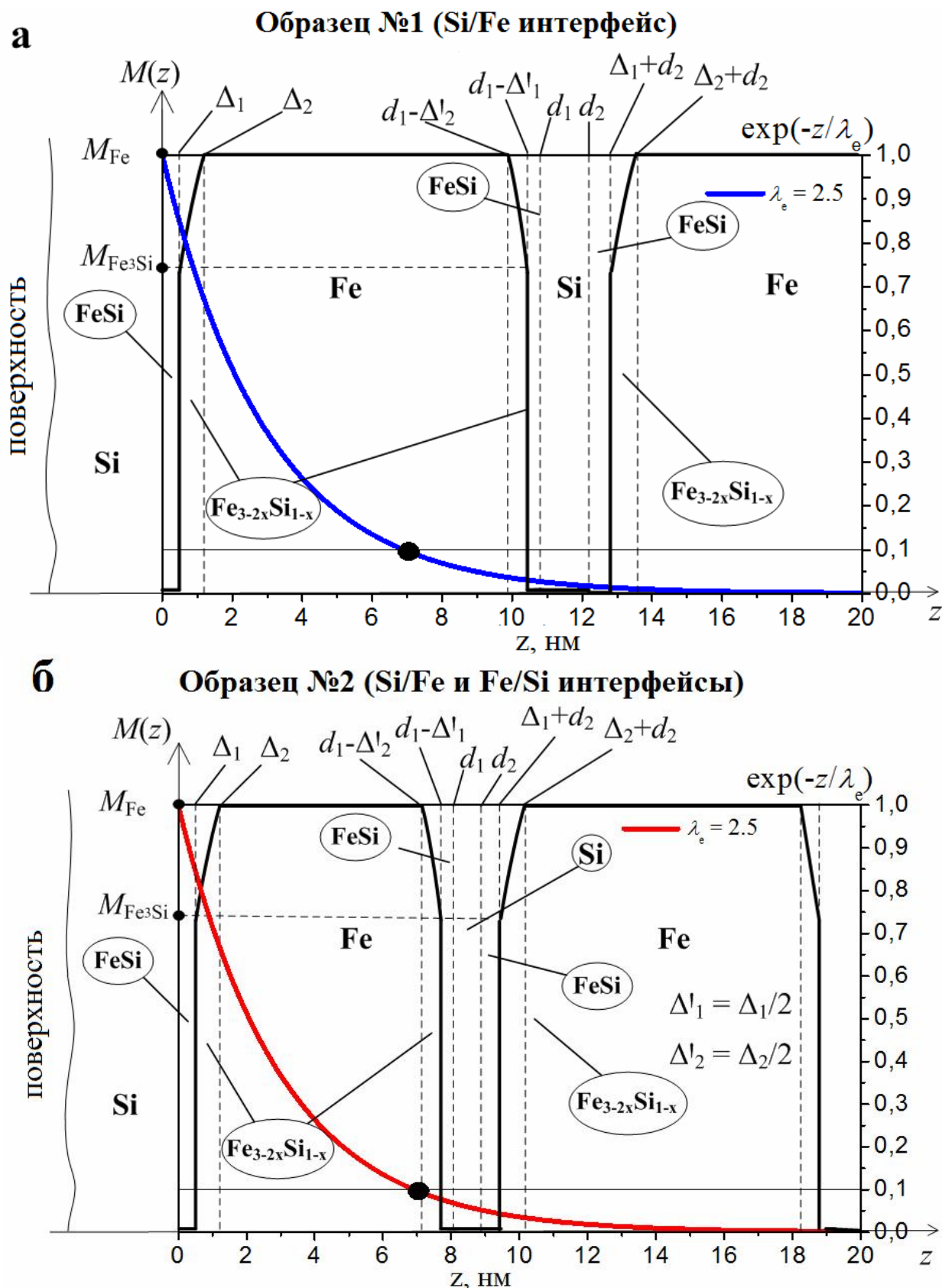


Рисунок 4.40 – Профили намагниченности для образца № 1 (а) и № 2 (б) с затухающей экспонентой, ограничивающей глубину вылета электронов

С учётом того, что число электронов, которые достигают поверхности, затухает экспоненциально как функция глубины первоначального процесса рентгеновского поглощения [131], мы приходим к следующему уравнению:

$$M = \frac{1}{I_e} \int M(z) e^{-\frac{z}{I_e}} dz = f(\Delta_1, \Delta_2, I_e), \quad (4.14)$$

где I_e – глубина выхода электронов. В левой части уравнения (4.14) стоит измеренная намагниченность $M = m_s + m_l$ для образцов № 1 и № 2 (см. таблицу 4.5). Интегрировав M в вышеописанных пределах и решив уравнения, мы получили толщины немагнитного и магнитного слоёв.

В работе [107] определено, что толщина слоя силицида $\Delta_2 = 1.4$ нм. С условием $\lambda_e \sim 2.5$ нм для образца № 1 толщина слоя железа 9.8 нм достаточно большая, и поэтому вторым интерфейсом можно пренебречь. В этом случае можно считать слой железа бесконечным, и от модели (рисунок 4.40, а) можно перейти к модели, представленной на рисунке 4.39.

Тогда уравнение (4.14) с учётом магнитного момента $M_1 = 1.92 \mu B$ примет вид:

$$M_1 = e^{-\frac{\Delta_1}{I_e}} \left(M_{Fe_3Si} + \frac{(M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) I_e}{\Delta_2 - \Delta_1} \right) - e^{-\frac{\Delta_2}{I_e}} \frac{(M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) I_e}{\Delta_2 - \Delta_1} \quad (4.15)$$

Решением этого уравнения для образца № 1 является толщина немагнитного силицида $\Delta_1 = 0.23$ нм и магнитной прослойки $\Delta_2 - \Delta_1 = 1.17$ нм.

В случае образца № 2 необходимо учитывать оба интерфейса от первого слоя железа и ещё один интерфейс от второго слоя (рисунок 4.40, б), параметры которого мы считаем одинаковыми с параметрами для первого слоя. Согласно работе [39], $\Delta'_2 = \Delta_2/2 = 0.7$ нм. В итоге с учётом магнитного момента $M_2 = 1.89 \mu B$

уравнение, описывающее магнитный профиль образца № 2, принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}
M_2 = & e^{-\frac{\Delta_1}{l_e}} \left(M_{Fe_3Si} + \frac{(M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) I_e}{\Delta_2 - \Delta_1} \right) - \\
& - e^{-\frac{\Delta_2}{l_e}} \frac{(M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) I_e}{\Delta_2 - \Delta_1} - \\
& - e^{-\frac{d_1 - \Delta'_1}{l_e}} \left(M_{Fe_3Si} + \frac{(M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) I_e}{\Delta'_2 - \Delta'_1} \right) - \\
& - e^{-\frac{d_1 - \Delta'_2}{l_e}} \frac{(M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) I_e}{\Delta'_2 - \Delta'_1} + \\
& + e^{-\frac{d_2 + \Delta_1}{l_e}} \left(M_{Fe_3Si} + \frac{(M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) I_e}{\Delta_2 - \Delta_1} \right) - \\
& - e^{-\frac{d_2 + \Delta_2}{l_e}} \frac{(M_{Fe} - M_{Fe_3Si}) I_e}{\Delta_2 - \Delta_1}
\end{aligned} \tag{4.16}$$

В данном случае для образца № 2, при $\lambda_e \sim 2.5$ нм и $\Delta'_2 = 0.7$ нм толщина немагнитной прослойки $\Delta'_1 = 0.15$ нм, и магнитной прослойки – $\Delta'_2 - \Delta'_1 = 0.55$ нм.

Значения толщин Δ_2 и Δ'_2 для интерфейсов *Si*-на-*Fe* и *Fe*-на-*Si* взяты из работы [39]. Их различие может быть объяснено тем фактом, что слои железа имеют кристаллическую структуру. Когда кремний наносится на *Fe*, атомы *Si* легче диффундируют вдоль границ зёрен *Fe*. Кроме того, атомный радиус для кремния меньше, чем для железа. Таким образом, слой интерфейса *Si*-на-*Fe* получается толще. В случае *Fe*-на-*Si* аморфный кремний ограничивает диффузию железа в слой кремния, следовательно, толщина интерфейса меньше.

Итак, исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что плёнки имеют слоистую структуру, включающую аморфные слои *Si* и *SiO₂*, а также поликристаллические слои *Fe*. Немагнитные фазы силицида образуются в процессе синтеза наноструктур.

Из анализа данных XMCD получены толщины магнитных интерфейсов: для *Si*-на-*Fe* – 1.1–1.2 нм, а для *Fe*-на-*Si* – 0.5–0.6 нм, а сам интерфейс может быть представлен как $(Fe_3Si)_{1-x} + Fe_x = Fe_{3-2x}Si_{1-x}$.

4.6 Исследование процессов фазообразования в наноструктурных плёнках $(Fe/Si)_3$ методом конверсионной мессбауэровской электронной спектроскопии

Несмотря на проделанную большую работу по исследованию процессов фазообразования в наноструктурных плёнках *Fe/Si*, остаются определённые противоречия в данном вопросе, например, последовательность образования фаз до сих пор неясна. Ранее были сделаны предположения, что на интерфейсе *Fe*-на-*Si* могут формироваться различные фазы силицида, такие как *FeSi* [33, 39, 304], *c-Fe_{1-x}Si* [22, 258, 259], *FeSi₂* [32–34] и *Fe₃Si* [35, 37, 305]. В противоположность этому, на интерфейсе *Si*-на-*Fe* некоторые авторы описывают только парамагнитные *c-Fe_{1-x}Si* ($0 \leq x \leq 0.5$) [22, 34, 35, 259, 306], в то время как другие утверждают, что здесь присутствует также ферромагнитный твёрдый раствор *Fe(Si)*, богатый железом [32, 258, 307]. Эти противоречия могут быть вызваны различиями в использованных образцах. В частности, подложкой, количеством и толщиной слоёв *Si* и *Fe*. Остаётся также неясным, относятся ли некоторые полученные результаты к отдельно взятым интерфейсам *Si/Fe*, или они должны быть отнесены к интерфейсам в частных системах $(Fe/Si)_n$.

В данном разделе приведены результаты исследований состава на интерфейсах *Fe-Si*, полученных с помощью изотопно-селективной техники мёссбауэровской спектроскопии конверсионных электронов [107, 253, 308]. С этой целью мы изготовили ряд образцов, состоящих из трёх пар (*Si/Fe*), осаждённых на *SiO₂* подложке и содержащих слои ^{57}Fe , которые помещены в различные области слоёв *Fe*, имеющих достаточную толщину для того, чтобы оба интерфейса *Si/Fe* можно было наблюдать отдельно.

Все изученные образцы были получены путём термического испарения в установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [43] в сверхвысоком вакууме. Подложки $Si(100)$ были химически подготовлены по методу Ишизака-Шираки [82]. Базовое давление было ниже, чем 1.0×10^{-7} Па. Элементы испарялись из тиглей нитрида бора. Скорость роста была 0.4 нм/мин для ^{57}Fe , 2.5 нм/мин для ^{56}Fe и 1.7 нм/мин для Si , которая была проверена *in situ* с помощью быстродействующей лазерной эллипсометрии. Окончательная толщина была измерена *ex situ* методом рентгеновской флуоресценции. Все слои Fe и Si осаждались при комнатной температуре. После изготовления все исследуемые образцы экспонировались на воздухе.

Изучение интерфейсов Fe/Si с помощью CEMS было ранее предпринято Стрейкерсом (Strijkers) и др. [22], Гуптой (Gupta) и др. [32] и Бадиа-Романо (Badía-Romano) и др. [107, 307]. Селективность метода к ^{57}Fe может быть очень эффективным инструментом для исследования конкретных областей в многослойной структуре путём осаждения тонких слоёв ^{57}Fe в слой ^{56}Fe (использование ^{56}Fe гарантирует, что сигнал CEMS исходит только от слоя ^{57}Fe). Тем более, что из других экспериментов удалось сделать выводы о наличии асимметрии между интерфейсами Si -на- Fe и Fe -на- Si [39]. Тем не менее, перед тем как представить новые CEMS спектры и провести их анализ, уместно сделать несколько замечаний относительно использования метода с тонким зондирующим слоем ^{57}Fe :

1. Ранее было показано, что интерфейс Fe/Si содержит парамагнитный силицид, состоящий из эпитаксиально стабилизированной парамагнитной фазы $c\text{-}Fe_{1-x}Si$ с толщиной около 0.4–0.5 нм [22, 259, 306]. Кроме того, наблюдалась ферромагнитная фаза $Fe_{1-x}Si_x$ с расчётной концентрацией атомов Si в диапазоне 15 – 18 % [22, 307]. Тем не менее, так как во всех мультислоях, изученных CEMS, слои Fe имели толщину от 3.1 до 4 нм, остаётся неясным, присуща ли фаза $Fe_{1-x}Si_x$ с предложенной концентрацией одному интерфейсу Fe/Si или это средняя концентрация, получаемая за счёт интердиффузии атомов в слоистой системе

($Si/Fe/Si$). С одной стороны, ни один секстет со значениями сверхтонкого поля α - Fe не был обнаружен в центре слоёв Fe , что могло бы однозначно говорить о разделении двух интерфейсов Si/Fe . С другой стороны, благодаря измерениям рентгеновской рефлектометрии [39, 40] на двухслойных и многослойных структурах была определена общая толщина интерфейса Si -на- Fe плюс Fe -на- Si , значение составило около 2 нм. Следовательно, слои ^{57}Fe (0.6 нм [22] или 2 нм [32]) не могут дать информацию о составе одного интерфейса Si/Fe до тех пор, пока он находится в ферромагнитной фазе, но дают информацию о границах раздела Si/Fe при изготовлении многослойных структур. Для различения интерфейсов Si -на- Fe и Fe -на- Si толщина слоя Fe должна быть достаточно большой, чтобы содержать однозначную α - Fe область в центре, разделяющую оба интерфейса.

2. Нанесение слоя ^{57}Fe вносит дополнительный этап в процесс изготовления. Когда он наносится непосредственно на слой Si , то вступает с ним в реакцию и в результате образуются силициды. Если же он осаждается на слой ^{56}Fe перед нанесением последующего слоя Si , может иметь место перемешивание атомов Fe двух типов, тогда интерфейс $^{57}Fe/^{56}Fe$ формируется с ненулевой шероховатостью и, следовательно, слой ^{57}Fe с «технологической» толщиной 0.6 нм может характеризовать большую область, чем ожидалось.

3. Отличительные особенности измерительной техники CEMS могут затруднить анализ интерфейсов Si/Fe в многослойной системе. Когда используются повторяющиеся слои Si и Fe для улучшения сигнала CEMS, следует принять во внимание, что электроны, выходящие из слоёв, находящихся на различной глубине, подвержены процессам электронного поглощения, зависящего от глубины. Это не является проблемой до тех пор, пока вклад от каждого слоя ^{57}Fe одинаков, но может очень усложнить количественный анализ, если состав слоя силицида отличается в любом из слоёв Fe .

Настоящие измерения CEMS проводились на отдельно выращенных образцах с тестовыми слоями ^{57}Fe номиналом 0.6 нм снизу, сверху и в середине

слоёв ^{56}Fe . Для того чтобы усилить CEMS сигнал, образцы были мультислойными и состояли из тройного повторения бислоя (Si/Fe), где тестовый слой ^{57}Fe осаждался в каждом слое Fe . Образцы были выращены на подложке $\text{Si}(100)$, покрытой буферным слоем SiO_2 , с общей толщиной слоя Fe 10 нм, включающего 0.6 нм тестового слоя ^{57}Fe , и прослойки Si толщиной 6 нм. Образец $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2/[^{56}\text{Fe}(9.4 \text{ нм})/^{57}\text{Fe}(0.6 \text{ нм})/\text{Si}(6 \text{ нм})]\times 3$, обозначенный нами как $S-u$, предназначался для исследования интерфейса Si -на- Fe , в то время как образец $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2/[^{57}\text{Fe}(0.6 \text{ нм})/^{56}\text{Fe}(9.4 \text{ нм})/\text{Si}(6 \text{ нм})]\times 3$ был обозначен как $S-b$ и предназначался для изучения интерфейса Fe -на- Si (рисунок 4.41, вставка). Для того чтобы гарантировать, что три интерфейса Fe -на- Si одинаковы, был изготовлен дополнительный образец, S^*-b , где сначала был осаждён слой Si на буферный слой SiO_2 , на который уже затем наносился слой ^{57}Fe . И, наконец, в качестве эталона раздельного образования силицидов на двух соседних слоях Si использовали образец $S-m$, где слой ^{57}Fe был помещен в середину слоёв ^{56}Fe .

Спектры CEMS были получены при комнатной температуре с использованием спектрометра с постоянным ускорением с симметричной формой волны и источником ^{57}Co (25 мКи). Был использован детектор Rikon-5 со смесью 96 % He -4 % N_2 . Спектры обрабатывались с помощью программы NORMOS [119].

Спектры четырёх полученных образцов представлены на рисунке 4.41. Контрольный образец, $S-m$ с тестовым слоем ^{57}Fe , помещенным в середину слоя ^{56}Fe , демонстрирует только один $\alpha\text{-Fe}$ секстет сверхтонкой структуры с отношением интенсивностей 3:4:1:1:4:3 (таблица 4.6), т.е. с намагниченностью параллельной плоскости слоя. Никаких силицидов в центре слоя Fe 10 нм не наблюдается, т.е. глубина диффузии меньше, чем ≈ 4.7 нм.

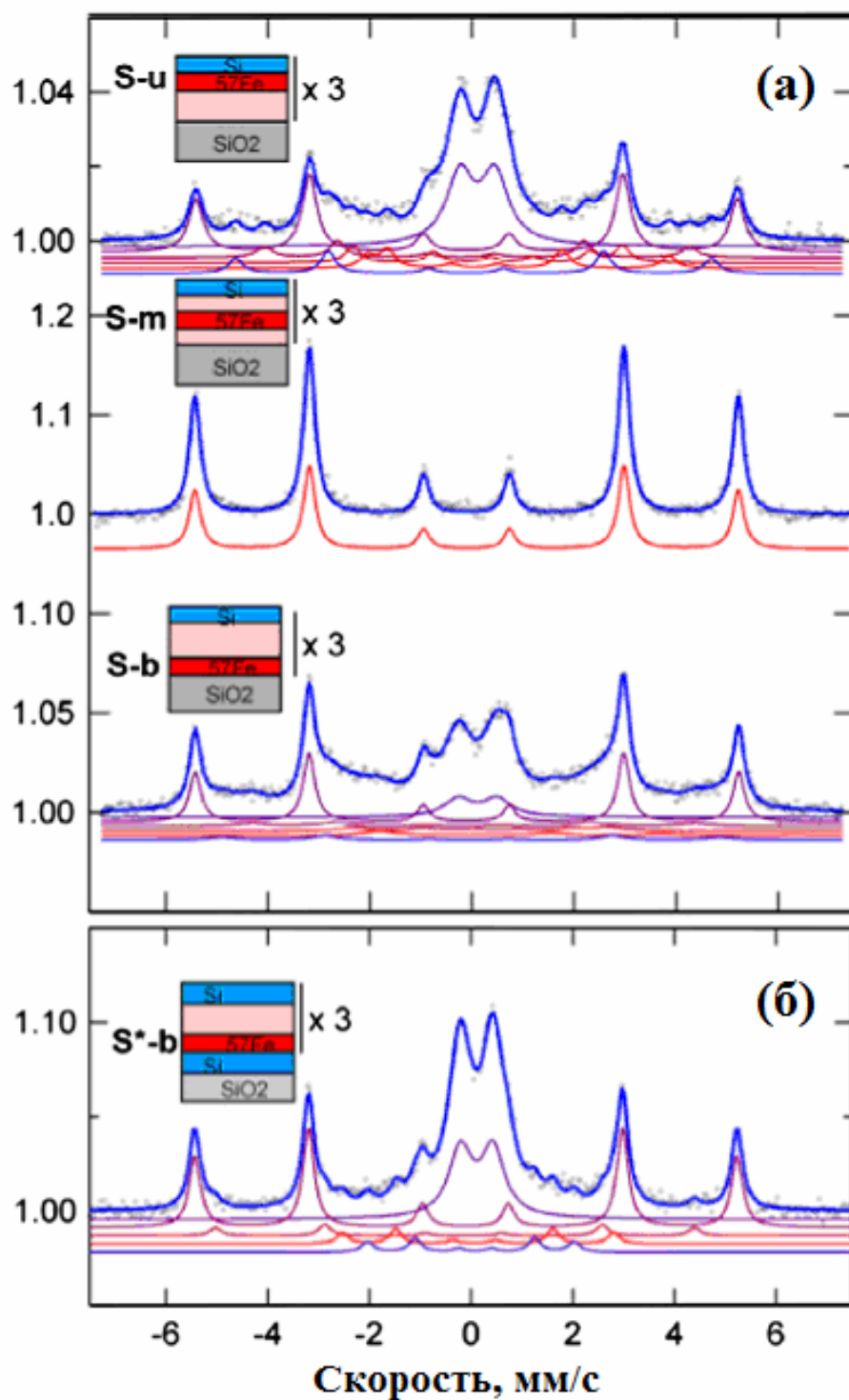


Рисунок 4.41 – а) CEMS спектры от образцов $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2/[\text{Fe}(10 \text{ нм})/\text{Si}(6 \text{ нм})]_3$ с 0.6 нм тестовым слоем ^{57}Fe , осаждённого в различных позициях в многослойной структуре; б) CEMS спектр образца S*-b

Таблица 4.6 – Подгоночные параметры спектров CEMS осажденных образцов. I соответствует относительной интенсивности каждого компонента по отношению к общей площади спектра, I_s указывает на относительную интенсивность по отношению к сумме площадей секстета. Изомерные сдвиги приведены по отношению к $\alpha\text{-Fe}$

	$S\text{-}u$			
	OS (мм/с)	δ (мм/с)	I	
Дублет	0.68(1)	0.22(1)	0.49(1)	
	B_{hf} (Т)	δ (мм/с)	I	I_s
Секстет #1	32.90(3)	0.004(4)	0.30(1)	0.59(2)
Секстет #2	28.9(1)	0.07(1)	0.009(6)	0.02(1)
Секстет #3	25.8(2)	0.05(2)	0.065(6)	0.13(1)
Секстет #4	18.3(2)	0.59(2)	0.071(5)	0.14(1)
Секстет #5	16.4(2)	0.65(2)	0.068(7)	0.13(1)
	$S\text{-}m$			
	B_{hf} (Т)	δ (мм/с)	I	I_s
Секстет	33.02(1) $S\text{-}b$	0.008(1)	1	1
	$S\text{-}b$			
	OS (мм/с)	δ (мм/с)	I	
Дублет	0.76(1)	0.23(1)	0.24(1)	
	B_{hf} (Т)	δ (мм/с)	I	I_s
Секстет #1	33.02(2)	0.008(2)	0.32(1)	0.42(3)
Секстет #2	30.2(3)	0.08(2)	0.13(2)	0.17(2)
Секстет #3	26.9(3)	0.04(2)	0.13(2)	0.17(2)
Секстет #4	17.5(3)	0.51(3)	0.09(1)	0.12(1)
Секстет #5	15.4(5)	0.44(4)	0.10(1)	0.13(2)
	$S^*\text{-}b$			
	OS (мм/с)	δ (мм/с)	I	
Дублет	0.65(1)	0.22(3)	0.51(1)	
	B_{hf} (Т)	δ (мм/с)	I	I_s
Секстет #1	33.06(1)	0.007(2)	0.34(1)	0.70(2)
Секстет #2	28.3(1)	0.01(2)	0.034(4)	0.07(1)
Секстет #3	21.0(2)	0.34(2)	0.028(4)	0.06(1)
Секстет #4	17.5(1)	0.68(2)	0.044(4)	0.09(1)
Секстет #5	16.1(1)	0.07(2)	0.042(4)	0.09(1)

Для получения дополнительной информации о контрольном образце *S-m* он был дополнительно отожжён при температурах 600 К и 800 К следующими способами:

- образец помещался в трубку из двуокиси кремния, заполненную *Ar*. Затем происходило нагревание до 600 К. Повышение температуры происходило при постоянной скорости 6 К/мин. Затем образец выдерживался ½ часа при температуре 600 К и охлаждался (в воде комнатной температуры) до температуры около 500 К;

- герметичный отжиг в потоке аргона до 800 К. Температура повышалась с постоянной скоростью 6 К/мин. Затем образец выдерживали ½ часа при температуре 800 К, затем охлаждали до комнатной температуры.

Спектры CEMS для изготовленного образца *S-m* в сравнении с отожжёнными при 600 К и при 800 К представлены на рисунке 4.42 (а и б соответственно). На CEMS спектре от образца, отожжённого при 600 К (рисунок 4.42, б), наблюдается появление дублета, который показывает, что диффундирующий *Si* попадает в центр слоя *Fe*, образуя парамагнитные *Fe* силициды. Во-первых, обращает на себя внимание ожидаемо большое количество α -*Fe* для образца *S-m*, поскольку слой ^{57}Fe является самым дальним от слоёв *Si*. Около 50 % центрального слоя *Fe* составляет α -*Fe*. Во-вторых, дублет показывает очень широкие пики, а квадрупольное расщепление составляет около 0.9 мм/с. Такие большие значения *QS* являются редкими в силицидах *Fe*. Только [259] даёт близкие значения: *QS* = 0.80(10) мм/сек, δ = +0.35(5), а Γ = 0.50(10) мм/с, и дублет связывается с интерфейсом *Fe*. Хотя полученные параметры и аналогичны нашим в пределах ошибки, предыдущее наблюдение не согласуется с образцом *S-m*, где дублет соответствует центру слоя *Fe*. Скорее всего, наш дублет – это результат наложения нескольких дублетов. В-третьих, распределение секстетов в образце показывает максимумы при ≈ 30 Т и ≈ 20 Т. Твёрдый раствор *Fe(Si)* со структурой α -*Fe* (*Im-3m*) существует примерно до 10 % (ат.) *Si* [309]. Дальнейшее увеличение концентрации *Si* переводит систему в структуру типа *Fe₃Al* (*Fm-3m*).

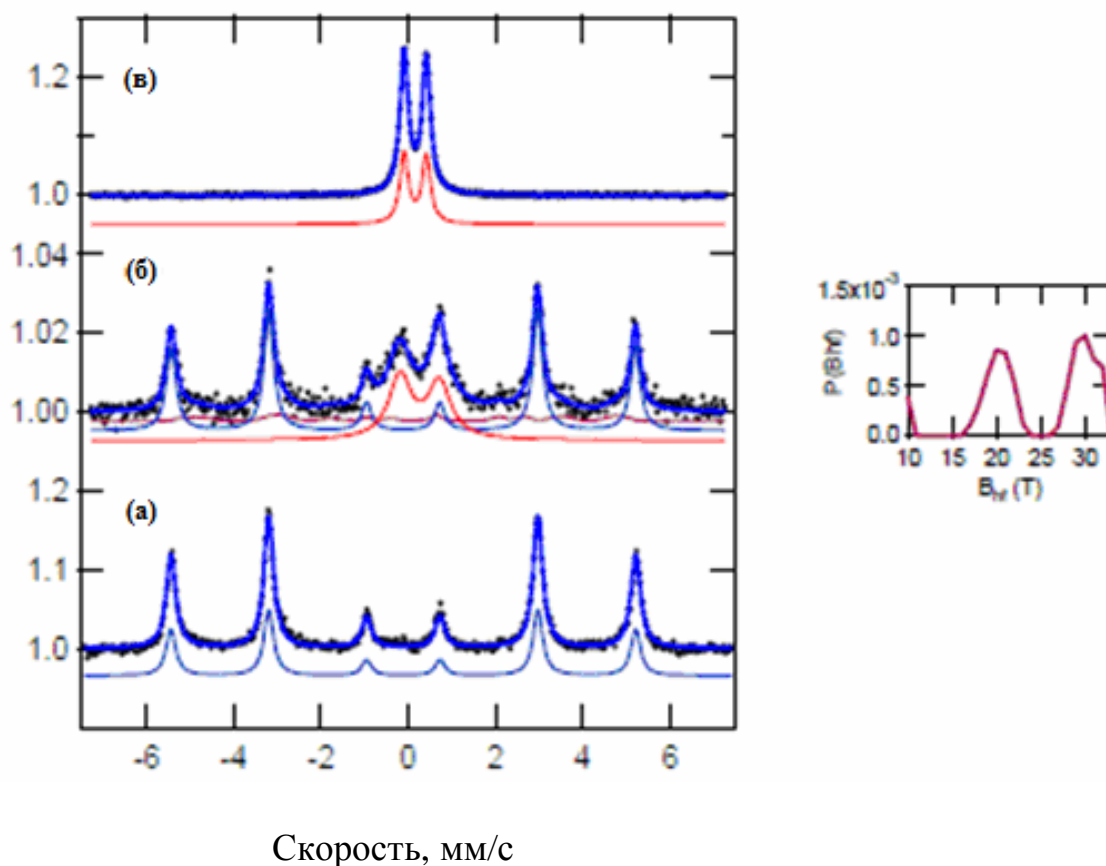


Рисунок 4.42 – Спектры CEMS для изготовленного образца *S-m* (а) в сравнении с отождѣнными при 600 К (б) и при 800 К (в). Также справа от спектра (б) приведено используемое распределение сверхтонкого поля секстетов

В таблице 4.7 представлены подгоночные параметры для образца *S-m*, отождѣнного при 600 К (а) и при 800 К (б).

Простейшая подгонка спектра образца *S-m*, отождѣнного при 800 К, показывает чистый дублет с узкими пиками. Параметры дублета соответствуют *e-FeSi* [310] ($QS = 0.51(2)$ мм/с, $\delta = 0.26(2)$ мм/с).

Таким образом, анализ CEMS спектров образца *S-m* позволяет сделать вывод о том, что в приготовленных образцах при комнатной температуре подложки взаимодиффузия не приводит к попаданию атомов кремния в центр слоѐв *Fe*: наблюдается только α -*Fe*. Отжиг при 600 К приводит к диффузии атомов *Si*, которые достигают центра слоѐв *Fe*. Отжиг при 800 К приводит к более активной диффузии *Si* к центру слоя *Fe* с образованием равновесной фазы ϵ -*FeSi*.

Таблица 4.7 – Подгоночные параметры для образца *S-m*, отожжённого при 600 К и при 800 К

		(a) 600 [K]	(б) 800 [K]
Дублет	Rel. <i>I.</i>	34.2	100
	δ [мм/с]	0.38(1)	0.279(1)
	<i>QS</i> [мм/с]	0.90(2)	0.506(1)
	Γ [мм/с]	0.63(3)	0.229(1)
Секстет	Rel. <i>I.</i>	56.9	0.91(1)
	δ [мм/с]	0	-
	2ε [мм/с]	0	-
	B_{hf} [Т]	32.99(3)	-
	Γ [мм/с]	0.266(8)	-
Распределение сверхтонкого поля	Rel. <i>I.</i>	8.9	-
	Max. 1 [Т]	30	
	Max. 2 [Т]	20	

Форма спектра CEMS от образца *S-b* явно отличается от спектров от образцов *S-u* и *S*-b* (рисунок 4.41). Основное отличие заключается в интенсивности его дублета, которая составляет около половины от интенсивности дублета, представленного на спектрах от *S-u* и *S*-b*. Качественные и количественные различия между спектрами от образцов *S-b* и *S*-b* в основном определяются морфологией образцов. Действительно, *S-b* имеет только два реальных интерфейса *Fe*-на-*Si*, тогда как в третьем слое железа, прослойка изотопа ^{57}Fe осаждена на буферный слой *SiO*₂. Это ещё раз доказывает необходимость образца *S*-b*, который имеет три идентичных интерфейса *Fe*-на-*Si*.

Анализ CEMS спектров, полученных от образцов *S-u* и *S*-b* и состоящих из трёх предположительно идентичных интерфейсов соответственно, должен привести к характеристике интерфейсов *Si*-на-*Fe* и *Fe*-на-*Si*. В обоих спектрах наблюдаются центральная парамагнитная часть сигнала и распределение интенсивностей между пиками, связанными с секстетом типа α -*Fe* и парамагнитным вкладом (см. рисунок 4.41). Спектры были аппроксимированы двумя способами: (i) подбирались дублет и распределение секстетов с

увеличением сверхтонких полей от 15 до 34 Т при постоянном шаге и линейно возрастающем изомерном сдвиге, как и в работах [4, 22, 32, 307], и (ii) подбирались дуплет и уменьшенное количество полностью регулируемых секстетов для учёта оставшейся интенсивности. Метод (ii) предназначался для анализа различных типов среды в окружении *Fe* и с его помощью была сделана попытка получить соответствующую информацию о магнитных силицидах в интерфейсах. Для учёта полного распределения интенсивностей в спектрах понадобилось ввести в модельную структуру до пяти секстетов (таблица 4.6).

Подобранные дублеты составляют 50 % от общей интенсивности в обоих спектрах (*S-u* и *S*-b*) и показывают также одинаковые значения квадрупольного расщепления $QS \cong 0.67$ мм/с и изомерного сдвига $\delta = 0.22$ мм/с в пределах экспериментальной ошибки (таблица 4.6). Таким образом, можно прийти к заключению, что формирование парамагнитной фазы происходит симметрично на интерфейсах *Si*-на-*Fe* и *Fe*-на-*Si*. Такой дублет характеризует парамагнитную фазу *c-Fe_{1-x}Si* [22, 41, 259, 306]. Данная интерпретация опирается не только на определённое значение *QS*. На самом деле, стехиометрический *c-FeSi* с идеальной структурой *CsCl* не должен иметь квадрупольного расщепления, так как он имеет кубическую структуру. Тем не менее, в мультислоях *Si/Fe* были зарегистрированы значения *QS* от 0.43 мм/с до 0.68 мм/с [22, 32, 258] и даже в единственном интерфейсе *Fe/Si* в структуре плёнки железа, осаждённой на реконструированную поверхность *Si(111)(7×7)* было получено значение 0.8 мм/с [259]. Поскольку *QS* расщепление вызывается нестехиометрической фазой *c-Fe_{1-x}Si* или напряжением интерфейса, которые формируют локальные некубические фазы, его величина может в значительной степени зависеть от подложки и от способа осаждения. При использовании параметра ячейки *c-FeSi* $a = 0.55$ нм [256], 50 % от номинальной толщины нанесённого ^{57}Fe приведет к расчётной толщине 0.50(2) нм слоя *c-Fe_{1-x}Si*, что согласуется со значениями, которые можно оценить из работ [41, 307, 311, 312].

Анализ методом распределенных секстетов от различного окружения атомов Fe должен учитывать поверхностные эффекты, так как слой ^{57}Fe является очень тонким, и поэтому значительная часть этих атомов имеет различное локальное окружение и в значительной степени находится под влиянием различных соседних фаз. Хотя прямой анализ, с позиции существования однородной фазы, как в объёмных силицидах, не представляется возможным, из спектров образцов $S-u$ и S^*-b можно извлечь важную информацию:

(i) Поскольку предполагается, что для любой среды Fe безотдачное поглощение будет одинаковым, то интенсивности секстетов пропорциональны вероятному состоянию среды Fe , в то время как значения сверхтонких полей определяются количеством ближайших соседей Fe ($n.n.$). В объёмных силицидах с $B_{hf} = 33$ Т секстет с высокой интенсивностью свидетельствует о низкой концентрации Si в сплаве $Fe_{1-x}Si_x$ ($x < 0.1$), где окружение атомов Fe с восемью ближайшими соседями в виде атомов железа имеет самую высокую вероятность, в то время как секстет с $B_{hf} < 19$ Т появляется только при концентрациях выше, чем $x = 0.25$ [309, 313], где становится значительно вероятным окружение с тремя ближайшими атомами Fe . Наличие секстетов обоих типов в данном спектре показывает потенциальное противоречие, которое реализуется, если результаты от окружения в объёмных образцах используются для такого тонкого слоя ^{57}Fe . На самом деле, так как 50 % из 0.6 нм слоя ^{57}Fe находится в парамагнитном силициде, только около 0.3 нм (или < 3 ML) от номинального осаждённого тестового слоя может участвовать в формировании других силицидов в интерфейсе Fe/Si , находясь при этом под сильным влиянием близкой фазы парамагнитного силицида. В данном случае секстеты с самыми низкими значениями сверхтонкого поля (секстет # 5 $S-u$ и S^*-b в таблице 4.6) могут быть отнесены к атомам Fe , близким к слою $c-FeSi$, где наиболее вероятно окружение с небольшим числом атомов Fe .

(ii) Распределение интенсивностей среди секстетов различно в каждом из спектров, что указывает на существование симметрии в интерфейсах Fe/Si , и это

различие находится в ферромагнитных силицидах, а не в парамагнитной фазе. В спектрах доминирует секстет с $B_{hf} \approx 33$ Т, который должен соответствовать атомам Fe с наибольшим числом ближайших соседей Fe , либо в силициде с очень низкой концентрацией Si , либо в $\alpha-Fe$. Так как в верхнем и в нижнем слое ^{57}Fe имеет одинаковую номинальную толщину, а вклад в спектры от фазы парамагнитного силицида также одинаков, высока вероятность того, что секстет с $B_{hf} \approx 33$ Т в интерфейсе Fe -на- Si указывает на то, что слой оставшегося ферромагнитного сплава $Fe_{1-x}Si_x$ является более тонким, чем на интерфейсе Si -на- Fe , как это было предложено в работе [39].

При интерпретации отдельных секстетов по специфическому окружению Fe в очень тонких слоях следует учитывать влияние второго и третьего ближайших соседей на значение величины сверхтонкого поля, так как некоторые из таких соседей могут отсутствовать на границах раздела, и атомы Fe в этих позициях могут представлять собой важную часть общего вклада в CEMS спектры из-за большого отношения поверхности к объёму. На самом деле, в объёмных магнитных силицидах второй и третий ближайшие соседи способствуют снижению B_{hf} на целых ≈ 0.73 Т на один атом Si [314, 315]. Таким образом, подогнанные значения B_{hf} в данных спектрах могут быть ниже, чем в объёмном силициде с тем же окружением первых ближайших соседей, в частности, для атомов Fe , близких к парамагнитной фазе $c-Fe_{1-x}Si$. Кроме того, распределение секстетов в спектре образца $S-u$, который включает в себя секстет с низкой интенсивностью # 2 (таблица 4.6), согласуется с окружением, похожим на то, которое образуется в объёмном силициде $Fe_{1-x}Si_x$ с x в диапазоне 0.18 – 0.20 [309]. Напротив, спектр образца S^*-b , где секстет # 2 вносит свой вклад в основной спектр также как и в других образцах, требовал бы для описания окружение первых ближайших соседей, аналогичное такому, как в силицидах ($Fe_{1-x}Si_x$) с $x \leq 18$.

Итак, метод спектрального анализа, используемый в данной работе, приводит к другим выводам, нежели применявшиеся другими авторами методы

анализа распределения секстетов. Последний метод может переоценить вклад секстета в основной спектр в ущерб парамагнитному дублету, поскольку разделение между обоими спектральными компонентами будет зависеть от нижнего предела в диапазоне сверхтонкого поля и фактического состава магнитных фаз силицида на каждой из границ раздела. На самом деле, подгонка настоящих спектров распределением секстетов со сверхтонким полем в диапазоне от 15 до 34 Т приводит к площади дуплета 46.5 % и 30.5 % для интерфейсов *Si*-на-*Fe* и *Fe*-на-*Si* соответственно, т.е. к более низким значениям, чем при методе индивидуального секстета. Более того, в таком случае возникает асимметрия интерфейсов, поэтому возникает необходимость проведения сравнения с дублетами, найденными в предыдущих работах по мультислоям и проанализированными с помощью метода распределения секстетов. В образцах с толщиной слоя *Fe* 4 нм и распределением секстетов с нижним пределом 10 Т [32], были найдены соответствующие дублетные участки, которые составили 18 % и 26 % от осаждённого слоя ^{57}Fe , в то время как в образцах с толщиной слоя *Fe* 3.1 нм [22] эти области были 29 % и 15 % в противоположность работе [32] и имели значительно бóльшую часть дуплета на один нанометр осаждённого ^{57}Fe . Кроме того, на подобных мультислоях с толщиной слоёв *Fe* в 2.6 нм с последовательно осаждённым слоем ^{57}Fe анализ CEMS спектров используя метод индивидуальных секстетов привёл к результату, когда дублет занимает 16 % от общей площади в обоих интерфейсах [307], т.е. симметричный по отношению к парамагнитному подслою, но равный величине, полученной в предыдущих работах [22, 32], где был использован метод распределённых секстетов. Таким образом, можно отметить, что (а) асимметрия в парамагнитной фазе появляется в работах [22] и [32] в результате анализа с помощью метода распределённых секстетов и (б) при толщине *Fe* ниже 4 нм не существует чёткого разделения двух интерфейсов *Fe/Si*.

Таким образом, с помощью CEMS было выявлено, что в обоих типах интерфейсов (*Fe*-на-*Si* и *Si*-на-*Fe*) в специально приготовленных многослойных образцах (*Fe/Si*)₃ образуются стабильные фазы. Этот мощный метод позволил нам

выявить и количественно различить фазовый состав силицидов в каждом интерфейсе. В отличие от данных CEMS исследований других авторов [22, 32], настоящие результаты свидетельствуют о том, что субслоем парамагнитного силицида в интерфейсах Si/Fe одинаков в обоих интерфейсах Si -на- Fe и Fe -на- Si , в то время как асимметрия проявляется в составе субслоя магнитного силицида. Основная экспериментальная разница по отношению к предыдущим работам заключается в том, что толщина слоя Fe и Si , в настоящих образцах была больше. Это позволяет нам утверждать, что каждый изученный образец содержал информацию об одном интерфейсе Si/Fe .

С учетом профиля составов интерфейсов по глубине вырисовывается следующая картина происходящих реакций во время процесса осаждения. Когда Si осаждается на Fe , формируется $Fe_{1-x}Si_x$ с x в диапазоне 0.18–0.20 и впоследствии появляется парамагнитный $c-Fe_{1-x}Si$. Однако при осаждении Fe на Si , сначала формируется парамагнитная фаза $c-Fe_{1-x}Si$, а за тем образуется более тонкий, по сравнению с интерфейсом Si -на- Fe , слой ферромагнитного $Fe_{1-x}Si_x$ с $x \leq 0.18$.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СИЛИЦИДОВ Fe_3Si И Fe_5Si_3

В магнитных металлах, таких как железо или пермаллой, степень спиновой поляризации электронов составляет около 40-45 %, и уже продемонстрирована возможность создания высокой степени спиновой поляризации электронов в кремнии путём их инжектирования из ферромагнитного металлического электрода, причём нижний порог поляризации спинов составляет 30 % [316]. Однако из-за неконтролируемого образования различных силицидов на интерфейсе таких структур [39, 43] происходит резкое снижение возможности спинового переноса.

Решением данной проблемы может быть создание высококачественного ферромагнитного силицида Fe_3Si , который, согласно расчётам, является ферромагнитным полуметаллом, имеет спиновую поляризацию на уровне 43 % и достаточно высокую температуру Кюри 847 К [317]. Наибольший интерес представляет формирование полностью эпитаксиальной структуры на основе кремния. Это обусловлено, с одной стороны, близостью межплоскостных расстояний (111) кремния и силицида железа для эпитаксиального роста ($d_{Si} = 0.3138$ нм (PDF 4+ card # 00-005-0565), $d_{Fe_3Si} = 0.3271$ нм (PDF 4+ card #04-015-3939), $Si[111] \parallel Fe_3Si[111]$ [318]), с другой стороны, в монокристаллических туннельных слоях ожидается бóльшая длина свободного пробега электронов, чем в поликристаллических структурах. В свою очередь силицид Fe_5Si_3 , имплантированный в кремний, демонстрирует эффект гигантского магнитосопротивления 2400 % [319], но в объёмном состоянии при комнатной температуре термодинамически неустойчив [320].

В данной главе приведены результаты работы по определению технологических условий формирования ферромагнитных силицидов Fe_3Si и Fe_5Si_3 [321]: исследованию их структурных, магнитных, оптических и магнитооптических характеристик.

5.1 Исследование структурных и магнитных характеристик магнитного силицида Fe_3Si

Структура Fe_3Si была получена методом термического испарения в сверхвысоком вакууме на допированной бором атомарно чистой подложке $Si(111)$ (удельное сопротивление – 5–10 Ом·см) на модернизированной установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [70]. Базовый вакуум в технологической камере составлял 1.3×10^{-8} Па. Перед синтезом подложка подвергалась химической обработке с последующим термическим отжигом в сверхвысоком вакууме. Химическая обработка, основанная на методике, которую предложили А. Ишизака и Ю. Ширази [82], состояла из трёх этапов: процесс обезжиривания, удаление естественного слоя оксида с подложки Si и формирование пассивационной плёнки из оксида (SiO_2) толщиной ~ 1.5 нм на поверхности Si . После химической обработки подложка загружалась в сверхвысокий вакуум, где подвергалась термическому отжигу.

В процессе термического отжига пластина $Si(111)$ постепенно нагревалась в течении 3 часов до 920 К со скоростью 4 градуса в минуту и выдерживалась при этой температуре 15 минут, причём давление в камере не поднималось выше 5.6×10^{-7} Па. Далее осуществлялся резкий нагрев подложки до 1070 К, с 30-секундной выдержкой, затем температура снижалась снова до 920 К. Данные «импульсы» производились до тех пор, пока на дифракционной картине отражённых быстрых электронов (ДОБЭ) не появлялись дополнительные рефлексы от реконструированной поверхности $Si(111)7 \times 7$, что свидетельствовало о получении атомарно чистой поверхности кремния. После получения такой поверхности температура подложки снижалась до 420 К и выдерживалась перед напылением 60 минут.

Одновременное напыление железа и кремния осуществлялось методом термического испарения из двух эффузионных ячеек Кнудсена, изготовленных из высокотемпературного нитрида бора. Скорости осаждения отдельных материалов

были откалиброваны методом лазерной эллипсометрии, обеспечивая стехиометрическое для Fe_3Si соотношение скоростей $Si:Fe \approx 0.57$. Процесс формирования структуры контролировался *in situ* методами лазерной эллипсометрии [165] и дифракции отраженных быстрых электронов.

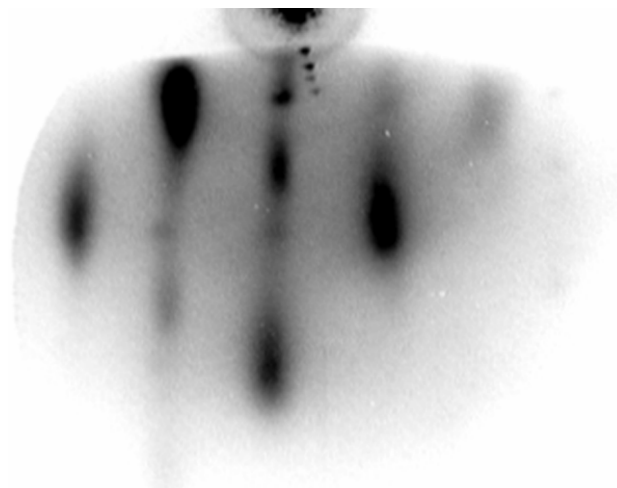


Рисунок 5.1 – Картина ДОБЭ от поверхности после осаждения структуры $Fe_3Si/Si(111)$

На представленной картине ДОБЭ (см. рисунок 5.1) от поверхности после осаждения структуры $Fe_3Si/Si(111)$ присутствуют рефлексы в виде пятен, которые вытянуты в вертикальном направлении, что свидетельствует о наличии на поверхности структуры, состоящей из монокристаллических эпитаксиально сформированных островков, высота которых меньше, чем размер основания. Из предварительного анализа картины ДОБЭ были получены значения межплоскостных расстояний $d_1 = 0.192(10)$ нм и $d_2 = 0.143(10)$ нм, которые близки к значениям межплоскостных расстояний для объёмной фазы Fe_3Si [318] $d_{(220)} = 0.20028$ нм и $d_{(400)} = 0.14162$ нм.

Анализ данных одноволновой эллипсометрии для синтезированной плёнки $Fe_3Si/Si(111)$ (рисунок 5.2) проводился методом, описанным в работе [322]. При этом использовалась оптическая модель однородной изотропной плёнки на полубесконечной изотропной подложке. Полученное значение толщины

формируемой плёнки хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии и равно 27 нм.

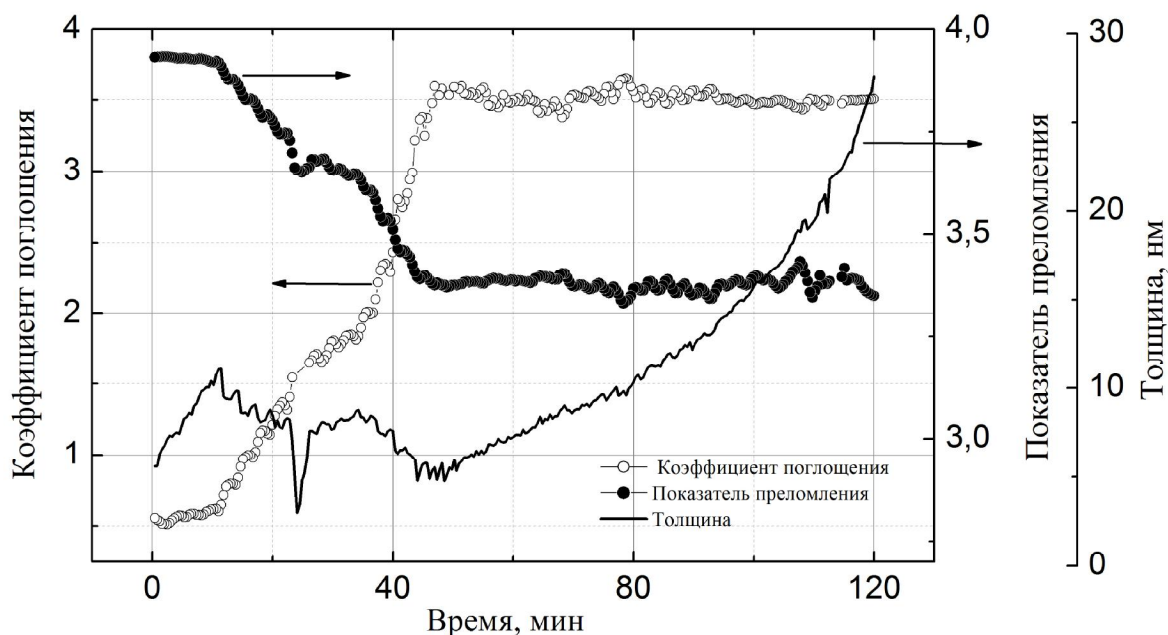


Рисунок 5.2 – Зависимость показателей преломления, поглощения и толщины плёнки $Fe_3Si/Si(111)$ от времени осаждения материалов

Из рисунка 5.2 видно, что изменение параметра толщины на начальных стадиях роста структуры носит нефизический характер, а вычисленные показатели преломления n и поглощения k резко изменяются от значений близких оптическим параметрам кремния $n = 3.93$ и $k = 0.54$ до характерных для проводящих материалов $n = 3.43$ и $k = 3.54$, что мы связываем с началом формирования плёнки не по эпитаксиально-послойному, а по эпитаксиально-островковому механизму. После 45 мин роста плёнки значение толщины начинает монотонно увеличиваться, а n и k достигают величин, неизменных в процессе дальнейшего роста. Таким образом, после достижения значения эффективной толщины, равной 5 нм, плёнка силицида Fe_3Si формируется сплошным слоем. Полученное при температуре 420 К значение действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости с помощью метода лазерной эллипсометрии ($\lambda = 632.8$ нм) составило $\varepsilon' = -0.97$ и $\varepsilon'' = 24.07$.

Определение *ex situ* структурного совершенства и фазового состава образцов осуществлялось методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-2100 [290] и рентгеноструктурного анализа на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, Ni фильтр) с линейным детектором VANTEC.

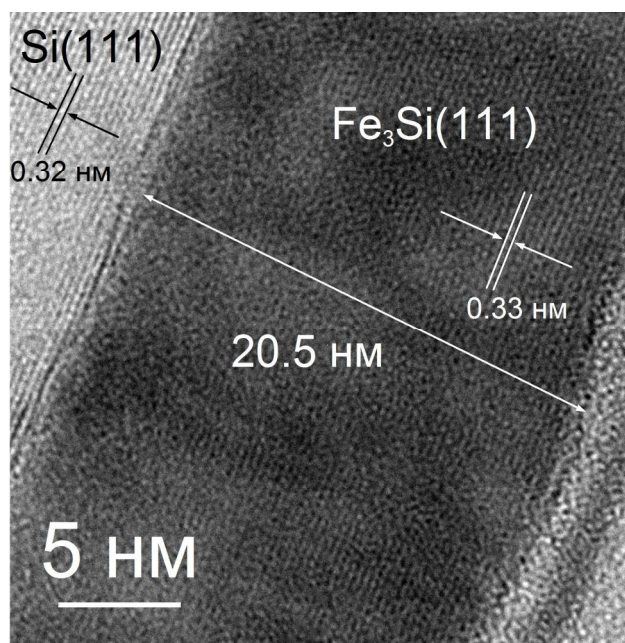


Рисунок 5.3 – Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (поперечное сечение) структуры $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}(111)$

На рисунке 5.3 представлено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}(111)$, полученное на просвечивающем электронном микроскопе с высоким разрешением. Анализ изображения подтверждает эпитаксиальную структуру плёнки Fe_3Si с ориентацией $\text{Si}[111] \parallel \text{Fe}_3\text{Si}[111]$. На рисунке 5.3 показаны атомные плоскости $\text{Si}(111)$ и $\text{Fe}_3\text{Si}(111)$. Определённое межплоскостное расстояние на подложке Si составило 0.32 нм, что близко к $\text{Si}(111) = 0.314$ нм (PDF 4+ card # 00-005-0565). Межплоскостное расстояние системы Si-Fe составило 0.33 нм, что близко к $\text{Fe}_3\text{Si}(111) = 0.327$ нм (PDF 4+ card # 04-015-3939) [318].

Эти результаты подтверждаются данными, полученными рентгеноструктурным анализом (РСА), которые показали, что исследуемая структура обладает кубической $Fm-3m$ симметрией с размером элементарной ячейки 0.564(3) нм, близким к значению для объёмного кристалла Fe_3Si , которое составляет 0.567 нм (PDF 4+ card # 04-015-3939) [318].

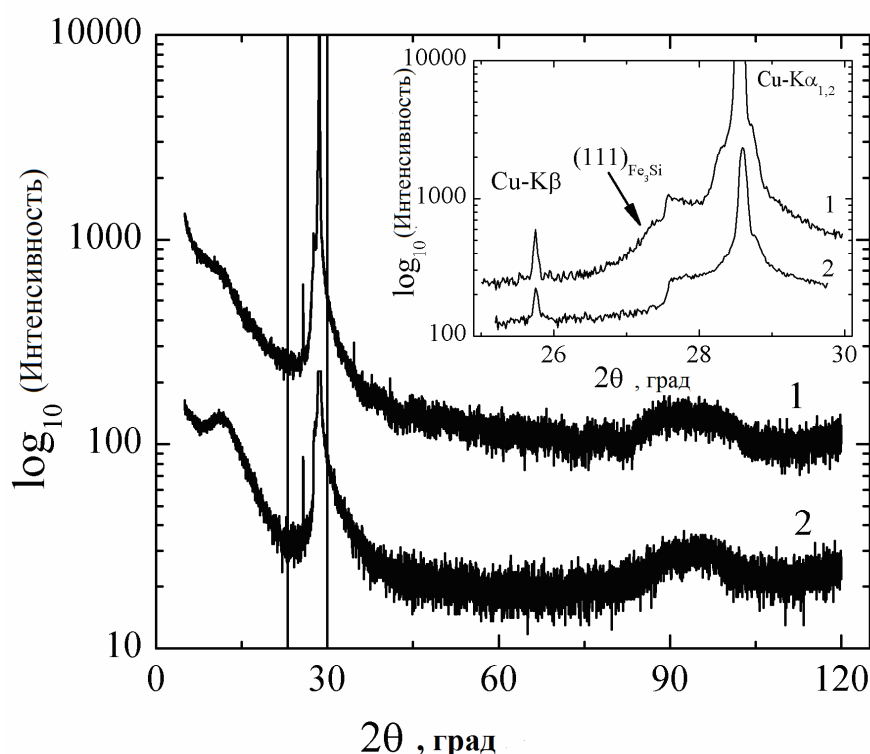


Рисунок 5.4 – Рентгенограммы от $Fe_3Si/Si(111)$ – 1 и $Si(111)$ – 2

Анализ данных РСА (см. рисунок 5.4) показывает наличие рефлексов от подложки, а также одного рефлекса с координатой $2\theta = 27.3^\circ$ от полученной плёнки, что соответствует плоскости (111) фазы Fe_3Si . Отсутствие других рефлексов фазы Fe_3Si свидетельствует о том, что текстура для этой плёнки на плоскость (111) равна 100 %. Причиной скачка на рентгенограммах в области $2\theta = 27.5^\circ$ является использование Ni фильтра для ослабления K_β излучения. Анализ полуширины рефлекса показал, что минимальный размер кристаллического слоя Fe_3Si равен 20 нм, что как раз сопоставимо с толщиной плёнки.

Температурная зависимость намагниченности измерялась методом СКВИД-магнитометрии в диапазоне температур 4 – 400 К. Для плёнки Fe_3Si намагниченность практически не зависит от температуры в этом диапазоне (рисунок 5.5), что согласуется с величиной температуры Кюри $T_C = 850$ К для объёмного силицида.

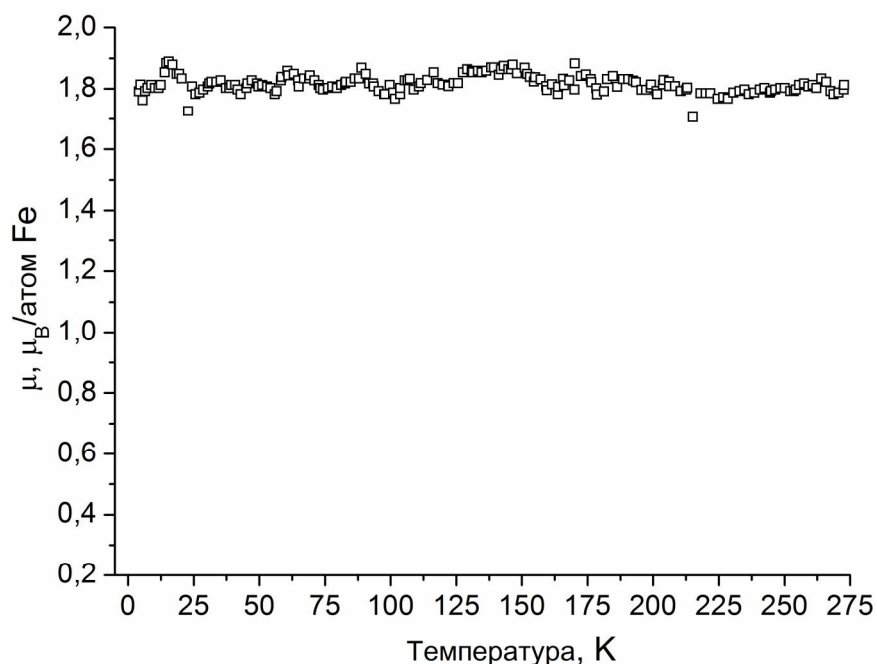


Рисунок 5.5 – Температурная зависимость намагниченности Fe_3Si/Si в магнитном поле $H = 200$ Э

Исследование магнитных свойств плёнки Fe_3Si , проведенное на сканирующем спектрометре ферромагнитного резонанса [137] на частоте накачки 2.274 ГГц, показало наличие у плёнки не только одноосной H_a , но и небольшой однонаправленной анизотропии H_{ua} . На рисунке 5.6 представлена угловая зависимость резонансного поля $H_R(\varphi)$, ориентированного в плоскости плёнки, снятая с шагом 2° на сканирующем спектрометре ФМР [137] на частоте накачки 2.274 ГГц.

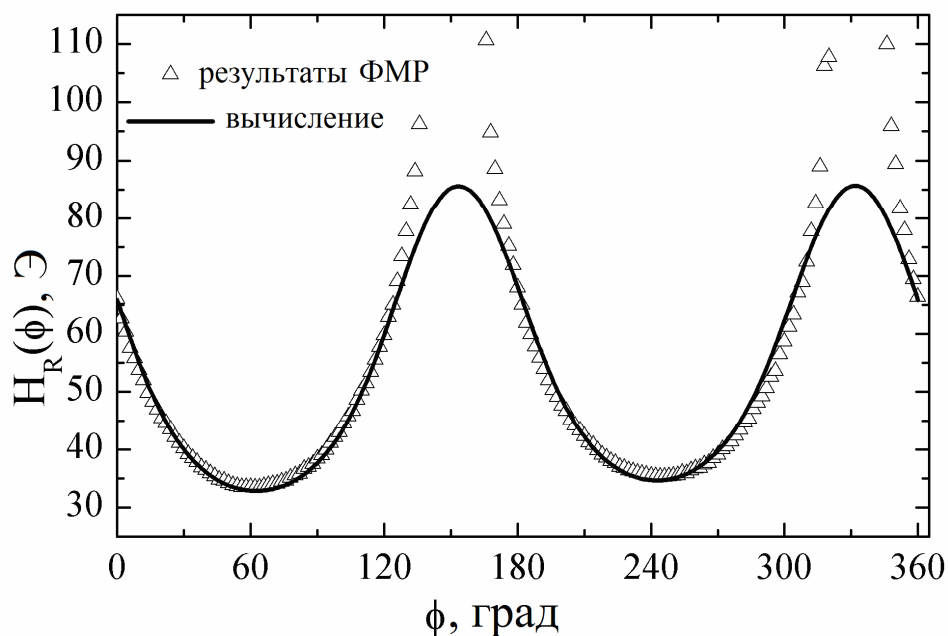


Рисунок 5.6 – Угловая зависимость резонансного поля $H_R(\phi)$ для структуры $Fe_3Si/Si(111)$

Для определения основных магнитных параметров исследуемой плёнки из угловых зависимостей поля ферромагнитного резонанса использовалась феноменологическая модель, для которой плотность свободной энергии имеет вид [137]:

$$F = F_z + F_m + F_a + F_{ua}, \quad (5.1)$$

где $F_z = -(\mathbf{M}\mathbf{H})$ – плотность энергии Зеемана; $F_m = \frac{1}{2}(\mathbf{M}\mathbf{\overset{t}{N}}\mathbf{M})$ – плотность магнитостатической энергии; $F_a = -\frac{(\mathbf{M}\mathbf{H}_a)^2}{2M_s^2}$ – плотность энергии магнитной одноосной анизотропии; $F_{ua} = -(\mathbf{M}\mathbf{H}_{ua})$ – плотность энергии магнитной однонаправленной анизотропии; \mathbf{H} – вектор постоянного магнитного поля; \mathbf{M} – вектор намагниченности; $\mathbf{\overset{t}{N}}$ – тензор размагничивающих коэффициентов; M_s – намагниченность насыщения.

Из решения уравнения Ландау-Лифшица для такой модели несложно получить теоретическую зависимость поля ФМР от угла направления магнитного

поля развёртки φ . В результате итерационного процесса, подгоняя магнитные параметры плёнки так, чтобы теоретическая зависимость $H_R(\varphi)$ с заданной точностью совпадала с экспериментально измеренной [137], можно определить намагниченность насыщения $M_s = 875$ Гс, поле анизотропии $H_a = 26$ Э, поле однонаправленной анизотропии $H_{ua} = 0.9$ Э. Важно отметить, что намагниченность насыщения в данном эксперименте выше, чем для Fe_3Si , выращенного на $Si(111)$ (~ 650 Гс) в работе [317], и Fe_3Si , выращенного на $GaAs(001)$ (~ 790 Гс) в работе [323], но ниже чем намагниченность насыщения для объёмного Fe_3Si (~ 1270 Гс) [243]. Кроме того, были измерены ширина линии ФМР $\Delta H = 11.57$ Э и коэрцитивная сила $H_c = 12.3$ Э. Полученные магнитные характеристики сравнимы с магнитными характеристиками плёночных материалов, которые находят применение в датчиках слабых магнитных полей [324] и могут использоваться в качестве активного материала в различных электрически управляемых устройствах микроволнового (СВЧ) диапазона, например, в фильтрах, амплитудных и фазовых модуляторах, в ограничителях мощности [325, 326]. При синтезе плёночных материалов для таких устройств требуется высокая магнитная проницаемость и малые потери СВЧ мощности, поэтому основная борьба разворачивается за увеличение намагниченности насыщения M_s и уменьшение ширины линии ферромагнитного резонанса ΔH .

5.2 Исследование структурных и магнитных характеристик магнитного силицида Fe_5Si_3

Поликристаллическая плёнка Fe_5Si_3 была получена на модернизированной установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [70] методом поочерёдного осаждения субнанометровых слоёв Fe и Si на поверхность $SiO_2/Si(100)$ при температуре подложки 320 К в сверхвысоком вакууме. Слой SiO_2 толщиной ~ 13.6 нм был сформирован методом термического окисления подложки $Si(100)$ в среде $O_2 + HCl$ при температуре 1270 К. После окисления подложка

обезжиривалась по методу, предложенному в работе [327], помещалась в сверхвысокий вакуум и отжигалась при температуре 520 К.

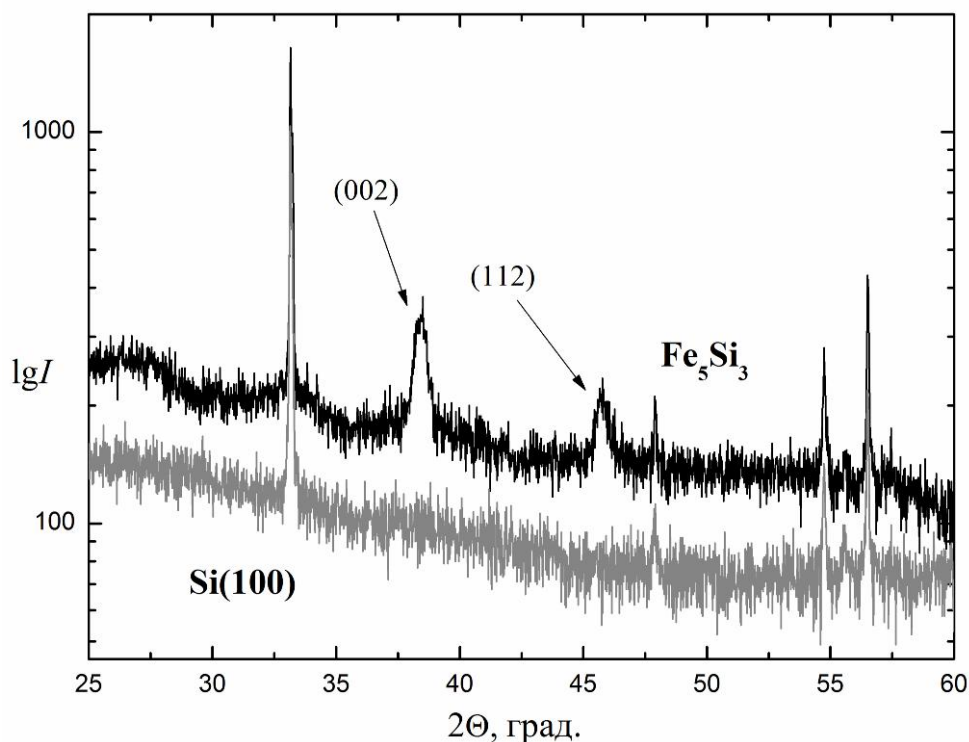


Рисунок 5.7 – Рентгенограмма образца $Fe_5Si_3/SiO_2/Si(100)$

Поочерёдное осаждение 36 слоёв Fe и Si производилось термическим испарением из эффузионных ячеек Кнудсена. Толщина для каждого слоя железа и кремния 0.5–0.8 нм. Суммарная толщина структуры $Fe-Si$ составила около 27 нм в пересчёте на плотность массивных чистых материалов или 10.7(6) мкг/см² для Fe и 3.1(1) мкг/см² для Si . После осаждения образец отжигался в сверхвысоком вакууме при температуре 720 К в течение 30 минут. Для идентификации кристаллической структуры полученного слоя проводился рентгеноструктурный анализ образца на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ($Cu\ K\alpha_{1,2}$ -излучение, Ni фильтр) с линейным детектором VANTEC, который показал наличие фазы Fe_5Si_3 (рисунок 5.7). Присутствие других кристаллических фаз установить не удалось либо из-за их незначительной объёмной доли относительно Fe_5Si_3 , либо из-за их нахождения в высокодисперсном состоянии с размерами кристаллитов менее 2-3 нм. Анализ рентгеноструктурных данных, позволил определить

структурные параметры гексагональной кристаллической решётки Fe_5Si_3 , а именно: пространственную группу $P6_3/mct$; параметры ячейки $a = 0.743$ нм; $c = 0.468$ нм; объём элементарной ячейки 0.224 нм³; размеры зерна 14 нм. Поликристаллическая плёнка Fe_5Si_3 имеет преимущественные ориентации кристаллитов на плоскости (002) и (112).

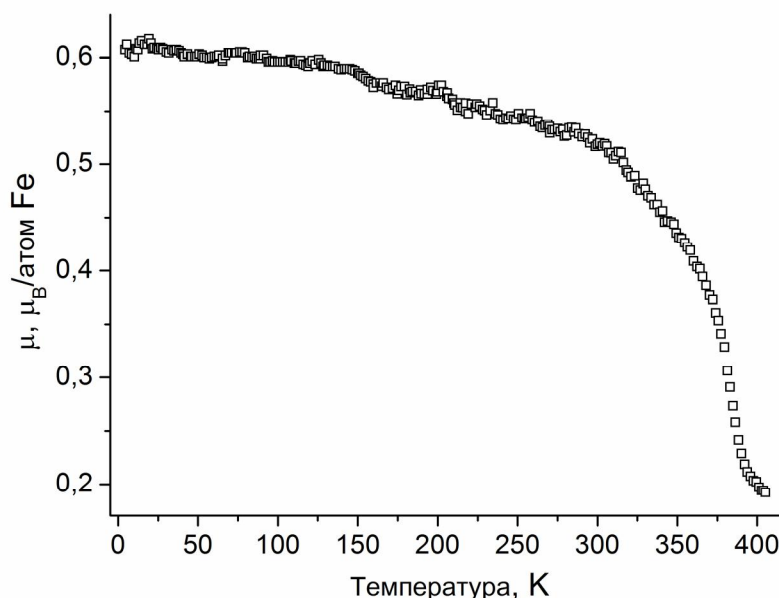


Рисунок 5.8 – Температурная зависимость намагниченности Fe_5Si_3 в магнитном поле $H = 50$ Э

Температурная зависимость намагниченности плёнки $Fe_5Si_3/SiO_2/Si(100)$ измерялась методом СКВИД-магнитометрии в диапазоне температур $4\text{--}400$ К. Как видно из рисунка 5.8, температура Кюри для плёнки Fe_5Si_3 примерно равна $T_C = 390$ К.

5.3 Исследование оптических и магнитооптических спектров магнитных силицидов Fe_3Si и Fe_5Si_3 методом спектральной магнитоэллипсометрии

В настоящее время электронная структура плёночных силицидов Fe_3Si и Fe_5Si_3 , которая формирует их оптические и магнитооптические свойства, остаётся малоизученной. Подробные исследования электронной структуры и спектральных

оптических свойств Fe_3Si проводились только в двух работах [327, 328]. Анализ же спектральных магнитооптических свойств Fe_5Si_3 и Fe_3Si в литературе не приводится, за исключением измерений вращения Фарадея в поликристаллической плёнке Fe_5Si_3 [329].

В данном разделе приведены результаты исследования оптических и магнитооптических спектров магнитных силицидов Fe_3Si и Fe_5Si_3 с помощью совмещённой техники спектральной эллипсометрии и измерения магнитооптического эффекта Керра, что позволяет в едином цикле измерений получать информацию об электронных свойствах структуры «ферромагнетик/полупроводник».

Эпитаксиальная плёнка Fe_3Si получена методом соосаждения Fe и Si в сверхвысоком вакууме на поверхность $Si(111)7\times7$ [327]. Интегральная толщина слоя Fe_3Si по данным спектральной эллипсометрии составила ~ 27 нм [330].

Поликристаллическая плёнка Fe_5Si_3 была получена методом поочерёдного осаждения субнанометровых слоёв Fe и Si на поверхность $SiO_2/Si(100)$ в сверхвысоком вакууме [331].

Для анализа электронной структуры ферромагнетика по данным спектральных магнитооптических измерений необходима информация обо всех элементах тензора диэлектрической проницаемости ε материала. В случае оптически изотропного ферромагнетика (со слабым гироманитным вкладом) диагональные компоненты ε определяются через комплексный коэффициент преломления материала $N = n + ik$ в размагниченном состоянии как $N^2 = \varepsilon_m$, а недиагональные компоненты ε характеризуются комплексным магнитооптическим параметром Фохта $Q = Q_1 + iQ_2$:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_m & -i\varepsilon_m Q & 0 \\ i\varepsilon_m Q & \varepsilon_m & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_m \end{bmatrix}. \quad (5.2)$$

При воздействии внешнего магнитного поля на ферромагнитный материал у него изменяются поляризационные свойства ионов по отношению к право- или лево- циркулярно поляризованной внешней электромагнитной волне, что в свою очередь приводит к различным коэффициентам преломления для двух состояний линейной поляризации света при его прохождении через образец.

Мнимая компонента комплексной величины эффекта Фарадея, или магнитный круговой дихроизм (МКД), который удобен для анализа спин-поляризованных межзонных переходов электронов, определяется выражением:

$$\psi_F = \frac{\pi}{\lambda} \text{Im}(NQ), \quad (5.3)$$

где λ – длина волны падающего излучения [332, 333].

Измерение спектральной зависимости комплексного магнитооптического параметра Q в данной работе производилось на быстродействующем спектральном эллипсометре «Эллипс-1891» с приложением к образцу внешнего магнитного поля. В экспериментальной установке была реализована схема измерения экваториального магнитооптического эффекта Керра [170], где измеряемой величиной является относительное изменение интенсивности отражённого от образца линейно-поляризованного света после прохождения анализатора эллипсометра [334]:

$$\frac{\delta I}{I}(t_1, t_2) = 2 \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}}, \quad (5.4)$$

где I_{\uparrow} и I_{\downarrow} – интенсивности падающего на фотоприемник излучения при перемагничивании образца, а t_1 и t_2 – углы поворота поляризатора и анализатора эллипсометра относительно плоскости падения света. Величина $\delta I/I$ характеризует изменение отражающих свойств поверхности ферромагнетика при его перемагничивании.

В работе [335] был предложен алгоритм расчёта Q по результатам спектральных измерений величины $\delta I/I$ при различных положениях поляризатора и анализатора. Данный алгоритм был разработан для модели полубесконечной ферромагнитной среды или для поглощающей плёнки в случае, когда свет, отражённый от нижележащих слоёв, не достигает фотоприёмника. При наличии в структуре отражения от нижних немагнитных слоёв в магнитооптическом сигнале $\delta I/I$ помимо эффекта Керра появляется вклад и эффекта Фарадея, который вносит изменения в итоговый рассчитанный параметр Фохта Q преимущественно в низкоэнергетической области спектра. Такой вклад оказывает влияние на амплитуду Q , при этом основные пики в МКД по энергии не смещаются, а только изменяют свою форму тем сильнее, чем в более низких энергиях были обнаружены.

Согласно [335] расчёт Q производится по формуле:

$$Q = i \frac{\left(B_1 - i \frac{B_2 - B_1 B_6}{\sqrt{B_5 - B_6^2}} \right) [\sin(2j_0) - \sin(2j_1)] \sin(j_0 + j_1) \cos(j_1)}{\cos(b) \sin(2j_0) \sin^2(j_1)}, \quad (5.5)$$

где φ_0 и φ_1 – углы падения и преломления света, β – угол намагничённости образца относительно плоскости падения света, а B_{1-6} – вещественные коэффициенты, которые находятся из измерений сигнала $\delta I/I$. Угол намагничённости β определяется как:

$$b = \Re \left(\arctan \left(- \frac{(B_4 - B_3 B_6 + i B_3 \sqrt{B_5 - B_6^2}) \cos(j_0 - j_1)}{2 \cos(j_1) (B_2 - B_1 B_6 + i B_1 \sqrt{B_5 - B_6^2})} \right) \right) \quad (5.6)$$

Для расчёта n и k ферромагнетика через закон преломления Снелла, авторы работы [335] предлагают использовать только коэффициенты B_5 и B_6 :

$$j_1 = -i \ln \left(\sqrt{\frac{-e^{2ij_0} (1 + B_5 + 2B_6 \cos(2j_0)) + 2\sqrt{B_5 - B_6^2} \sin(2j_0)}{1 + 2B_6 e^{2ij_0} + B_5 e^{4ij_0}}} \right) \quad (5.7)$$

Однако в представленном алгоритме [335] имеются трудности с одновременным точным вычислением всех шести промежуточных коэффициентов B_{1-6} методом наименьших квадратов, содержащихся в системе уравнений с $\delta I/I$. При этом измеренные по формуле (5.4) значения $\delta I/I$ входят в выражение:

$$\frac{\delta I}{I} = 4 \frac{B_1 g_1 + B_2 g_2 + B_3 g_3 + B_4 g_4}{B_5 g_5 + 2B_6 g_4 + g_3}, \quad (5.8)$$

где $g_i = g_i(t_1, t_2)$ – функции, зависящие от углов поворота поляризатора t_1 и анализатора t_2 . Трудности одновременного вычисления всех B_{1-6} вызваны большой погрешностью измерений $\delta I/I$ при длительном накоплении полезного сигнала.

Для точного определения коэффициентов B_{1-6} и значительного уменьшения времени магнитооптических измерений на основе выражения (5.7) производился независимый расчёт коэффициентов B_5 и B_6 , где n и k были определены методом многоугловой эллипсометрии. Затем, используя найденные коэффициенты B_5 и B_6 и систему уравнений на основе (5.8), мы рассчитали коэффициенты B_{1-4} . Далее вычислялся комплексный параметр Q по найденным B_{1-6} на каждой длине волны. При поиске коэффициентов B_{1-6} был использован метод симплекс-оптимизации Нелдера-Мида [336]. Проход по спектру осуществлялся в обе стороны от $\lambda = 555$ нм, в которой достигается максимум отношения сигнал/шум.

Расчёт энергетической зависимости диэлектрической проницаемости проводился на основе данных многоугловой спектральной эллипсометрии с помощью метода, подробно описанного в работе [337]. В расчётах была использована оптическая модель однородной изотропной плёнки с неизвестными толщиной и диэлектрической проницаемостью на изотропной подложке кремния Si с известными оптическими характеристиками. Измерения проводились на быстродействующем спектральном эллипсометре «Эллипс-1891» при $T = 296$ К.

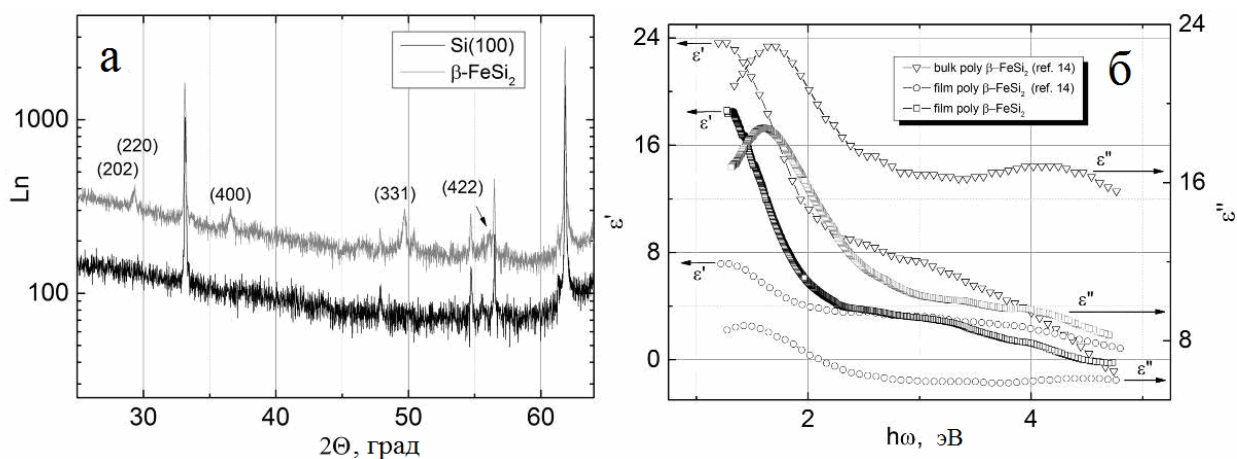


Рисунок 5.9 – Рентгенограмма для плёнки $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$ и чистой подложки $\text{Si}(100)$ – (а). Энергетическая зависимость действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости поликристаллической плёнки $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$ толщиной 40 нм – (б)

Проверка используемых нами вычислительных алгоритмов была выполнена на тонкой поликристаллической плёнке полупроводникового дисилицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$ на подложке кремния $\text{Si}(100)$, оптические свойства которой хорошо изучены [338]. Плёнка полупроводникового дисилицида была получена нами также методом термического испарения в сверхвысоком вакууме на реконструированной поверхности $\text{Si}(100)2\times 1$ при температуре поверхности подложки 720 К. Рентгеноструктурный анализ, проведённый на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ($\text{Cu } K\alpha_{1,2}$ -излучение, Ni фильтр) с линейным детектором VANTEC, показал, что поликристаллическая плёнка дисилицида железа сформировалась с преимущественной ориентацией на плоскость (331) (см. рисунок 5.9, а). Вычисленная энергетическая зависимость действительной ϵ' и мнимой части ϵ'' диэлектрической проницаемости представлена на рисунке 5.9 (б). Результаты вычисления хорошо согласуются с данными для поликристаллических тонкоплёночных и объёмных образцов $\beta\text{-FeSi}_2$, представленными в работе [338].

На рисунке 5.10 (а и б) представлены рассчитанные по указанной выше методике [337] действительная ϵ' и мнимая часть ϵ'' экспериментально

полученной дисперсии диэлектрической проницаемости эпитаксиальной плёнки Fe_3Si в области энергий световой волны E от 1.16 до 4.96 эВ. Также на рисунке 5.10 приведён *ab initio* расчёт спектральной зависимости ε' и ε'' .

Ab initio теоретические расчёты [330] электронной и геометрической структуры силицида Fe_3Si со структурой DO_3 (упорядоченная фаза, которая имеет упаковку атомов [317], идентичную упаковке сплавов Гейслера типа $L2_1$) проводились с помощью квантово-химического моделирования в лицензионном программном пакете VASP 5.3 [339–341] в рамках метода функционала плотности (density functional theory (DFT)) с использованием базиса плоских волн и формализма (projector augmented wave (PAW)) [342, 343]. При этом для описания обменно-корреляционного функционала использовалось обобщённое градиентное приближение (generalized gradient approximation (GGA)) с аппроксимацией Пердью-Бурке-Эрнзерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)) [344].

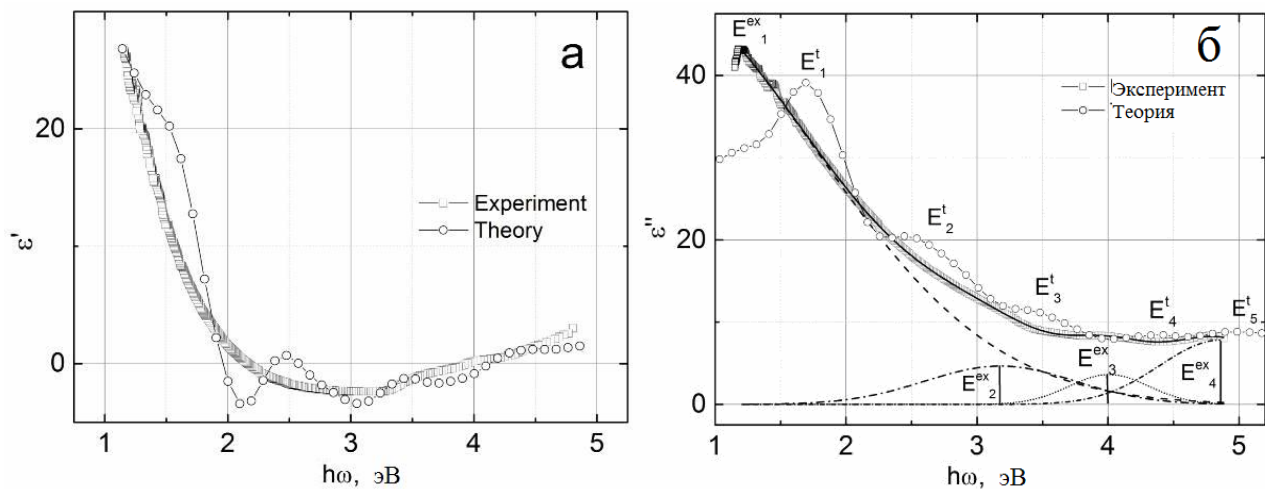


Рисунок 5.10 – Энергетическая зависимость действительной (а) и мнимой (б) части диэлектрической проницаемости эпитаксиальной плёнки Fe_3Si толщиной 27 нм. Экспериментальные результаты ($T = 296$ К) (квадраты) сравниваются с теоретически рассчитанными ($T = 0$ К) (круги). Сплошной линией отмечена аппроксимация суммой гауссовых компонент (E_1 - E_4)

При оптимизации геометрии элементарной ячейки Fe_3Si ($Fm-3m$) первая зона Брюллюэна обратного пространства автоматически разбивалась на сетку $6 \times 6 \times 6$, выбранную по схеме Монхорста-Пака [345]. Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} в расчётах была равна 293 эВ. При моделировании исследуемой структуры оптимизация геометрии проводилась до значения действующих на атомы максимальных сил равных 0.001 эВ/нм. После расчёта основного состояния в программе VASP рассчитывалась диэлектрическая матрица, зависящая от частоты. Детально метод объясняется в работе [346]. Рассчитанные в VASP парциальные спин-поляризованные плотности состояний силицида железа Fe_3Si приведены на рисунке 5.11.

Из рисунка 5.10 (а и б) видно, что экспериментально полученные и теоретически рассчитанные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости качественно согласуются друг с другом. Вместе с тем, теоретические кривые имеют ряд ярко выраженных пиков, в частности для ϵ'' , центрированных в области энергий $E_1^t - E_5^t$ равных 1.7, 2.66, 3.62, 4.49, 5.12 эВ соответственно.

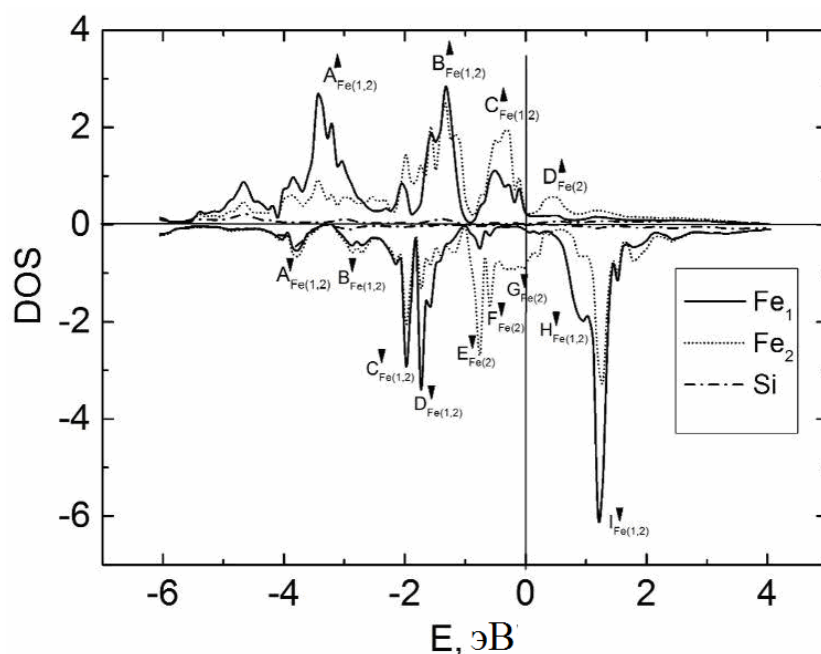


Рисунок 5.11 – Парциальные спин-поляризованные плотности состояний (partial densities of states (PDOS)) объёмного силицида железа Fe_3Si (\uparrow – спин вверх, \downarrow – спин вниз)

Для экспериментальной кривой после аппроксимации кривыми формы Гаусса (см. рисунок 5.10, б) различимыми оказываются только четыре пика с энергиями равными 1.2, 3.16, 4, 4.86 эВ. При этом ширина каждого пика $\Delta E \geq 1$ эВ. Сравнивая их положение по энергетической шкале ($E^{ex}_1 - E^t_1$, $E^{ex}_3 - E^t_3$, $E^{ex}_4 - E^t_4$, $E^{ex}_5 - E^t_5$), можно определить смещение положения поглощающих полос. E^{ex}_1 , E^{ex}_3 , E^{ex}_4 оказываются смещены на величину около 0.5 эВ, E^{ex}_5 – на 0.26 эВ, что меньше ширины пика ΔE . Полоса поглощения E^t_3 , как видно из экспериментальной кривой ϵ'' , не различима. Причиной, приводящей к смещению и размыванию полос, может служить совокупность различных механизмов и явлений в сформированной плёнке Fe_3Si . К таковым могут относиться дислокации и дефекты упаковки, образуемые при срастании островков, а также беспорядок в положениях атомов Si и Fe . Так, согласно [347, 348], атомы кремния могут замещать атомы железа. Свой вклад вносит также температурный фактор. Другой возможной причиной количественного отличия расчёта от экспериментальных данных может быть недостаточный учёт эффектов электронных корреляций в приближении GGA. В то же время наши экспериментальные данные расходятся с результатами расчётов действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости из работы [328].

Спектр мнимой части диэлектрической проницаемости формируется благодаря межзонным электронным переходам из занятых состояний в свободные. Как правило, полосы поглощения имеют большую ширину и перекрываются между собой.

На основе анализа рассчитанной в VASP парциальной спин-поляризованной плотности состояний силицида железа Fe_3Si (рисунок 5.11) нами были определены наиболее вероятные межзонные переходы. Энергии наиболее вероятных межзонных переходов приведены в таблице 5.1. Так как вклад электронной оболочки атомов кремния в формирование спектра поглощения очень мал (см. рисунок 5.11), то переходы, связанные с кремнием, не учитывались.

Данные таблицы 5.1 позволяют качественно понять природу пиков в спектре поглощения. Виден систематический сдвиг расчётных положений пиков примерно на 0.5 эВ относительно измеренных величин. По-видимому, различие заключается в структурном несовершенстве плёнки, в то время как расчеты предполагали идеальную кристаллическую структуру.

Для эпитаксиальной структуры $Fe_3Si/Si(111)$ были проведены также *ex situ* спектральные магнитоэллипсометрические измерения параметров $\delta I/I$ при комнатной температуре в двух положениях анализатора эллипсометра 0° и 45° к плоскости падения света. Поляризатор эллипсометра был установлен в положении 45° . Угол падения света к нормали поверхности образца составлял 70° . Магнитное поле на образце переключалось в диапазоне ± 2 кЭ.

Таблица 5.1 – Сравнение экспериментальных положений пиков оптического поглощения и рассчитанных возможных межзонных переходов

№ пика	Энергия пика (эксперимент), эВ	Энергия пика (теория), эВ	Наиболее вероятные межзонные переходы
E_1	1.2	1.7	$E_{Fe(2)}\downarrow \rightarrow I_{Fe(1,2)}\downarrow$ (1.96); $E_{Fe(2)}\downarrow \rightarrow H_{Fe(1,2)}\downarrow$ (1.71); $B_{Fe(1,2)}\uparrow \rightarrow D_{Fe(2)}\uparrow$ (1.71).
E_2	-	2.66	$D_{Fe(1,2)}\downarrow \rightarrow I_{Fe(1,2)}\downarrow$ (2.93); $D_{Fe(1,2)}\downarrow \rightarrow H_{Fe(1,2)}\downarrow$ (2.68).
E_3	3.16	3.62	$B_{Fe(1,2)}\downarrow \rightarrow I_{Fe(1,2)}\downarrow$ (3.99); $B_{Fe(1,2)}\downarrow \rightarrow H_{Fe(1,2)}\downarrow$ (3.74).
E_4	4	4.49	$A_{Fe(1,2)}\downarrow \rightarrow H_{Fe(1,2)}\downarrow$ (4.6); $A_{Fe(1,2)}\uparrow \rightarrow D_{Fe(2)}\uparrow$ (4).
E_5	4.84	5.13	$A_{Fe(1,2)}\downarrow \rightarrow I_{Fe(1,2)}\downarrow$ (4.96).

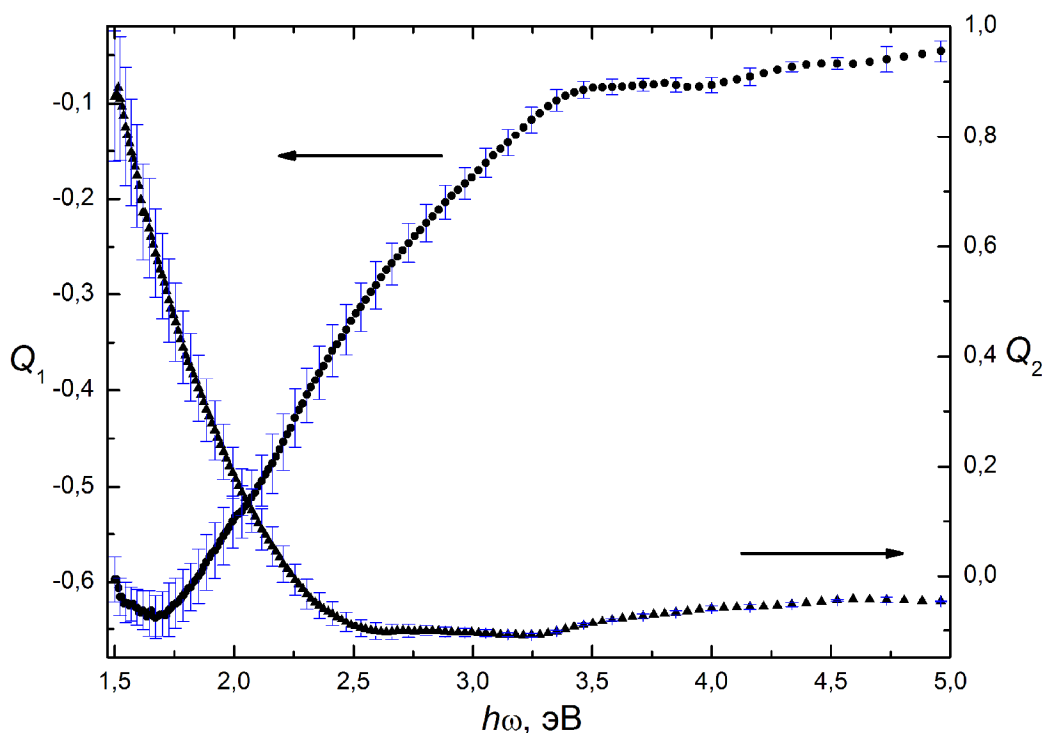


Рисунок 5.12 – Рассчитанная дисперсия параметра Q для Fe_3Si

На рисунке 5.12 представлены рассчитанные из измеренных $\delta I/I$ и N спектральные зависимости вещественной и мнимой частей магнитооптического параметра Фохта Q для Fe_3Si .

Для обоснования выбора числа подгоночных пиков m в спектре магнитного кругового дихроизма (МКД) были проведены расчёты с разным числом гауссианов. В таблице 5.2 показаны значения среднеквадратического отклонения

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\langle y_j \rangle - f(x_j)}{\langle y_j \rangle} \right)^2} \quad (5.9)$$

в зависимости от количества гауссовых кривых m при аппроксимации спектра МКД для Fe_3Si , где n – количество экспериментальных точек, $\langle y_j \rangle$ и f_j – экспериментальное значение МКД и сумма всех гауссовых кривых в точке j соответственно. Расчёт величины S осуществлялся только для спектрального диапазона экспериментальных данных, соответствующего области подгонки суммой гауссовых кривых. Для количества пиков менее пяти добавление каждого

следующего гауссиана резко снижало отклонение S . Из таблицы 5.2 видно, что с ростом количества гауссовых пиков m уменьшается величина S . Но при аппроксимации экспериментальной зависимости пятью и более пиками дальнейшие изменения S незначительны.

Таблица 5.2 – Среднеквадратическое отклонение S для Fe_3Si

Кол-во пиков	2	3	4	5	6	7
S	0.2118	0.0982	0.0958	0.0471	0.0457	0.0416

На рисунке 5.13 представлена вычисленная по формуле (5.3) энергетическая зависимость эллиптичности Фарадея с разложением кривой на серию гауссианов. Отдельные гауссовы пики показаны сплошными зелёными линиями, их сумма – сплошной красной линией, усреднённые экспериментальные данные показаны точками. Найденные пики гауссовой формы имеют следующие максимумы по энергии с соответствующими значениями полуширины (эВ): 1) 2.01(21); 2) 2.35(33); 3) 2.94(42); 4) 3.84(48); 5) 4.99(74).

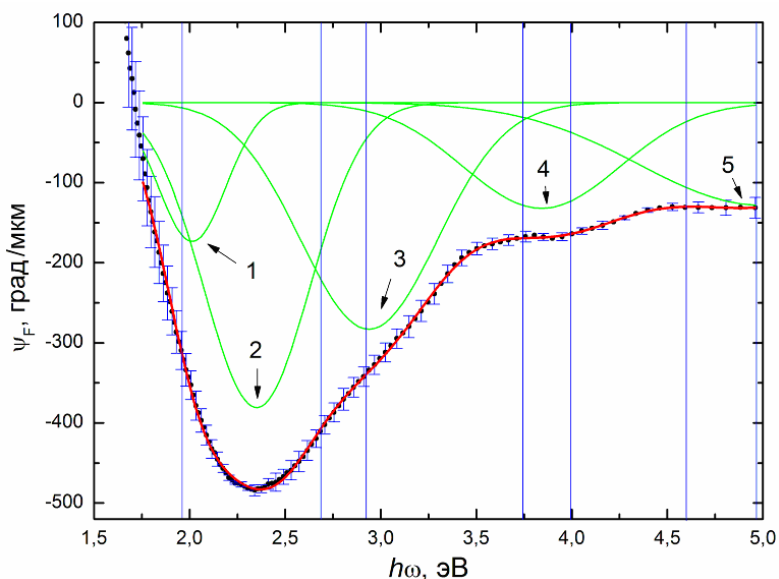


Рисунок 5.13 – Спектр МКД для Fe_3Si с разложением на серию гауссианов.

Вертикальными линиями показаны вероятные межзонные переходы электронов для Fe_3Si по данным DOS из работы [330]

Согласно рассчитанной спин-поляризованной DOS для Fe_3Si (рисунок 5.11) выявленные пики образованы следующими вероятными межзонными энергетическими переходами электронов: 1) $E_{Fe(2)\downarrow} \rightarrow I_{Fe(2)\downarrow}$ (1.96 эВ); 3) $D_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow H_{Fe(1,2)\downarrow}$ (2.68 эВ) и $D_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow I_{Fe(1,2)\downarrow}$ (2.93 эВ); 4) $B_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow H_{Fe(1,2)\downarrow}$ (3.74 эВ) и $B_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow I_{Fe(1,2)\downarrow}$ (3.99 эВ); 5) $A_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow H_{Fe(1,2)\downarrow}$ (4.60 эВ) и $A_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow I_{Fe(1,2)\downarrow}$ (4.96 эВ). Пик 2, вероятно, является результатом переходов электронов с необозначенных в работе [330] уровней, лежащих левее пика плотности состояний $B_{Fe(2)\uparrow}$, в $D_{Fe(2)\uparrow}$.

Спектральная зависимость комплексного коэффициента преломления N для Fe_5Si_3 вычислялась по данным многоугловой спектральной эллипсометрии на основе [337]. На рисунке 5.14 представлены n и k плёнки Fe_5Si_3 в диапазоне длин волн 250–1000 нм, найденные из многоугловых эллипсометрических измерений с помощью вышеуказанного метода.

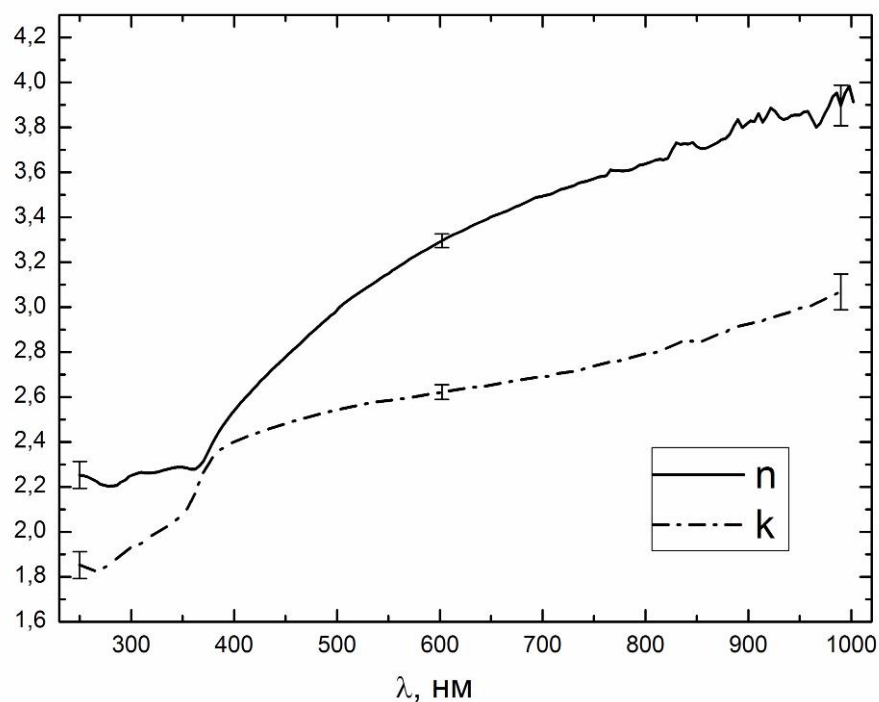


Рисунок 5.14 – Измеренная дисперсия комплексного коэффициента преломления для Fe_5Si_3

При вычислении N из эллипсометрических измерений для поликристаллического Fe_5Si_3 использована оптическая модель однородного изотропного слоя неизвестной толщины на поверхности слоя SiO_2 (13.6 нм) с изотропной подложкой Si . Спектральные зависимости N для SiO_2 и Si взяты из [349, 350].

На образце $Fe_5Si_3/SiO_2/Si(100)$ были проведены *ex situ* спектральные магнитоэллипсометрические измерения параметров $\delta I/I$ при комнатной температуре в двух положениях анализатора эллипсометра, 0° и 45° , к плоскости падения света. Поляризатор эллипсометра был установлен в положение 45° . Применение призмы Волластона с двумя фотоприёмниками в качестве анализатора позволило при двух циклах спектральных измерений получить четыре независимых величины $\delta I/I$ при следующих комбинациях (t_1, t_2) : $(45^\circ; 0^\circ)$, $(45^\circ; 90^\circ)$, $(45^\circ; 45^\circ)$ и $(45^\circ; 135^\circ)$. Угол падения света к нормали поверхности образца составлял 70° . Магнитное поле на образце переключалось в диапазоне ± 2 кЭ. На рисунке 5.15 показаны рассчитанные из измеренных $\delta I/I$ и N спектральные зависимости вещественной и мнимой частей магнитооптического параметра Фохта Q для Fe_5Si_3 .

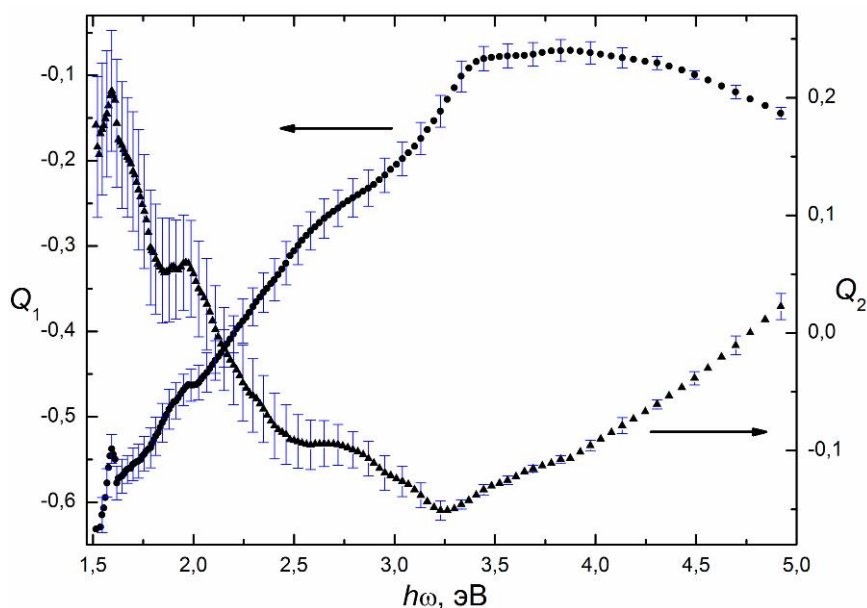


Рисунок 5.15 – Рассчитанная дисперсия параметра Q для Fe_5Si_3

В таблице 5.3 приведены значения среднеквадратичного отклонения S в зависимости от количества гауссовых пиков при аппроксимации МКД для Fe_5Si_3 . Видно, что с ростом количества гауссовых пиков величина S уменьшается, но как и для образца Fe_3Si , использование более пяти пиков приводит к малым изменениям S .

Таблица 5.3 – Среднеквадратическое отклонение S для Fe_5Si_3

Кол-во пиков	2	3	4	5	6	7
S	0.0490	0.0416	0.0308	0.0250	0.0239	0.0235

Рисунок 5.16 (а) демонстрирует вычисленную по формуле (5.3) энергетическую зависимость МКД с разложением кривой на серию из пяти гауссианов. Отдельные гауссовы пики показаны сплошными зелёными линиями, их сумма – сплошной красной линией, усреднённые экспериментальные данные показаны точками. Можно отметить совпадение кривой суммы гауссианов с данными МКД в пределах экспериментальной погрешности.

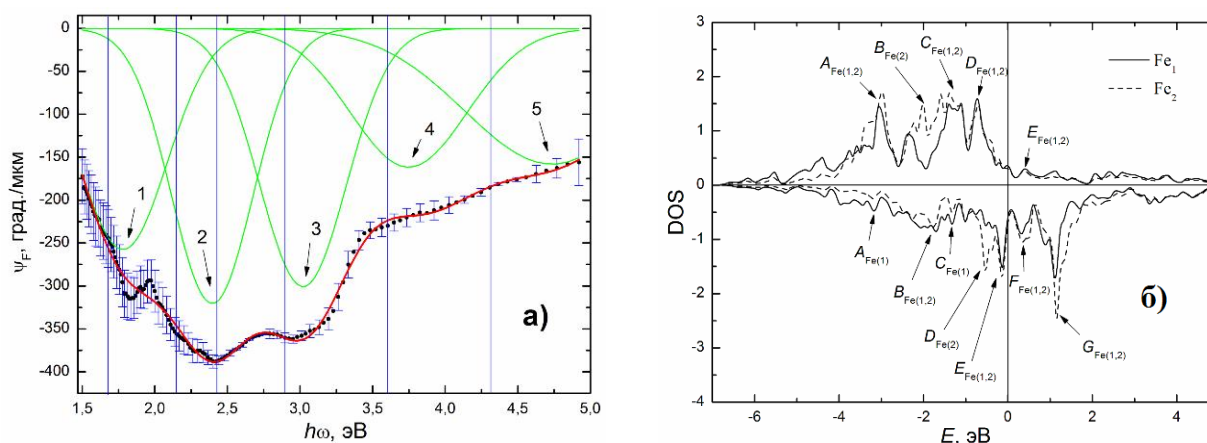


Рисунок 5.16 – Спектр МКД для Fe_5Si_3 с разложением на серию гауссовых кривых – (а). Вертикальными линиями показаны вероятные межзонные переходы электронов. Теоретический расчёт плотности электронных состояний для Fe_5Si_3 – (б)

Энергии вероятных межзонных переходов показаны сплошными вертикальными линиями. Найденные пики имеют следующие максимумы по энергии с соответствующими значениями полуширины гауссовых кривых (эВ): 1) 1.78(36); 2) 2.40(33); 3) 3.02(35); 4) 3.75(47); 5) 4.74(71).

Для выяснения природы найденных магнитооптических максимумов с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP 5.3 [339–341] в рамках метода функционала плотности с использованием базиса плоских волн и PAW формализма [342, 343] был выполнен спин-поляризованный расчёт парциальных плотностей электронных состояний для Fe_5Si_3 (рисунок 5.16, б). Вычисления проводились в рамках обобщённого градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). При оптимизации геометрии элементарной ячейки Fe_5Si_3 $P6_3/mcm$ первая зона Брюллюэна обратного пространства автоматически разбивалась на сетку $6 \times 6 \times 6$, выбранную по схеме Монхорста-Пака [345]. Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} в расчётах была равна 293 эВ. При моделировании исследуемой структуры оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных 0.001 эВ/нм.

Структура силицида Fe_5Si_3 характеризуется наличием двух неэквивалентных состояний атомов Fe в кристаллической решётке. Анализ вероятных межзонных переходов по DOS в энергетических состояниях атомов железа для Fe_5Si_3 показывает, что найденные максимумы на кривой эллиптичности Фарадея вызваны следующими переходами: 1) $D_{Fe(2)\downarrow} \rightarrow G_{Fe(2)\downarrow}$ (1.68 эВ); 2) $B_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow F_{Fe(1,2)\downarrow}$ (2.15 эВ) и $B_{Fe(2)\uparrow} \rightarrow E_{Fe(2)\uparrow}$ (2.42 эВ); 3) $B_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow G_{Fe(1,2)\downarrow}$ (2.9 эВ); 4) $A_{Fe(1)\downarrow} \rightarrow F_{Fe(1)\downarrow}$ (3.6 эВ). Пик 5 скорее всего вызван суммой переходов $A_{Fe(1)\downarrow} \rightarrow G_{Fe(1)\downarrow}$ (4.3 эВ) и переходов с более высокой энергией из DOS, расположенных левее $A_{Fe(1)\downarrow}$, в $G_{Fe(1)\downarrow}$. Стрелками обозначены: \uparrow – спин вверх, \downarrow – спин вниз.

Наилучшее соответствие максимумов найденных пиков по МКД с межзонными переходами электронов наблюдается в видимой области спектра от 2 до 4.5 эВ с наибольшим соотношением сигнал/шум.

Полученные данные для плёнок Fe_3Si и Fe_5Si_3 позволяют качественно понять природу пиков на спектре МКД. Эпитаксиальная плёнка Fe_3Si демонстрирует более точное соответствие пиков МКД энергиям межзонных переходов, чем поликристаллическая плёнка Fe_5Si_3 , что может являться следствием влияния меньшей доли поверхностных атомов в эпитаксиальном силициде Fe_3Si на спиновую поляризацию по сравнению с поликристаллическим Fe_5Si_3 .

5.4 Исследование спектров диэлектрической проницаемости и оптической проводимости плёночных наноструктур Fe_3Si и Fe_5Si_3 и их сравнение с результатами микроскопического расчёта спин-поляризованной электронной структуры

В данном разделе приводятся результаты исследования оптических спектров силицидов железа Fe_3Si и Fe_5Si_3 и их сравнение с результатами первопринципных расчётов электронной структуры и различных функций отклика, включая спектр оптической проводимости.

Анализируемая монокристаллическая плёнка Fe_3Si была получена одновременным осаждением железа и кремния на атомарно чистую поверхность подложки $Si(111)$ (удельное сопротивление – 5–10 Ом·см, допирование – бор B^5) в условиях сверхвысокого вакуума на модернизированной установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [70]. До начала роста кремниевая подложка была химически очищена с помощью методики, описанной в работе [327]. В условиях сверхвысокого вакуума (базовое давление 6.5×10^{-8} Па) подложка подвергалась постепенной термической обработке в течение 3 ч при температуре до 920 К при скорости нагрева около 4 К/мин. Для получения атомарно чистой поверхности

кремния подложка подверглась кратковременному отжигу при температурах 1120-1170 К до появления на изображении ДОБЭ хорошо упорядоченной реконструкции (7×7). Затем образец был охлаждён до 430 К, и на нём была синтезирована монокристаллическая плёнка Fe_3Si одновременным осаждением Fe и Si со скоростью 0.77 и 0.44 нм/мин соответственно.

С использованием метода многоугловой спектральной эллипсометрии [337] на спектральном эллипсометре «Эллипс-1891» было рассчитано среднее значение толщины плёнки Fe_3Si . В отличие от работы [337], для вычисления среднего значения толщины плёнки были использованы все комбинации эллипсометрических данных, измеренных во всём диапазоне длин волн в шести различных углах. Толщина плёнки Fe_3Si согласно расчётам оказалась равной 501.4 нм.

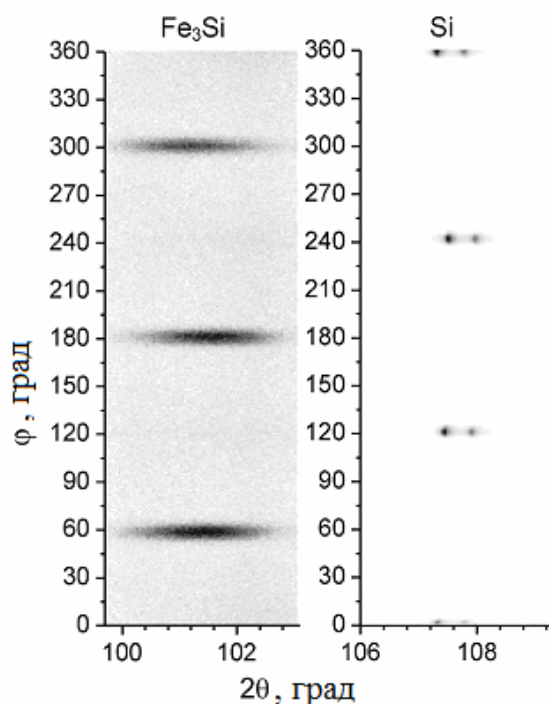


Рисунок 5.17 – Двумерные изображения для φ сканирования 224-отражений плёнки силицида Fe_3Si и подложки Si

Исследования методом рентгеноструктурного анализа полученной системы $Fe_3Si/Si(111)$ были выполнены на дифрактометре PANalytical X'Pert, оснащённом

твёрдотельным детектором PIXcel с использованием $Co-K\alpha$ -излучения. Эпитаксиальная ориентация плёнки в плоскости анализировалась с использованием ассиметричных ϕ сканирований 224-отражений плёнки Fe_3Si и подложки Si (рисунок 5.17). Анализ показал следующие ориентационные соотношения: $Fe_3Si(111)$ [1-21] \parallel Si (111) [11-2]. Для анализа кристаллической структуры был измерен ряд характерных отражений плёнки Fe_3Si : 111, 222, 224 и 440 при соответствующих углах наклона и ϕ ориентации образца (рисунок 5.18).

Для уменьшения интенсивности дифракционного пика 111 от кремниевой подложки образец дополнительно наклонялся на 1° . Параметр кубической решётки ($Fm-3m$) $a = 0.56650(2)$ нм и заполняемость позиций Fe и Si в кристаллической структуре (таблица 5.4) были определены из рентгенограммы методом минимизации разницы производной [351].

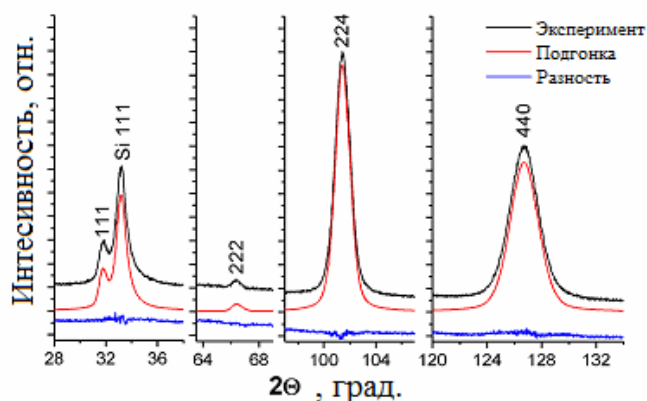


Рисунок 5.18 – Наблюдаемые, рассчитанные и разностные рентгенограммы для четырёх характерных дифракционных пиков Fe_3Si после уточнения кристаллической структуры синтезированной плёнки силицида

Таблица 5.4 – Заселённость Fe и Si позиций в кристаллической структуре Fe_3Si

Позиция Вайкоффа	$8c(Fe_1)$	$4a(Fe_2)$	$4b(Si)$
Fe	0.95(1)	0.70(1)	0.40(1)
Si	0.05(1)	0.30(1)	0.60(1)

Поликристаллическая плёнка Fe_5Si_3 была получена методом поочерёдного осаждения субнанометровых слоёв Fe и Si на поверхность $SiO_2/Si(100)$ при температуре подложки 330 К в сверхвысоком вакууме. Поочерёдное осаждение слоёв Fe и Si производилось термическим испарением из эффузионных ячеек Кнудсена. Толщина для каждого слоя железа и кремния была в диапазоне 0.5–0.8 нм. Суммарная толщина структуры $Fe-Si$ составила около 27 нм в пересчёте на плотность массивных чистых материалов или $10.7(6)$ мкг/см² для Fe и $3.1(1)$ мкг/см² для Si . После осаждения образец отжигался в сверхвысоком вакууме при температуре 720 К в течение 30 минут [331]. Рентгеноструктурный анализ образца на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ($Cu\ K\alpha_{1,2}$ -излучение, Ni фильтр) с линейным детектором VANTEC показал наличие фазы Fe_5Si_3 . Следует отметить, что в объёмном виде эта фаза существует лишь при высоких температурах, а при комнатной температуре термодинамически неустойчива.

Электронная структура Fe_3Si была рассчитана в рамках теории функционала плотности в приближении GGA [352]. Для учёта корреляционных эффектов в приближении GW были вычислены собственно-энергетические части электронов [353–355]. Спектр квазичастичных возбуждений был получен как в несамосогласованном G_0W_0 , так и в разных самосогласованных scGW приближениях. Во всех вариантах GW в качестве начального шага итераций использовалась зонная структура из GGA расчёта [352]. Корреляционные эффекты не очень сильно повлияли на дисперсию зон электронов, но сильно перенормировали спектральные веса квазичастиц. Спектральные веса электронных возбуждений наиболее сильно меняются в тех областях зоны Бриллюэна, где вклад в формирование зон начинают давать d -электроны. Наиболее хорошо согласуются с экспериментально измеренными на наших образцах спектрами действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, коэффициентами поглощения и отражения результаты расчётов в scGW [352]. Магнитное состояние формируется вкладами двух структурно

неэквивалентных ионов железа. Заполнение различных орбиталей для каждой из позиций приводится в таблицах 5.5 и 5.6.

Ионы Fe_1 имеют 8 ближайших соседей Fe_2 в кубическом окружении и магнитный момент $M_1 = 2.52 \mu_B$ (рисунок 5.19). Ионы Fe_2 находятся в тетраэдрическом окружении из ионов Fe_1 и Si , их магнитный момент равен $M_2 = 1.34 \mu_B$. На рисунке 5.20 представлены плотности состояний Fe_3Si в ферромагнитной и парамагнитной фазах отдельно для каждой позиции железа, а на рисунке 5.21 – то же самое для Fe_5Si_3 .

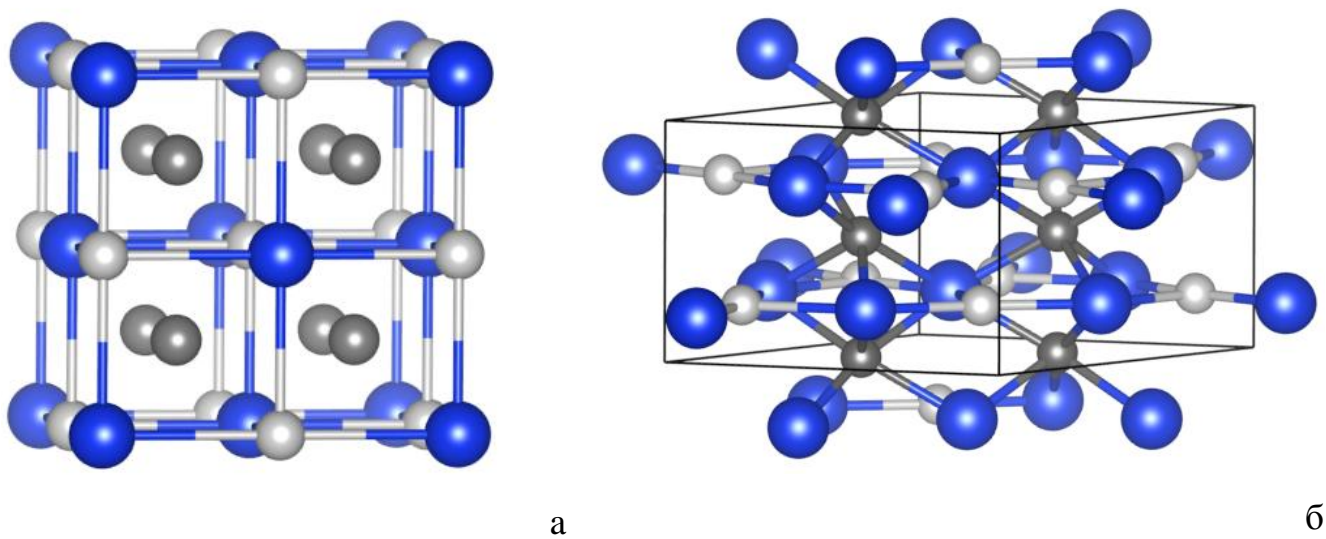


Рисунок 5.19 – Структура Fe_3Si (а), Fe_5Si_3 (б) с двумя неэквивалентными ионами железа. Синим цветом показаны атомы Si . Fe_1 показаны светло-серым, а Fe_2 – тёмно-серым цветом

Таблица 5.5 – Заполнение орбиталей для разных позиций и фаз в Fe_3Si

		Fe_3Si		
		FM		PM
		↑	↓	
Fe_1 ($2.5\mu_B$)	t_{2g}	0.84	0.51	0.56
	e_g	0.92	0.18	0.69
Fe_2 ($1.5\mu_B$)	t_{2g}	0.79	0.57	0.70
	e_g	0.77	0.38	0.53

Таблица 5.6 – Заполнение орбиталей для разных позиций и фаз в Fe_5Si_3

		Fe_5Si_3		
		FM		PM
		↑	↓	
Fe_1 ($1.9\mu_B$)	$t_{2g}(xy)$	0.81	0.37	0.52
	$t_{2g}(xz)$	0.82	0.34	0.62
	$e_g(z^2)$	0.80	0.46	0.62
	$e_g(x^2-y^2)$	0.76	0.59	0.72
Fe_2 ($1.3\mu_B$)	$t_{2g}(xy)$	0.74	0.58	0.66
	$t_{2g}(xz)$	0.79	0.40	0.61
	$e_g(z^2)$	0.74	0.57	0.66
	$e_g(x^2-y^2)$	0.73	0.57	0.65

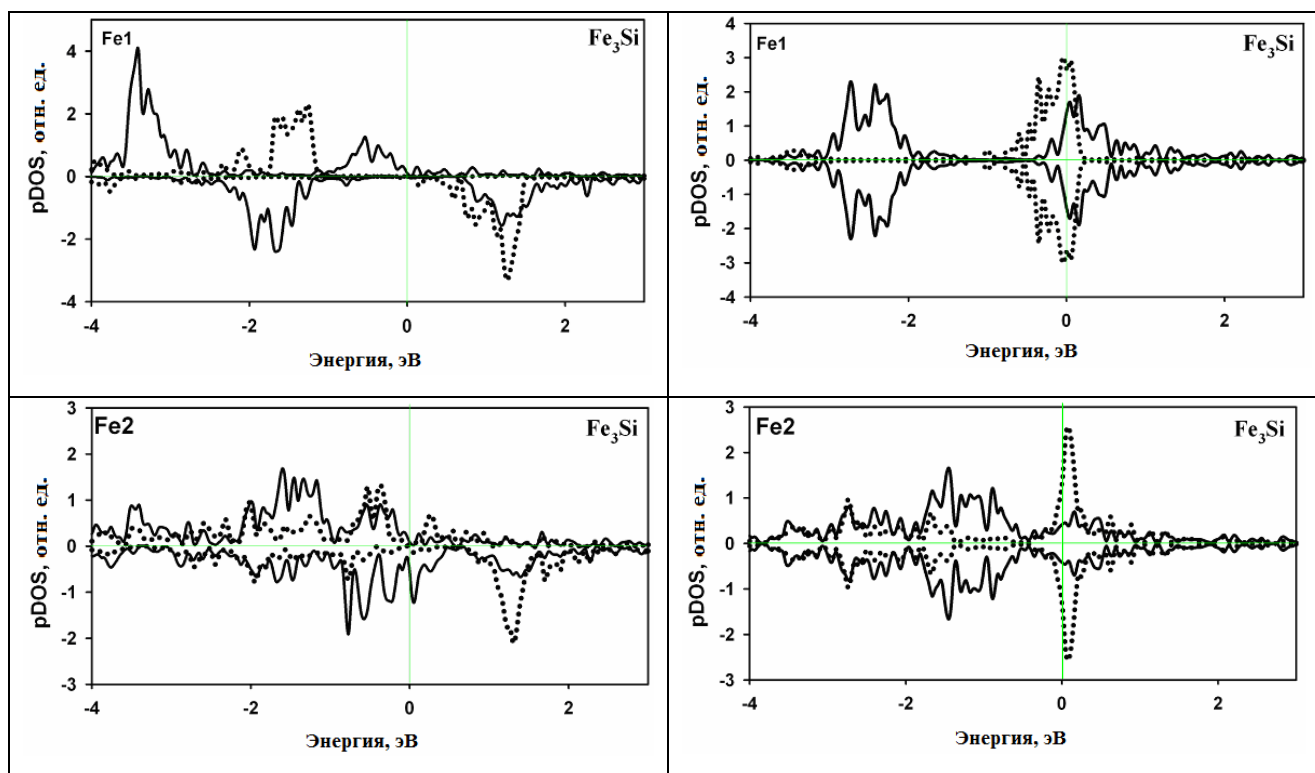


Рисунок 5.20 – Плотность состояний d -орбиталей железа Fe_3Si в приближении GGA (сплошная линия – t_{2g} орбитали, точечная линия – e_g орбитали), слева в ферромагнитной фазе, справа в парамагнитной фазе

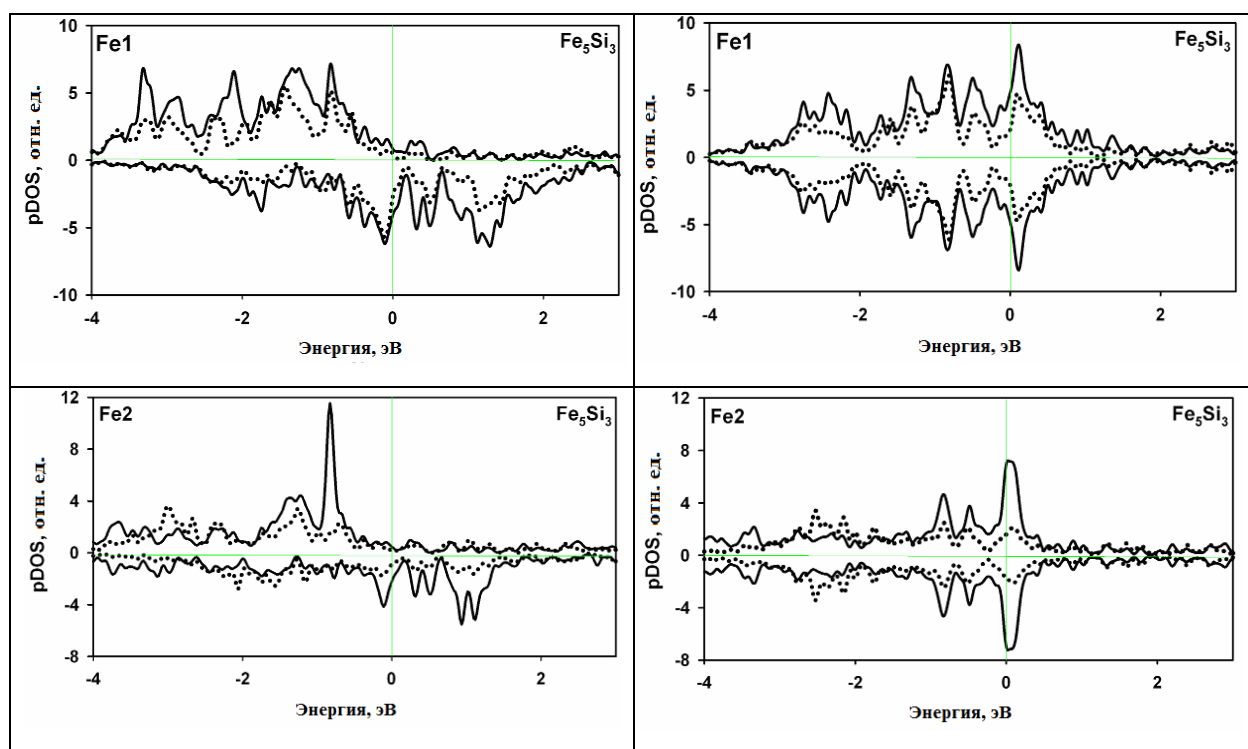


Рисунок 5.21 – Плотность состояний d -орбиталей железа Fe_5Si_3 в приближении GGA (сплошная линия – t_{2g} орбитали, точечная линия – e_g орбитали), слева в ферромагнитной фазе, справа в парамагнитной фазе

Сравнение зонных структур обоих силицидов в ферромагнитном и парамагнитном состояниях показывает, что трансформация зонной структуры при магнитном упорядочении происходит более сложно, чем в простой модели Стонера. В то же время для обоих силицидов в парамагнитном состоянии имеется пик в плотности состояний на уровне Ферми, способствующий выполнению критерия Стонера.

Поскольку технология синтеза структуры силицида Fe_3Si , в отличие от силицида Fe_5Si_3 , более проста, то с точки зрения практического использования силицид Fe_3Si более перспективен. Приведём более подробно результаты сравнения теоретических расчётов и экспериментальных данных по оптическим свойствам структур Fe_3Si . Диэлектрическая проницаемость плёнки Fe_3Si была определена с помощью метода многоугловой спектральной эллипсометрии с использованием методики, описанной подробно в работе [337]. В расчётах мы

использовали оптическую модель однородной изотропной плёнки неизвестной толщины и с неизвестной диэлектрической проницаемостью на изотропной подложке *Si* с известными оптическими характеристиками. Измерения проводились на спектральном эллипсометре «Эллипс-1891» при $T = 296\text{ K}$.

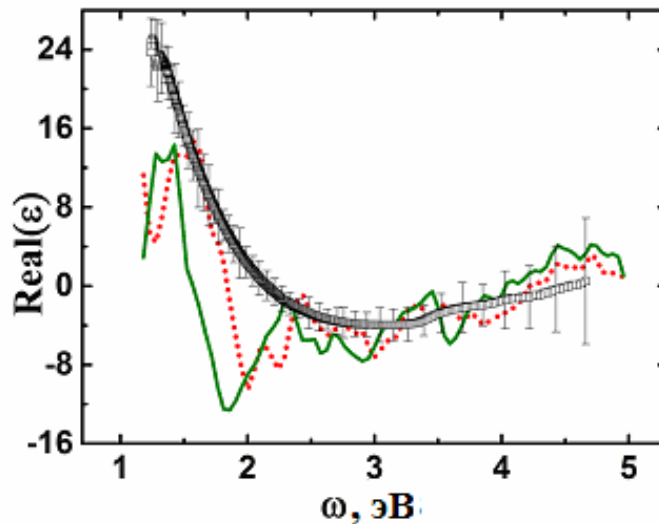


Рисунок 5.22 – Реальная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon' = \text{Re}(\epsilon)$ силицида Fe_3Si . Квадраты обозначают экспериментальные данные, пунктирная линия представляет собой результат G_0W_0 , сплошные линии отображают результат расчёта scGW

Из рассчитанной диэлектрической проницаемости плёнки Fe_3Si (рисунки 5.22-5.23) в дальнейшем были вычислены другие оптические характеристики, такие как показатель преломления n , коэффициент поглощения k , отражательная способность R , функция потери энергии электронов L , показатель поглощения α (рисунки 5.24-5.28), которые были рассчитаны по формулам, приведённым в соответствующих подписях к рисункам. Рассчитанные оптические характеристики показывают только качественное согласие с экспериментальными данными. По сравнению с резкими изменениями, наблюдаемыми на теоретических кривых, экспериментальные кривые оказываются весьма гладкими. Существует целый ряд факторов в реальных образцах, которые могут

способствовать размытию резких пиков, определяемых теоретически. Такими факторами могут быть дислокации и дефекты упаковки, возникающие в ходе коалесценции эпитаксиальных островков, беспорядок в заполняемости позиций Si и Fe в кристаллической структуре Fe_3Si (Таблица 5.4). Кроме того, вклад в размытие спектров могут вносить тепловые процессы. Ни один из этих факторов не принимается во внимание ни одним из использованных теоретических приближений: GGA, G_0W_0 и GW. Тем не менее, феноменологическое разглаживание в теоретические кривые введено не было в надежде, что будущие эксперименты (в частности, при низкой температуре), возможно, покажут более подробную структуру. По этой причине в настоящее время можно выполнить только качественное сравнение эксперимента и теории.

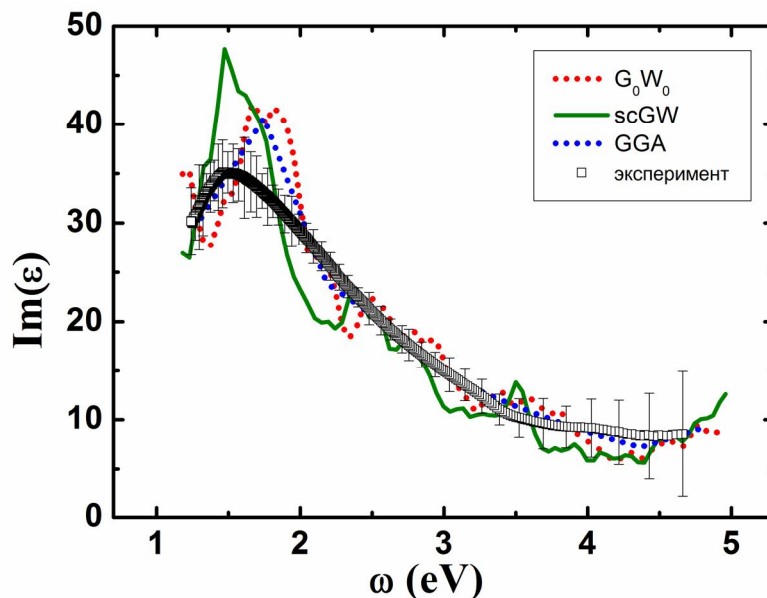


Рисунок 5.23 – Мнимая часть диэлектрической проницаемости $\epsilon'' = \text{Im}(\epsilon)$ силицида Fe_3Si . Квадраты обозначают экспериментальные данные, синяя пунктирная линия представляет результат GGA, красная пунктирная линия представляет результат G_0W_0 , зелёная сплошная линия отображает результат расчёта scGW

Анализ данных диэлектрической проницаемости (рисунки 5.22 и 5.23) показывает, что теоретические кривые достаточно хорошо описывают эксперимент в интервале частот $\omega = 2.2\text{--}5$ эВ. В интервале частот $\omega = 1.2\text{--}2.2$ эВ

теоретические кривые лежат ниже экспериментальной. Причём положение пика $\omega_{G_0W_0}^0 \sim 1.7$ эВ, рассчитанного в приближении G_0W_0 , отличается от положения пика, рассчитанного в приближении scGW ($\omega_{scGW}^0 \sim 1.25$ эВ).

Основной особенностью эксперимента, четко наблюдаемой в мнимой части диэлектрической проницаемости (рисунок 5.23), является широкий пик при энергии световой волны ~ 1.5 эВ. Приближение G_0W_0 даёт пик при ~ 1.8 эВ, в то время как scGW смещает положение этого пика в направлении экспериментально наблюдаемой позиции, ~ 1.5 эВ. Анализ показывает, что основной вклад в формирование этого пика происходит от спиновых состояний, направленных вниз [352].

Смещение пика при расчёте scGW по сравнению с G_0W_0 расчётом происходит за счёт сдвига scGW T_{2g} зоны, заполненной электронами со спином вниз на величину около 0.3 эВ от значения G_0W_0 . Можно также ожидать, что большее значение беспорядка между позициями Fe_2 и Si в пленке Fe_3Si , приводит к уширению пиков при энергиях фотонов ~ 2.5 и ~ 3.5 эВ, в то время как в два раза меньшее разупорядочение между позициями Fe_1 и Si меньше влияет на уширение пиков.

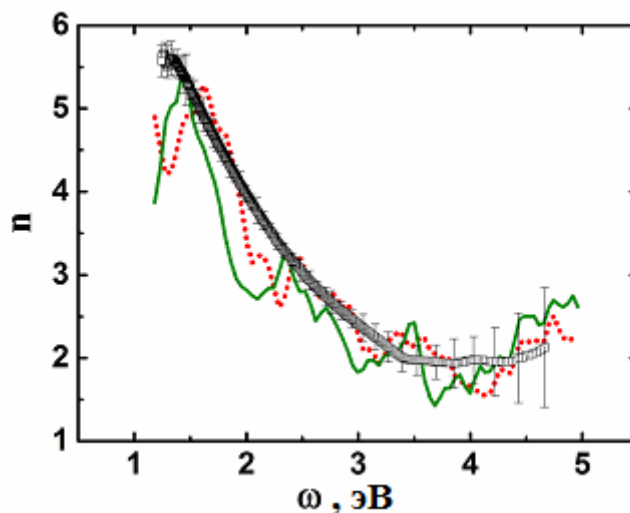


Рисунок 5.24 – Показатель преломления $n = \{[|\epsilon| + Re(\epsilon)] / 2\}^{1/2}$ силицида Fe_3Si . Квадраты обозначают экспериментальные данные, пунктирная линия представляет собой результат G_0W_0 , сплошные линии отображают результат расчёта scGW

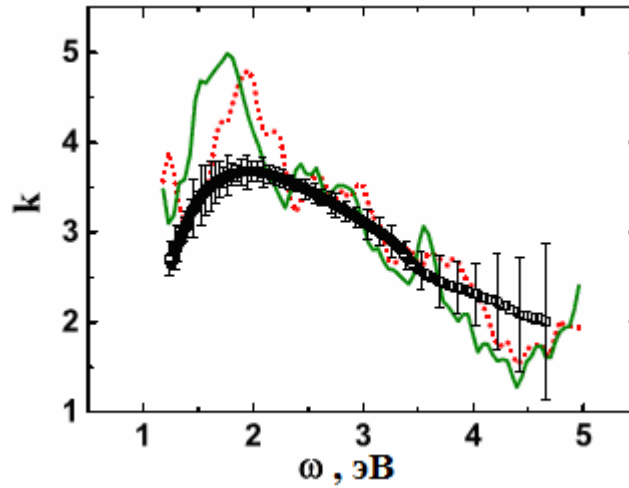


Рисунок 5.25 – Коэффициент поглощения $k = \{[\epsilon - \text{Re}(\epsilon)] / 2\}^{1/2}$ силицида Fe_3Si .

Квадраты обозначают экспериментальные данные, пунктирная линия представляет собой результат G_0W_0 , сплошные линии отображают результат расчёта scGW

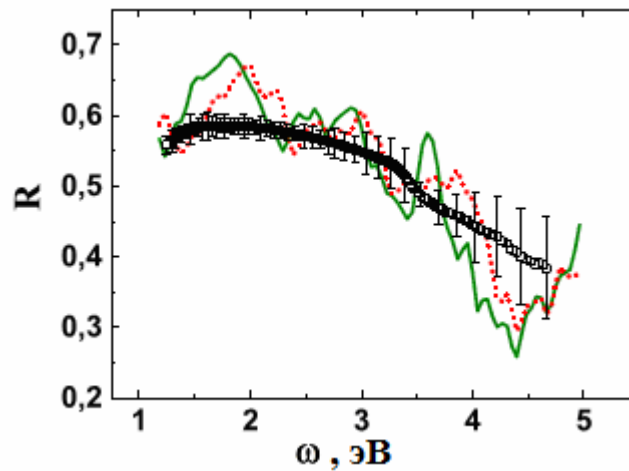


Рисунок 5.26 – Отражательная способность $R = \{[(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]\}$ силицида Fe_3Si .

Квадраты обозначают экспериментальные данные, пунктирная линия представляет собой результат G_0W_0 , сплошные линии отображают результат расчёта scGW

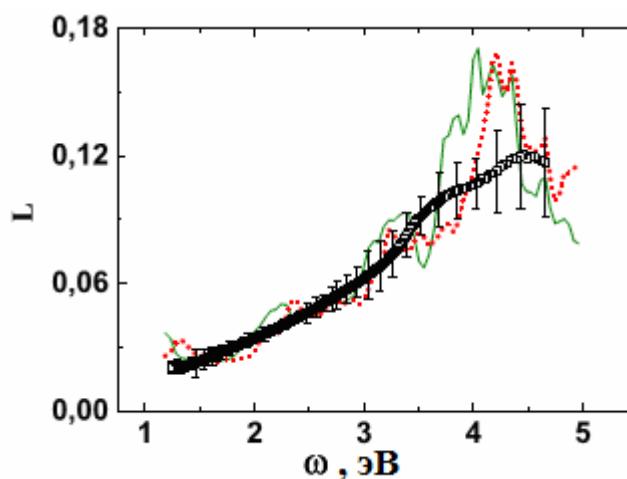


Рисунок 5.27 – Функция потери энергии электронов $L = Im(\epsilon)/|\epsilon|^2$ силицида Fe_3Si .

Квадраты обозначают экспериментальные данные, пунктирная линия представляет собой результат G_0W_0 , сплошные линии отображают результат расчёта scGW

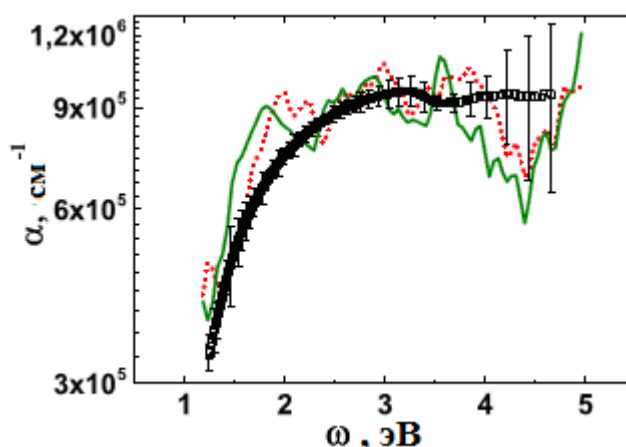


Рисунок 5.28 – Показатель поглощения $\alpha = 2\omega k/c$ силицида Fe_3Si . Квадраты обозначают экспериментальные данные, пунктирная линия представляет собой результат G_0W_0 , сплошные линии отображают результат расчёта scGW

Поведение показателя преломления (рисунок 5.29) похоже на поведение вещественной части диэлектрической проницаемости: scGW смещает основной пик в правильном направлении по сравнению с приближением G_0W_0 . Провал при $\omega \sim 4.4$ эВ, предсказываемый как в приближении G_0W_0 , так и в scGW, в эксперименте, возможно, замывается большими приборными ошибками,

присущими экспериментам в этой области частот. Последнее утверждение в этой области частот справедливо также для отражательной способности (рисунок 5.26), функции потерь энергии электронов (рисунок 5.27) и показателя поглощения (рисунок 5.28).

Таким образом, низкоэнергетические пики, предсказываемые как G_0W_0 так и $scGW$ в реальной части диэлектрической проницаемости, отражательной способности, коэффициента поглощения и показателя поглощения, не видны на экспериментальных кривых. Однако они хорошо видны в спектре оптической проводимости.

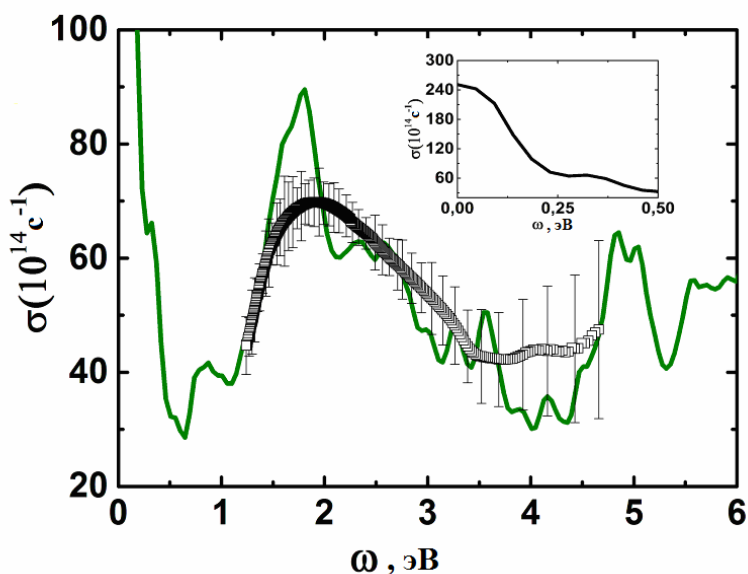


Рисунок 5.29 – Оптическая проводимость Fe_3Si , теоретический расчёт в рамках самосогласованного метода $scGW$ обозначен сплошной линией, экспериментальные результаты показаны символами. На вставке показана рассчитанная проводимость при низких частотах

На рисунке 5.29 также приведено сравнение рассчитанных и измеренных экспериментально спектров оптической проводимости. Видно, что есть качественное согласие с экспериментом при частотах, доступных в наших измерениях. В этом диапазоне частот доминирующий вклад в проводимость дают

межзонные переходы. При учёте внутризонных переходов низкочастотная расходимость обрезается величиной статической проводимости.

В рамках зонных расчётов возможна оценка статической проводимости в модели Друде-Лоренца $\sigma_0 = (\omega_p^2 \tau)/4\pi$, в которую входят вычисленные из первых принципов параметры электронной структуры – плазменная частота, и один феноменологический параметр – время релаксации. При типичном для $3d$ металлов значении времени релаксации $\tau = 10$ фс [356] мы получили для Fe_3Si величину статической проводимости $\sigma_0 = 2.5 \cdot 10^6$ См/м. Измеренная на наших образцах проводимость при температуре 6.7 К оказалась равной $\sigma_0 = 1.82 \cdot 10^6$ См/м. Сравнивая её с проводимостью чистого железа 10^7 См/м, мы видим, что у силицида Fe_3Si проводимость меньше, чем у чистых металлов, хотя он и является металлическим соединением. Намного меньшее значение температуры Кюри (390 К) для фазы Fe_5Si_3 может обуславливать более сильные спиновые флуктуации и их влияние на проводимость и термоэлектрические свойства в области температур порядка 400 К по сравнению с Fe_3Si .

5.5 Исследование транспортных свойств структуры на основе $Fe_3Si/Si(111)$

Исследования отклика магнитных наноразмерных систем на протекание спин-поляризованного тока принесли в последние годы много результатов, которые сделали весьма привлекательной идею использования спина электрона в качестве активного элемента для хранения, обработки и передачи информации [357, 358].

Одно из самых привлекательных и бурно развивающихся направлений в спинтронике в настоящее время – изучение гибридных наноструктур, представляющие собой различные комбинации немагнитных полупроводниковых и ферромагнитных (ФМ) элементов [359]. Такие структуры объединяют огромный потенциал традиционной полупроводниковой электроники с

потенциалом магнитных материалов – возможностью управлять электронным транспортом, манипулируя спиновым состоянием электронов или использовать спиновый транспорт. Таким образом, функциональные возможности гибридных структур могут быть существенно расширены и даже могут приобрести принципиально новое качество за счёт использования наряду с зарядом также и спиновых степеней свободы.

На пути к практическому применению гибридных структур в настоящий момент решается целый ряд вопросов фундаментального характера, включая такие, как спиновая инжекция в полупроводник, детектирование спиновой поляризации, спиновая аккумуляция, эффективное управление спиновым транспортом в полупроводнике, спиновая диффузия, спиновая релаксация и др.

Одна из главных проблем, возникающая при объединении ферромагнитных (ФМ) и полупроводниковых элементов в гибридных наноструктурах, связана с «рассогласованием проводимостей» контактирующих материалов [360]. Большинство представленных ранее 2000 года экспериментальных работ по инжектированию спин-поляризованных электронов из ФМ металла в полупроводник демонстрируют эффективность менее 1 % [361, 362], в то время как инжекция из магнитных в немагнитные полупроводники более эффективна и достигает 90 % [363, 364]. Обычно в экспериментах по спиновой инжекции из ферромагнитного металлического контакта используется такая геометрия, в которой ФМ металл является как инжектором, так и детектором. Предполагается, что ток в ФМ спин-поляризован вследствие различной плотности состояний для электронов со спином вверх и со спином вниз. Тогда сопротивление устройства с двумя ФМ контактами будет зависеть от относительной намагниченности этих контактов.

При выборе материалов для гибридных структур обычно возникает конкуренция нескольких факторов и окончательный выбор оптимального варианта не очевиден. Когда речь идёт о ФМ металле, то здесь основное требование – высокая спиновая поляризация электронов проводимости для

эффективной спиновой инжекции и детектирования. Наиболее привлекательными представляются ФМ металлы $3d$ подгруппы и их сплавы, что определяется относительной простотой технологии получения тонких плёнок из этих материалов и высокими температурами перехода в состояние с ферромагнитным упорядочением. Расчёты и экспериментальные исследования дают максимальные величины поляризации для ФМ переходных металлов, равные 10–45 %.

Что касается полупроводника для гибридных структур, выбор кажется очевидным – это либо $AsGa$, либо Si . Действительно, практически вся современная классическая электроника построена именно на этих полупроводниках. В случае кремния решается ещё ряд проблем принципиального характера. Прежде всего, этот материал обладает слабым спин-орбитальным взаимодействием, поэтому он характеризуется большим временем жизни спинового состояния и, соответственно, большой длиной спиновой диффузии (с сохранением когерентного спинового состояния). Эти параметры чрезвычайно важны с практической точки зрения, поскольку определяют эффективность сохранения и передачи спиновой информации. Кроме того, если остановить выбор на Si , решается вопрос формирования потенциального барьера между полупроводником и ФМ металлом. Можно использовать довольно распространённый в кремниевой технологии подход – формирование диэлектрических слоёв SiO_2 , которые и будут играть роль потенциальных барьеров. Однако слабое спин-орбитальное взаимодействие в Si ограничивает возможности электростатического контроля спиновых ансамблей в полупроводнике [365]. Формируемый диэлектрический слой SiO_2 , как правило, оказывается аморфным и заранее неизвестно, будет ли сохраняться спиновая поляризация электронов, инжектированных в полупроводник через такой потенциальный барьер.

Выбор топологии ФМ элементов и гибридных структур в целом тоже является важной проблемой, решению которой уделяется много внимания при развитии и совершенствовании гибридных структур. Прежде всего, надо отметить,

что устройства современной полупроводниковой электроники в основном построены с использованием планарной геометрии, поэтому имеет смысл использовать не только латеральный транспорт (поперёк слоёв) в локальных участках структуры, но и так называемую геометрию «ток в плоскости» структуры (англ. current-in-plane (CIP) geometry), при которой ток течёт вдоль интерфейсов структуры. Как показывают исследования, в этом случае можно ожидать проявления принципиально новых транспортных и магнитотранспортных эффектов, например, связанных с эффектами переключения токовых каналов [171, 191, 366–368].

При создании функциональных устройств на основе гибридных структур, где в качестве ФМ слоя использовался ферромагнитный силицид Fe_3Si толщиной 68.6 нм, было выявлено несколько проблем [369]. Во-первых это неравномерность травления ферромагнитного силицида Fe_3Si из-за одновременного присутствия атомов металла и полупроводника, и отклонение боковых стенок вытравливаемого профиля от нормали, образование клина травления, растворение материала под защитной маской.

После подробного исследования процессов травления плёнок ферромагнитного силицида Fe_3Si был выбран оптимальный режим изготовления многотерминальных планарных устройств на основе гибридных структур $Fe_{74,7}Si_{25,3}/Si$, при котором использовалось жидкостное химическое травление в смеси плавиковой и азотной кислот ($HF:HNO_3:H_2O = 1:2:400$) [370]. Для формирования требуемой топологии ферромагнитного многотерминального планарного устройства использовалась фотолитография микронного разрешения. При данном режиме плёнка силицида Fe_3Si , не покрытая фоторезистом, вытравливается в кислотном растворе, в то время как оставшаяся часть плёнки остается нетронутой.

С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) нами было показано, что травление происходит вертикально, обеспечивая хорошее качество получаемых

структур (рисунок 5.30). Кроме того, скорость травления для плёнки силицида состава $Fe_{74,7}Si_{25,3}$ составила 5.18 нм/с.

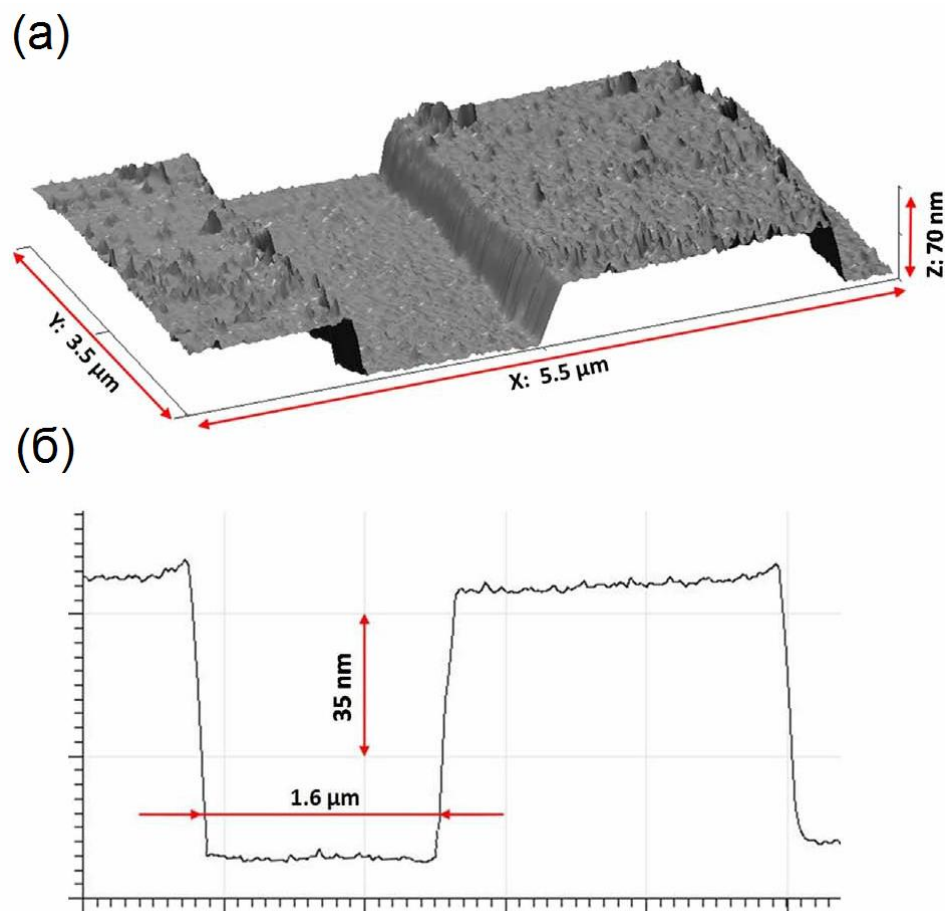


Рисунок 5.30 – АСМ изображение (а) и одномерный профиль (б) устройство $Fe_{74,7}Si_{25,3}/Si(111)$

Проверка процесса травления выполнялась с помощью керровской микроскопии. Для готового устройства Fe_3Si/Si была снята «магнитная карта» с разрешением 3 мкм, отображающая поверхностное распределение угла вращения плоскости поляризации отражённого света в магнитном поле. Данный эксперимент помог установить, что плёнка полностью стравилась там, где маска отсутствовала. В то же время величина сигнала магнитооптического эффекта от электродов Fe_3Si практически постоянна, что подтверждает высокое качество плёнки и хорошую защиту Fe_3Si маской фоторезиста во время травления (рисунок 5.31).

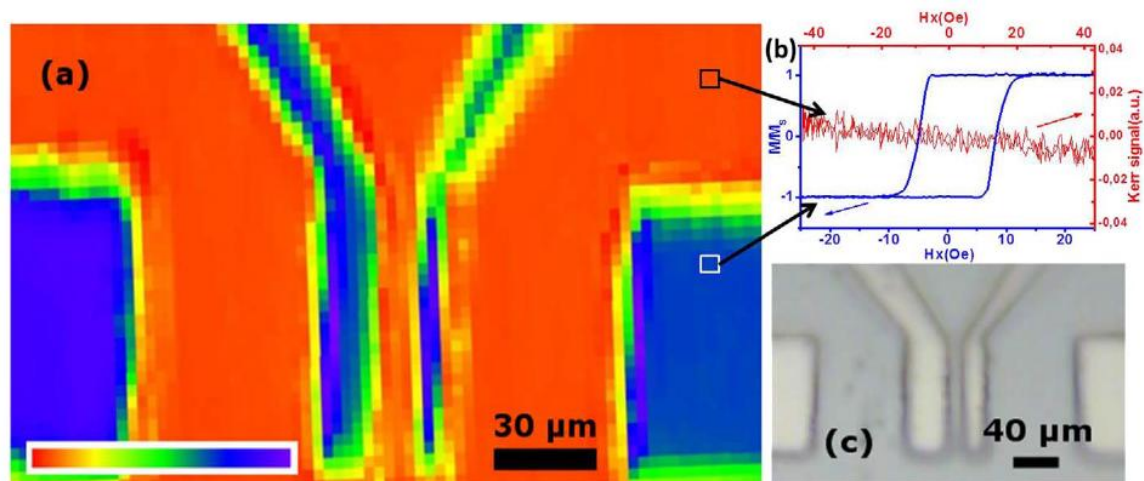


Рисунок 5.31 – «Магнитная карта» – изображение керровской микроскопии (а), петля перемангничивания МОКЕ (б), оптическое изображение четырёхтерминального устройства Fe_3Si/Si (с)

Дополнительная проверка удачного травления силицида железа была выполнена при помощи сравнения транспортных свойств плёнки Fe_3Si и устройства на основе данного силицида. Температурные зависимости сопротивления двух образцов показаны на рисунке 5.32. В исследуемой области температур, как и ожидалось, сопротивление плёнки Fe_3Si демонстрирует типичное металлическое поведение. Кроме того, величина удельного сопротивления возрастает от 55 мкОм·см при 4.2 К до 120 мкОм·см при 300 К, что сравнимо с другими результатами [371, 372]. Хорошо различимый перегиб (рисунок 5.32, правая ось) около 250 К можно связать с наличием эффекта переключения каналов. Такое явление было обнаружено в различных структурах, таких как $Cu_{80}Co_{20}$ [366], Fe_3O_4 [373], Fe [171], $LSMO$ [374] и других проводящих плёнках, выращенных на кремниевой подложке.

Температурная зависимость сопротивления планарного устройства (с расстоянием между металлическими электродами 5 мкм), напротив, показывает полупроводниковый характер зависимости, а величина его сопротивления на три порядка больше в сравнении с плёнкой.

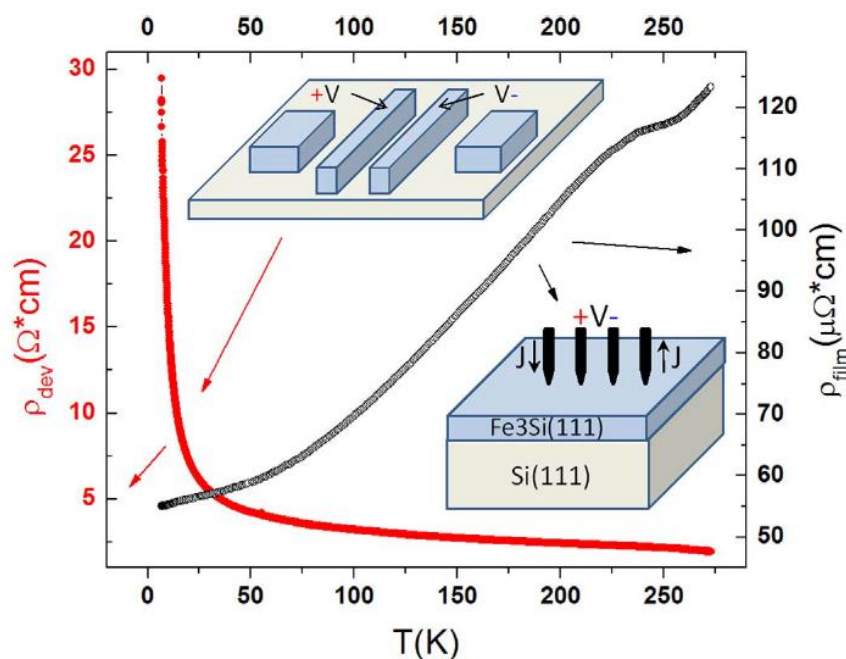


Рисунок 5.32 – Температурные зависимости сопротивления Fe_3Si плёнки (правая ось) и $Fe_3Si/Si(111)$ планарного устройства (левая ось). На вставке показана геометрия эксперимента для обоих образцов

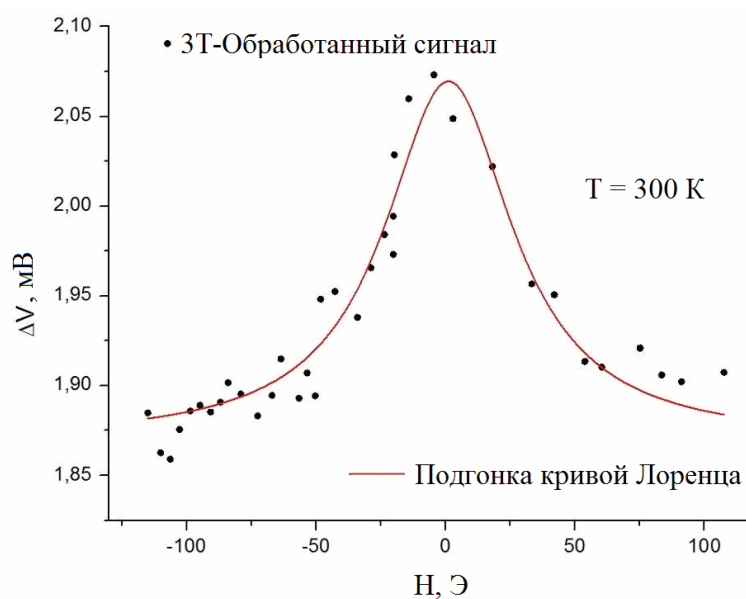


Рисунок 5.33 – Полевая зависимость нелокального напряжения во внешнем магнитном поле, перпендикулярном плоскости планарного устройства Fe_3Si/Si

Для нескольких многотерминальных планарных устройств Fe_3Si/Si с различным расстоянием между ферромагнитными электродами (от 3 до 100 мкм)

были выполнены экспериментальные исследования спин-зависимых транспортных эффектов измерения прямого и обратного эффекта Ханле [375]. Зависимость поляризации спинов или спиновой аккумуляции μ_s от B имеет приблизительно вид Лоренцевской линии (рисунок 5.33), которая дается следующим выражением

$$m_s(B) = m_s(0) / (1 + (w_L \tau_s)^2), \quad (5.10)$$

где w_L – частота Лармора, а τ_s – время жизни спинового состояния. Ширина «линии Ханле» на полувысоте дает время жизни спинового состояния ($w_L = 1/\tau_s$), также можно получить и значение длины спиновой диффузии $L_s = (D \tau_s)^{1/2}$, где D , константа диффузии, которую как правило получают из измерений подвижности.

Исследования эффекта Ханле в трёхтерминальной геометрии при приложении магнитного поля, перпендикулярного плоскости образца, показали, что в наших структурах реализуется эффект спиновой аккумуляции при комнатной температуре (рисунок 5.33).

Из полевых зависимостей нелокального напряжения, хорошо аппроксимирующихся функцией Лоренца, были рассчитаны длина спиновой диффузии и время жизни спинового состояния в кремнии при 300 К, которые составили примерно 400 нм и 150 пс соответственно. Полученные значения времени жизни являются типичными для кремния. Так время жизни спинового состояния, например, для структуры с эпитаксиальным туннельным барьером из $MgO(001)$ и электродом $Fe(001)$ в высоко допированном p - Si составляет 133 пс [376]. В статье [377] приводятся значения времени жизни в высоко допированном p - Si с туннельным барьером Al_2O_3 для различных ферромагнитных электродов Fe , Co и $Ni_{80}Fe_{20}$, которые составляют 60 пс, 110 пс и 270 пс соответственно. В работе [378] для структуры Fe_3Si/n - Si с δ -допированным слоем и барьером Шотки $\tau_s = 470$ пс.

ГЛАВА 6 НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ РОСТА Mn НА Si

Для создания заданных магнитных структур на поверхности кремния на основе тонких плёнок силицидов марганца требуется детальное понимание процессов взаимодействия атомов Mn с поверхностью кремния, а также реакций, протекающих в системе Mn/Si при повышенных температурах. До сих пор основное внимание исследователей, занимавшихся проблемой синтеза силицидов марганца на монокристаллическом кремнии, привлекала область малых покрытий (от субмонослойных до нескольких монослоёв Mn) [44, 45, 52, 379–384]. Имеются также работы, в которых толщина нанесённых плёнок составляла десятки и сотни нанометров [385, 386]. Исследований же, выполненных в промежуточном диапазоне покрытий (1–3 нм), представляющем значительный практический интерес, насколько нам известно, до сих пор не проводилось.

6.1 Начальные стадии роста плёнок марганца на поверхности $Si(100)2 \times 1$

В данном разделе представлены результаты исследования начальных стадий роста плёнок Mn на подложке кремния $Si(100)2 \times 1$, изучению процессов роста на которой уделялось меньше внимания. Используя метод фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения, мы впервые выявили эволюцию изменения фазового состава плёнки с ростом покрытия.

Эксперименты, проводившиеся в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-8} Па), были выполнены на Российско-германском канале синхротронного излучения на накопительном кольце HZB BESSY II. Кремниевые образцы, использовавшиеся в качестве подложек, изготавливались из пластин монокристаллического кремния 60КДБ5-10. Отклонение кристаллографической ориентации поверхности образцов от грани (100) не превышало 0.2° . Очистка поверхности кремния проводилась стандартным способом: сначала химической обработкой *ex situ* по

методу Ишизака-Шираки [82], а затем высокотемпературным прогревом в глубоком вакууме. Такая процедура обеспечивала получение атомно-чистой реконструированной поверхности, характеризуемой чёткой картиной дифракции медленных электронов типа $Si(100)2\times 1$. Чистота поверхности образцов контролировалась также методом фотоэлектронной спектроскопии при энергии возбуждающих фотонов 600 эВ.

Марганец на поверхность кремния наносился при комнатной температуре из тщательно дегазированного источника, в котором тигель с испаряемым металлом нагревался электронной бомбардировкой. Скорость напыления Mn составляла примерно 0.05 нм/мин, а покрытие варьировалось в диапазоне от 0 до 2 нм с шагом, равным ~ 0.2 нм. При этом после каждого напыления снималась серия спектров остовных фотоэлектронов кремния ($Si\ 2p$) и марганца ($Mn\ 3p$), а также спектров валентной зоны, которые возбуждались фотонами с энергией 130 эВ. Такой выбор энергии обеспечивал максимальную поверхностную чувствительность метода. Измерения проводились с использованием спектрометра CLAM, оснащённого двухсотмиллиметровым полусферическим анализатором. Энергетическое разрешение прибора (с учётом монохроматора) составляло 100 мэВ.

Динамика изменения наиболее характерных линий фотоэлектронного спектра с ростом покрытия иллюстрируется данными, представленными на рисунках 6.1-6.3. На первом из них показано несколько типичных спектров $2p$ электронов кремния, измеренных на разных стадиях формирования плёнки марганца на кремнии при комнатной температуре. Нижний спектр относится к исходной поверхности чистого кремния. Он наглядно демонстрирует дублетную структуру данной линии, а также ряд особенностей, характерных для реконструированной поверхности $Si(100)2\times 1$ [387, 388]. Напыление марганца на кремний приводит не только к обычному затуханию линии $Si\ 2p$ электронов, но и к значительному её энергетическому сдвигу в сторону меньших энергий связи, а также изменению самой формы линии.

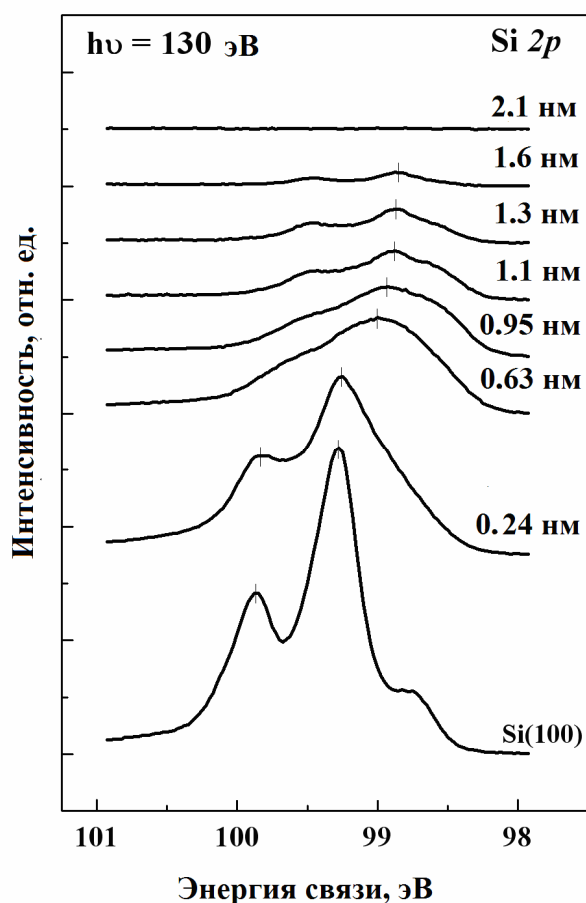


Рисунок 6.1 – Спектры $2p$ -электронов кремния, полученные для разных доз напыления марганца на поверхность $Si(100)2\times1$ при комнатной температуре

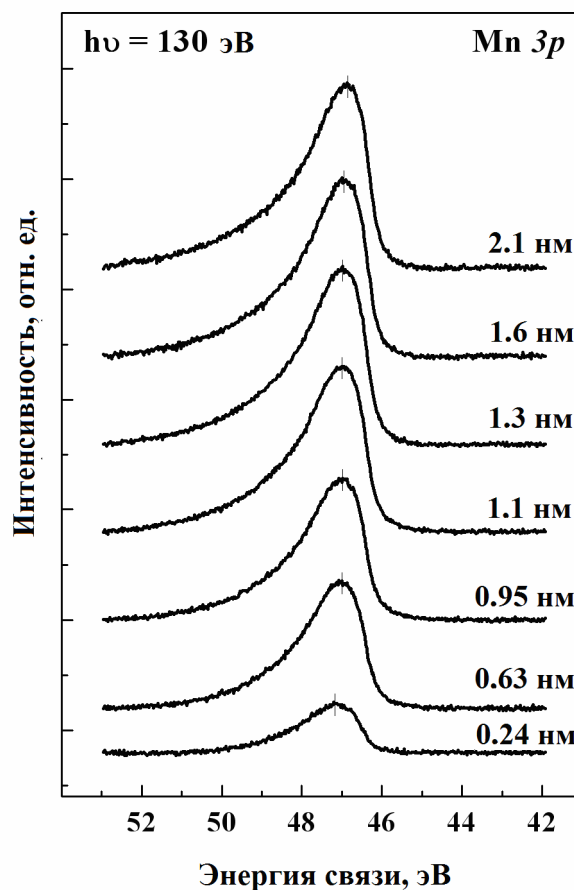


Рисунок 6.2 – Спектры $3p$ -электронов марганца, измеренные при нанесении Mn на кремний

Следует подчеркнуть, что все эти изменения протекают в довольно широком интервале покрытий (примерно до 1.3 нм Mn). Такое поведение рассматриваемой линии свидетельствует о высокой реакционной способности исследуемой системы и о формировании в области интерфейса силицидов марганца либо иных фаз с участием атомов Si и Mn .

Сделанный вывод подтверждается также анализом спектров $3p$ электронов марганца, измеренных на разных стадиях формирования плёнки (рисунок 6.2). Поскольку данная линия является мультиплетной и в силу этого характеризуется

существенно большей шириной, чем линия $Si\ 2p$, изменение её формы и положения не столь заметно, как в случае данных на рисунке 6.1. Тем не менее, из рисунка 6.2 видно, что с ростом покрытия наблюдается систематический сдвиг максимума $Mn\ 3p$ электронов в сторону меньших энергий. При переходе от 0.24 к 2.1 нм Mn этот сдвиг, отражающий изменение состояния атомов марганца в анализируемом приповерхностном слое, составляет 0.3 эВ.

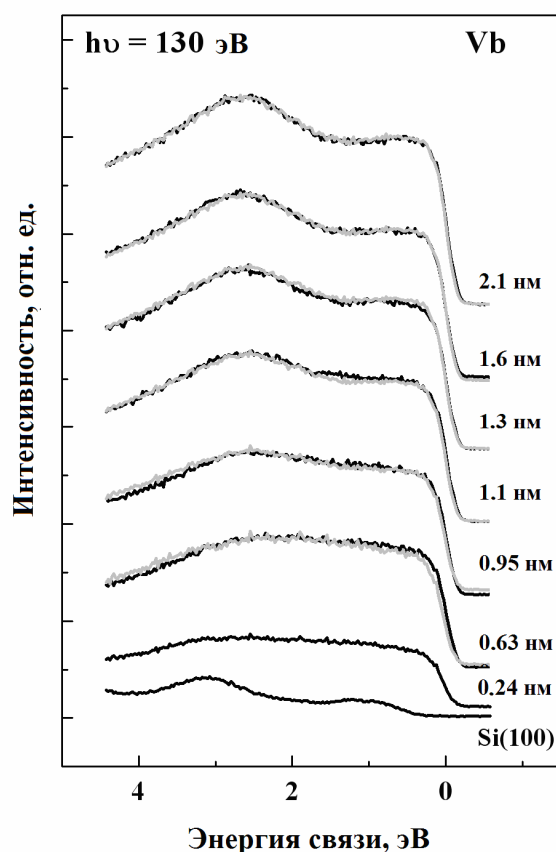


Рисунок 6.3 – Спектры валентных электронов, полученные для разных доз напыления марганца на кремний (чёрные кривые) и результаты их моделирования (серые кривые)

Анализ спектров валентных электронов (рисунок 6.3) также показывает, что они тоже чувствительны к напылению марганца. Нанесение плёнки с эффективной толщиной 0.24 нм Mn приводит к резкому росту эмиссии электронов, возбуждённых из состояний вблизи уровня Ферми, что

свидетельствует о существенном повышении плотности электронных состояний в этой области энергий. Заметно усиливается при этом и эмиссия электронов валентной зоны в энергетическом интервале до ~ 3 эВ.

Дальнейшее увеличение дозы напыления постепенно меняет форму спектра до тех пор, пока в нём не начинают доминировать два широких максимума при энергиях 0.3 и 2.5 эВ, типичных для образцов массивного марганца. Таким образом, динамика изменения спектров валентной зоны также свидетельствует о том, что межфазная граница *Mn-Si* не является атомно-резкой и росту плёнки чистого марганца в данной системе предшествует формирование интерфейсного слоя.

Проведённый количественный анализ всей совокупности измеренных спектров позволил получить более детальную информацию о формировании рассматриваемого интерфейса. За основу был выбран подход, который хорошо зарекомендовал себя при исследовании системы *Co/Si* [389, 390]. В данном подходе анализ *Si 2p* спектров позволяет выявить моды, соответствующие различным фазам, образующимся при формировании интерфейса [391]. Разложение измеренных *Si 2p* спектров на элементарные составляющие проводилось с помощью стандартной процедуры, описанной в работе [392]. Полученные с её помощью результаты иллюстрирует рисунок 6.4. Для наглядности все анализируемые спектры на рисунке 6.4 приведены с вычтенным фоном и нормированы на максимум интенсивности.

Исходный спектр чистого кремния показан точками в верхней части рисунка 6.4. Он складывается из объёмной составляющей (*B*) и четырех поверхностных мод, обозначенных разной штриховкой, которые обусловлены реконструкцией поверхности *Si(100)2×1* [387, 388]. Последние, как известно, представляют собой моды верхних и нижних атомов димеров (*S_u* и *S_d*), атомов первого слоя (*S₁*) и атомов второго слоя (*S₂* и *S₂'*). Представленное на рисунке разложение спектра кремния на перечисленные составляющие (сплошная линия) хорошо согласуется как с экспериментом, так и с литературными данными.

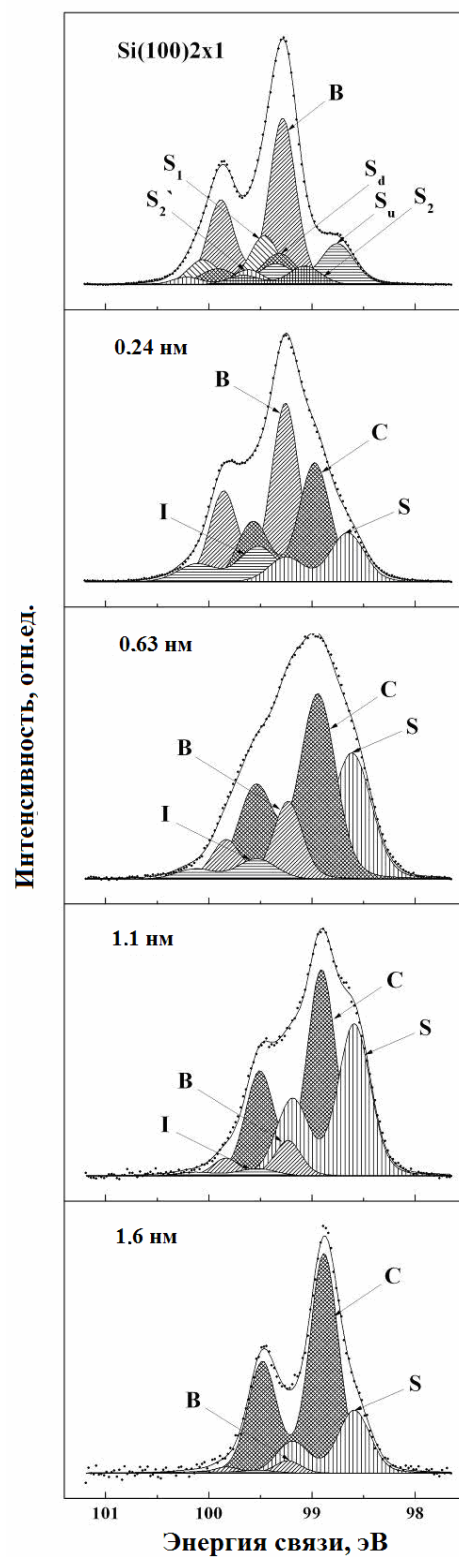


Рисунок 6.4 – Результаты разложения спектров *Si 2p*-электронов на элементарные составляющие. Разной штриховкой обозначены моды спектров, соответствующие различным химическим фазам

Нанесение марганца на поверхность кремния сразу же приводит к исчезновению указанных выше поверхностных мод. Это говорит о том, что на подложке уже не остаётся оголённых участков кремния, обладающих реконструированной поверхностью. Вместо поверхностных мод в спектрах появляются новые компоненты.

Следует отметить, что для адекватного описания экспериментальных данных, полученных на всех стадиях формирования интерфейса, помимо указанной выше моды *B* было необходимо ввести в рассмотрение три дополнительные компоненты, обозначенные на рисунке 6.4 буквами *C*, *I* и *S*, энергии связи которых равны соответственно 98.97, 99.52 и 98.66 эВ. Все эти новые моды проявились уже после нанесения 0.24 нм *Mn* на поверхность кремния, однако динамика изменения их интенсивности с ростом покрытия оказалась разной. Так, если мода *C* постоянно усиливалась с увеличением дозы напыления и становилась доминирующей в спектре после нанесения 1.1 нм *Mn*, то мода *I*, наоборот, довольно быстро затухала, а зависимость интенсивности моды *S* от покрытия имела максимум при 0.95 нм *Mn*. Принимая во внимание полученные ранее результаты по формированию интерфейсов *Co/Si* и *Fe/Si* [389, 390, 393], такое поведение рассматриваемых компонент спектра можно объяснить, если предположить, что первая из них (*C*) соответствует твёрдому раствору кремния в марганце, вторая (*I*) – интерфейсному моносилциду марганца, а третья (*S*) – кремнию, сегрегированному на поверхности указанного раствора. В пользу такой интерпретации мод свидетельствует также сопоставление соответствующих им значений энергии связи *Si 2p* электронов. Действительно, сдвиг моды *C* к меньшим по сравнению с модой *I* энергиям обусловлен усилением роли процессов релаксации в более металлизированном по сравнению с *Mn-Si* твёрдом растворе кремния в марганце. Что же касается моды *S*, которая характеризуется наибольшим отрицательным энергетическим сдвигом, равным -0.6 эВ относительно моды *B*, то столь большое значение типично для сегрегированного кремния [38, 391]. Эффект избыточного накопления кремния на поверхности

металлов, а также их силицидов наблюдался в ряде работ и объясняется более низкой величиной поверхностной энергии кремния по сравнению с металлами [38, 394, 395].

Наконец, следует отметить, что сделанный вывод о формировании на поверхности $Si(100)2\times 1$ тонкого слоя интерфейсного силицида марганца, а также твёрдого раствора кремния в марганце согласуется с результатами работы [44], авторы которой провели сходный с нашим эксперимент, напылив на поверхность кремния 1.2 монослоя Mn .

Опираясь на определённые из эксперимента зависимости интенсивности всех мод $Si\ 2p$ спектров от покрытия и предположение об экспоненциальном затухании сигнала с увеличением глубины, мы оценили толщины слоёв интерфейсного силицида, твёрдого раствора кремния в марганце, а также сегрегированного кремния для разных доз напыления Mn [396]. Полученные результаты представлены на рисунке 6.5.

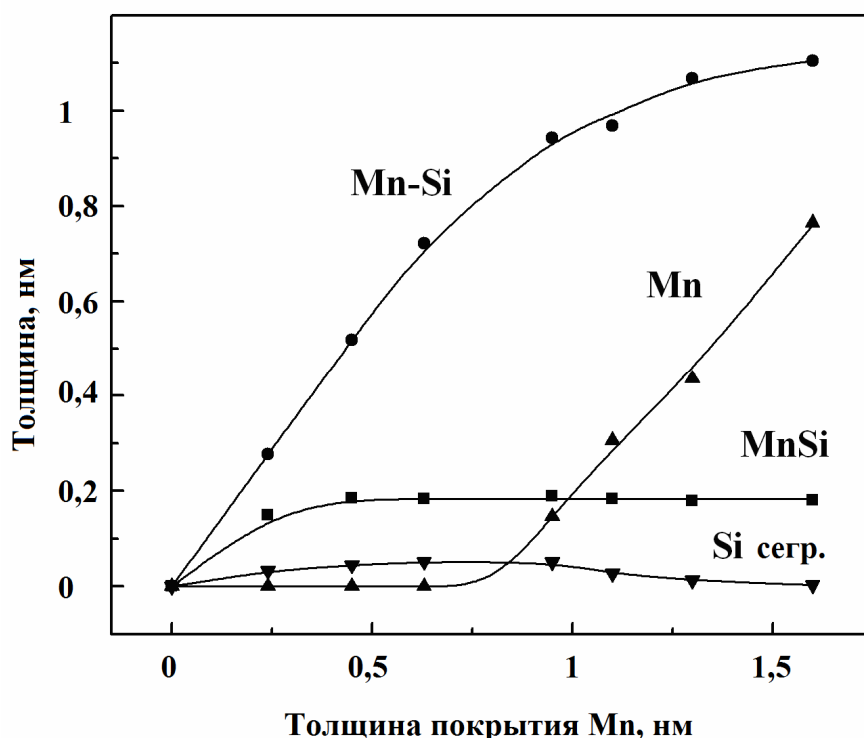


Рисунок 6.5 – Зависимости средней толщины слоёв различных химических фаз, образующихся в области интерфейса Mn/Si , от величины покрытия

Оказалось, что на ранней стадии формирования интерфейса Mn/Si на поверхности кремния быстро образуется тонкий слой силицида $MnSi$, эффективная толщина которого (0.18 нм) остаётся неизменной при покрытиях более 0.4 нм Mn . На этом слое сразу же образуется плёнка твёрдого раствора $Mn-Si$, рост которой замедляется после нанесения 0.9 нм Mn в связи с началом формирования на ней плёнки чистого марганца. При этом в диапазоне покрытий до ~ 1.6 нм на поверхности образца имеется субмонослойная плёнка сегрегированного кремния, степень покрытия которой достигает 0.4 монослоя после напыления 0.95 нм Mn .

Описанный выше сценарий формирования интерфейса Mn/Si подтверждается результатами анализа спектров валентных электронов [396], показанных на рисунке 6.3. На нём помимо уже рассмотренных экспериментальных данных представлены и результаты их моделирования, показанные серыми кривыми. Эти зависимости были получены суммированием трёх эталонных спектров, соответствующих кремниевой подложке с интерфейсным силицидом, слою твёрдого раствора кремния в марганце и плёнке чистого марганца. При этом в качестве первого эталонного спектра использовался спектр, измеренный после напыления 0.24 нм Mn . Для описания твёрдого раствора кремния в марганце использовалась разностная кривая, полученная вычитанием из спектра, измеренного после нанесения 0.63 нм Mn , аналогичных данных для 0.48 нм Mn . Такой выбор был обусловлен тем, что в этом интервале покрытий согласно рисунку 6.5 происходит лишь увеличение толщины слоя твёрдого раствора. Что же касается плёнки чистого марганца, то для неё в качестве эталонного использовался спектр, полученный после нанесения 2.1 нм Mn . Весовые множители, с которыми суммировались указанные спектры, определялись с учётом толщин слоя твёрдого раствора и плёнки Mn , предварительно найденных из анализа $Si\ 2p$ спектров, и экспоненциального поглощения эмитируемых фотоэлектронов при движении сквозь эти слои к поверхности. Из рисунка 6.3 видно, что предложенная простая модель вполне

удовлетворительно описывает эксперимент во всём исследованном диапазоне покрытий, тем самым подтверждая правильность выявленных закономерностей формирования плёнки марганца на реконструированной поверхности $Si(100)2\times 1$.

Таким образом, проведённый анализ поверхностно-чувствительных спектров фотоэлектронов кремния ($Si\ 2p$), марганца ($Mn\ 3p$) и валентной зоны, полученных на начальных стадиях роста плёнки марганца на поверхности $Si(100)2\times 1$, показал, что межфазовая граница Mn/Si , образующаяся при комнатной температуре, не является атомно-резкой. Росту плёнки чистого марганца, начинающемуся в данной системе после напыления ~ 0.9 нм Mn , предшествует формирование интерфейсного слоя, образованного моносилицидом марганца (0.18 нм) и плёнкой твёрдого раствора кремния в марганце, толщина которой достигает 1.1 нм. Обнаружено также, что в диапазоне покрытий до ~ 1.6 нм Mn на поверхности образца наблюдается сегрегация кремния.

6.2 Твердофазный синтез силицидов марганца на поверхности $Si(100)2\times 1$

В данном разделе представлены результаты исследования термостимулированных реакций силицидообразования, протекающих в системе $Mn/Si(100)2\times 1$ при отжиге плёнки марганца толщиной 2 нм, нанесённой на поверхность кремния при комнатной температуре.

Эксперименты проводились в Российско-германской лаборатории синхротронного излучения на накопительном кольце HZB BESSY II и были выполнены в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-8} Па). Методика подготовки образцов с атомно-чистой поверхностью $Si(100)2\times 1$ и напыления на них Mn описана в работе [396]. Регистрация серий спектров остовных электронов кремния ($Si\ 2p$) и марганца ($Mn\ 3p$), а также электронов валентной зоны проводилась после их возбуждения фотонами с энергией 130 эВ, при этом обеспечивалась максимальная поверхностная чувствительность метода.

Измерения осуществлялись с использованием спектрометра CLAM, оснащённого двухсотмиллиметровым полусферическим анализатором. Энергетическое разрешение прибора (с учётом монохроматора) составляло 100 мэВ.

Силициды марганца были сформированы методом твердофазной эпитаксии в ходе изохронных (длительностью 5 мин) отжигов образцов с нанесёнными плёнками *Mn*. Отжиги проходили при фиксированных температурах, которые в ходе эксперимента ступенчато повышались в диапазоне от комнатной температуры до 870 К. Анализ элементного и химического состава синтезируемых силицидов проводился методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения [391].

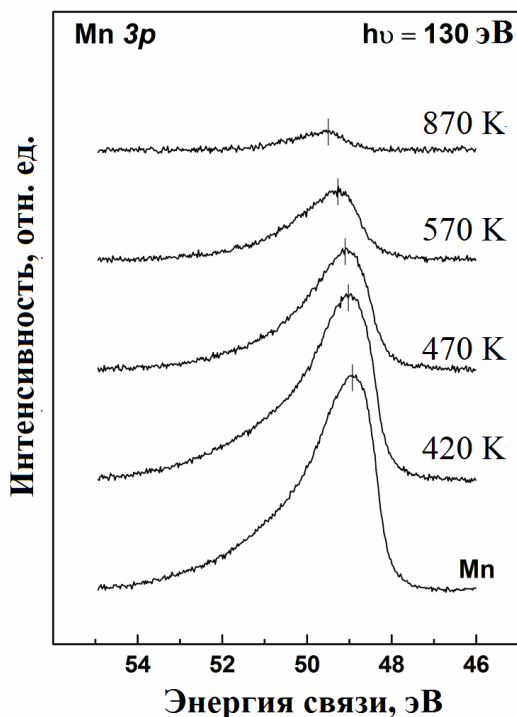


Рисунок 6.6 – Спектры $3p$ -электронов марганца, измеренные после нанесения 2 нм *Mn* на поверхность *Si* и последующих отжигов образца при разных температурах

На рисунке 6.6 представлены изменения в спектрах *Mn* $3p$ -электронов, измеренные после нанесения 2 нм марганца на поверхность *Si*(100) 2×1 и четырёх последующих отжигов, проведённых при разных температурах.

Из рисунка 6.6 видно, что для исходной плёнки металлического марганца рассматриваемая линия спектра представляет собой широкий асимметричный пик, максимум которого соответствует энергии связи, равной примерно 49 эВ. Отжиг образца при 420 К приводит к незначительному уменьшению интенсивности линии, а также к её небольшому сдвигу в область больших энергий связи, что свидетельствует о начале термостимулированных процессов. Дальнейшее повышение температуры усиливает отмеченные тенденции. Так, после отжига при 570 К максимум спектра *Mn 3p*-электронов наблюдается при энергии 49.4 эВ, а после прогрева при 870 К он сдвигается к энергии 49.65 эВ. При этом интенсивность линии падает в 11 раз по сравнению с её исходным значением.

Динамика изменения спектров валентной зоны с ростом температуры отжига иллюстрируется данными, приведёнными на рисунке 6.7. Спектр, измеренный после напыления плёнки марганца, показан в нижней части рисунка. На нём хорошо видны два максимума, наблюдаемые при энергиях ~ 0.3 и ~ 2.5 эВ, которые типичны для металлического марганца. Отжиг образца при температуре 420 К практически не оказывает влияния на вид спектра валентных электронов. Заметно меняется он лишь после прогрева при 470 К, который приводит к значительному возрастанию интенсивности эмиссии электронов из состояний, локализованных в диапазоне энергий от уровня Ферми до 2 эВ. Последующий отжиг образца при температуре 570 К сопровождается появлением новых особенностей (максимумов при энергиях 0.35 и 1.7 эВ), которые типичны для спектра валентных электронов моносилицида марганца *MnSi* [397]. Поэтому мы полагаем, что при данной температуре в анализируемой приповерхностной области формируется именно это соединение. Наконец, ещё одна характерная стадия процесса силицидообразования наблюдается при температуре 870 К. Как видно из рисунка 6.7, такой отжиг приводит к сдвигу верхнего края валентной зоны в область энергий ниже уровня Ферми. Величина сдвига составляет 0.17 эВ, и это наглядно демонстрирует изменение электронных свойств приповерхностной области образца, которая становится полупроводником. Поскольку единственным

полупроводниковым силицидом марганца является соединение $MnSi_{1.7}$, можно заключить, что в данных условиях на поверхности образца сформировался этот силицид марганца. Сделанный вывод хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [386, 398].

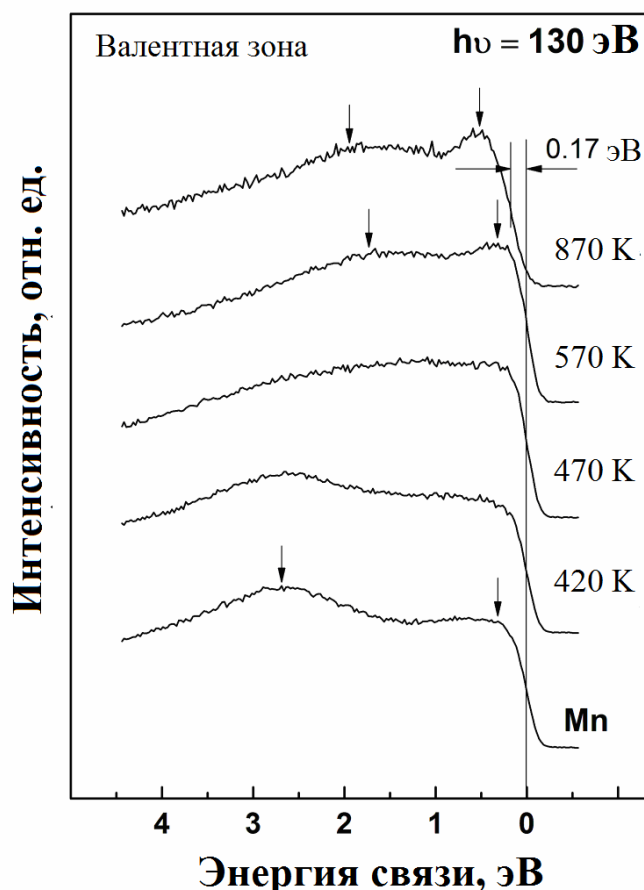


Рисунок 6.7 – Спектры валентных электронов, измеренные после нанесения 2 нм Mn на поверхность Si и последующих отжигов образца при разных температурах

Наиболее наглядным свидетельством протекания термостимулированных твердофазных реакций в данной системе может служить появление в фотоэлектронном спектре линии $Si\ 2p$ -электронов, полностью затухшей после нанесения плёнки Mn на Si . Эта линия стала вновь наблюдаться после отжига образца при температуре 420 K, что согласуется с отмеченными выше изменениями $Mn\ 3p$ спектров, которые соответствовали началу твердофазной

реакции. Динамика изменения $Si\ 2p$ спектров с ростом температуры иллюстрируется на рисунке 6.8. Для получения сведений об изменениях фазового состава анализируемой приповерхностной области было проведено разложение измеренных спектров на составляющие согласно [392]. Результаты этого разложения также показаны на рисунке 6.8. Как видно из рисунка, линия $Si\ 2p$ спектра, измеренного после отжига образца при 420 К, состоит из двух мод, A и S , характеризуемых энергиями связи 98.90 и 98.59 эВ. Сравнение этих значений со сходными данными, полученными нами при изучении процесса формирования интерфейса Mn/Si [396], показывает, что обнаруженные моды соответствуют твёрдому раствору кремния в марганце ($Mn-Si$) и сегрегированному кремнию. Из этого следует, что процесс силицидообразования начинается со взаимной диффузии атомов кремния и марганца. Заметим также, что сегрегация кремния на поверхности образца может быть обусловлена меньшей величиной свободной энергии его поверхности по сравнению с аналогичной величиной у металла [38, 394].

Как видно из рисунка 6.8, повышение температуры отжига до 470 К приводит к существенному изменению формы линии $Si\ 2p$ спектра, вызванному значительным ослаблением мод сегрегированного кремния и твёрдого раствора $Mn-Si$, а также появлением трёх новых компонент. Во-первых, это мода B объёмного кремния (99.25 эВ). Присутствие данной моды свидетельствует о частичном «оголении» поверхности подложки в результате проведённого отжига. Во-вторых, это мода I интерфейсного силицида марганца (99.52 эВ), сквозь который проходят фотоэлектроны, эмитируемые частично оголёнными участками подложки, на пути к поверхности [396]. Наконец, третьей компонентой спектра является мода C с энергией связи 99.11 эВ. Она сохраняется и при последующем отжиге образца при температуре 570 К, который сопровождается дальнейшим уменьшением интенсивности мод твёрдого раствора и сегрегированного кремния.

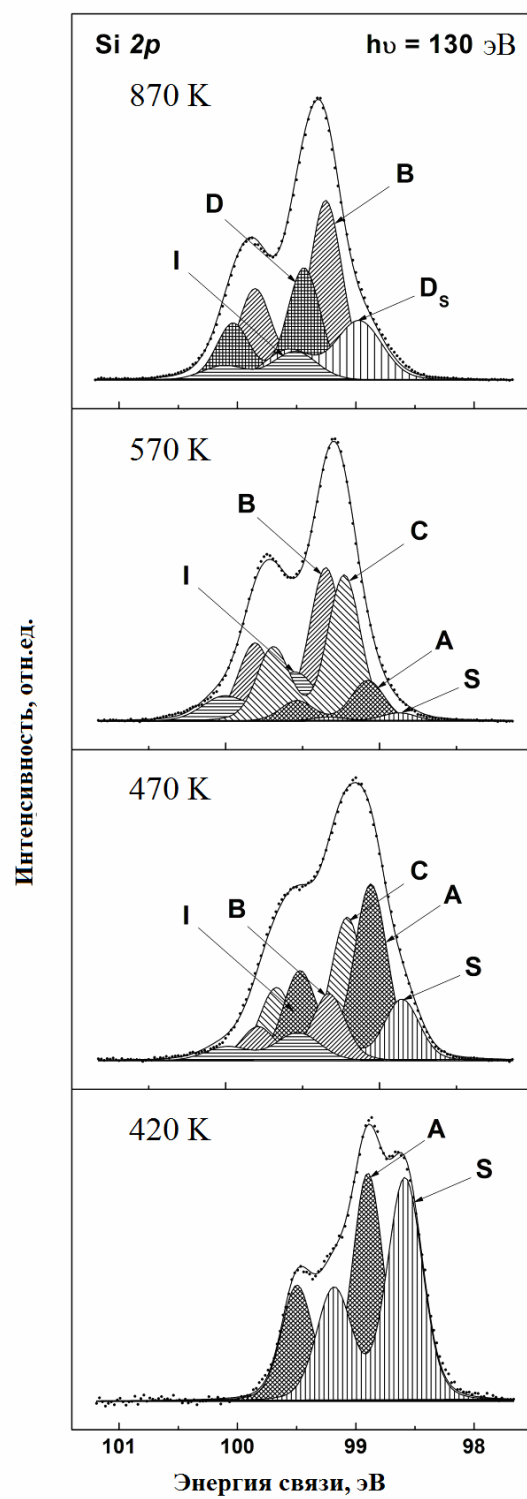


Рисунок 6.8 – Спектры $2p$ -электронов кремния, измеренные после отжигов образца при разных температурах, и результаты разложения спектров на составляющие

Поскольку в этих условиях, как отмечалось выше, на поверхности образца, скорее всего, формируется моносилицид марганца, новая компонента C может быть модой синтезированного $MnSi$. Обращает на себя внимание то, что в спектре, соответствующем 570 К (рисунок 6.8), интенсивности мод B и C примерно равны. Учитывая, что толщина исходной плёнки марганца 2 нм, а следовательно, и толщина слоя синтезированного $MnSi$ превышает глубину выхода Si $2p$ -электронов, равную ~ 1.5 нм, можно показать, что плёнка силицида марганца покрывает примерно 65 % площади поверхности подложки.

Наконец, отжиг образца при 870 К приводит к дальнейшему изменению формы линии Si $2p$ спектра. В нём усиливается мода B , что свидетельствует об увеличении площади оголённых, не покрытых силицидами марганца, участков поверхности подложки. Кроме того, исчезает мода C , определённая нами как мода моносилицида марганца, а вместо неё появляется новая мода D , характеризующаяся энергией связи 99.44 эВ. Соответствующая ей фаза является полупроводниковой, и, согласно описанным выше результатам, она должна быть отождествлена с силицидом $MnSi_{1.7}$. Мода D_S спектра является поверхностной составляющей моды D .

Поскольку в спектре, соответствующем 870 К, интенсивность объёмной моды кремния примерно в два раза превышает интенсивность моды $MnSi_{1.7}$, можно показать, что в данных условиях плёнка $MnSi_{1.7}$ занимает около 45 % площади поверхности кремния. Таким образом, с ростом температуры отжига и перестройкой моносилицида марганца в фазу $MnSi_{1.7}$ доля поверхности подложки, занимаемая силицидами, заметно уменьшается. Подобное явление наблюдали также авторы работы [399].

Данные по энергиям связи основных электронов кремния и марганца, полученные нами для синтезированных $MnSi$ и $MnSi_{1.7}$, сведены в таблицу 6.1. Обращает на себя внимание то, что при переходе от $MnSi$ к $MnSi_{1.7}$ происходит увеличение энергии связи как Si $2p$ -, так и Mn $3p$ -электронов [400]. Это свидетельствует о том, что определяющую роль в этих изменениях играет эффект

конечных состояний, обусловленный межатомной релаксацией в акте фотовозбуждения основного электрона. Наиболее сильно она выражена у металлов, и уменьшение её вклада при переходе от металла к полупроводнику должно приводить к возрастанию энергии связи электронов, что и наблюдается на эксперименте. Если бы эффект был связан с начальными состояниями атомов *Mn* и *Si* и возникал вследствие изменения их эффективных зарядов, то изменения энергий связи электронов в атомах *Mn* и *Si* были бы противоположного знака.

Таблица 6.1 – Энергии связи *2p* электронов кремния и *3p* электронов марганца в различных соединениях системы *Si-Mn*

	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>MnSi</i>	<i>MnSi_{1.7}</i>
<i>Si 2p</i>	99.25 эВ	-	99.10 эВ	99.44 эВ
<i>Mn 3p</i>	-	49 эВ	49.4 эВ	49.65 эВ

Таким образом, при изучении процессов формирования силицидов марганца на поверхности *Si(100)2×1* в процессе отжига нанометровой плёнки марганца в диапазоне температур до 870 К показано, что термостимулированные реакции протекают в три этапа [400]. На первой стадии (при 420 К) происходит трансформация плёнки марганца в твёрдый раствор *Mn-Si*. На второй стадии (в интервале 470–570 К) из твёрдого раствора формируется металлический моносилицид марганца. На последнем этапе (при 870 К) происходит перестройка *MnSi* в полупроводниковый силицид *MnSi_{1.7}*. Синтезированные плёнки силицидов не являются сплошными, и занимаемая ими площадь поверхности кристалла заметно уменьшается с повышением температуры отжига.

Таким образом, при формировании методом МЛЭ однослойных пленок *Fe*, *Fe₃Si* и *Mn* на поверхности атомарно чистого монокристаллического кремния при комнатной температуре можно сделать следующие выводы. Во-первых, на начальных стадиях роста металла формируется переходной слой толщиной

порядка 1 нм, состоящий из смеси металл-кремний, который определяется ближайшим окружением составляющих атомов. И второе, только после достижения значения некоторой эффективной толщины (до 5 нм), плёнки формируется сплошным слоем. Данный факт определяется технологическими аспектами их получения: температура подложки, скорость осаждения материала, качество подложки.

6.3 Гибридные структуры на основе Mn

В данном разделе представлены результаты исследования ряда гибридных структур $Mn/SiO_2/Si$ с различной толщиной плёнки марганца d_{Mn} и толщиной слоя оксида d_{SiO_2} . Тестовая структура $Mn/SiO_2/p-Si(100)$ была получена методом термического распыления марганца из ячейки Кнудсена в сверхвысоком вакууме на подложку кремния $Si(100)$, покрытую тонким диэлектрическим слоем естественного SiO_2 толщиной около 1 нм. Скорость осаждения марганца равнялась 0.12 нм/мин, при этом общая толщина плёнки Mn составила 8 нм.

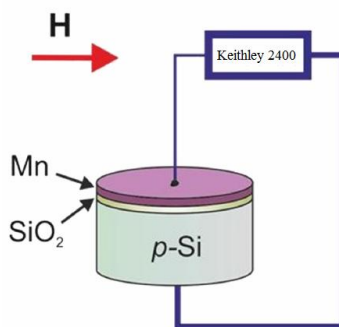


Рисунок 6.9 – Геометрия эксперимента по исследованию транспортных свойств гибридной структуры $Mn/SiO_2/p-Si$ на постоянном токе

Исследования транспортных свойств гибридной структуры $Mn/SiO_2/p-Si$ проводились на специально подготовленном металл/диэлектрик/полупроводник (МДП) диоде. Измерения выполнялись в геометрии (рисунок 6.9): ток

перпендикулярен плоскости. Поскольку МДП-диод имеет нелинейную и ассиметричную вольт-амперную характеристику (ВАХ) (рисунок 6.10), то в экспериментальных исследованиях были использованы как положительные, так и отрицательные смещения.

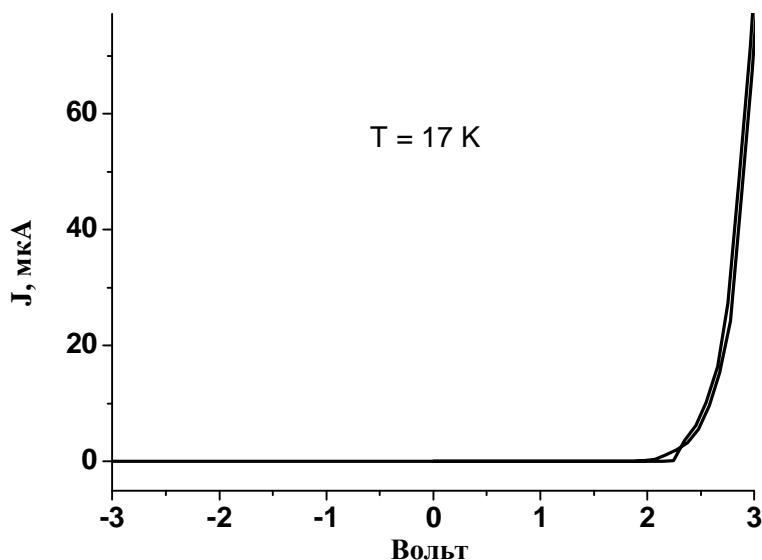


Рисунок 6.10 – ВАХ МДП-диода $Mn/SiO_2/p-Si$ при температуре 18 K

На рисунке 6.11 представлены температурные зависимости сопротивления для разных смещений при значении внешнего магнитного поля $H = 0$.

Анализ температурных зависимостей сопротивления для тока смещения ± 1 мкА при температуре выше 40 K показывает, что сопротивление структуры монотонно уменьшается, в то время как ниже этой температуры наблюдаются значительные изменения сопротивления. При токе смещения +1 мкА в области температуры 20 K мы видим появление минимума сопротивления, а при токе -1 мкА в этой же области температуры наблюдается ярко выраженный максимум. Данные особенности можно связать с тем, что в данном диапазоне температур уровень Ферми подложки кремния пересекает уровни энергии примесей бора, которые участвуют в процессе транспорта носителей заряда через диодную структуру. Включение магнитного поля приводит к резкому росту сопротивления ниже 30 K (рисунок 6.12).

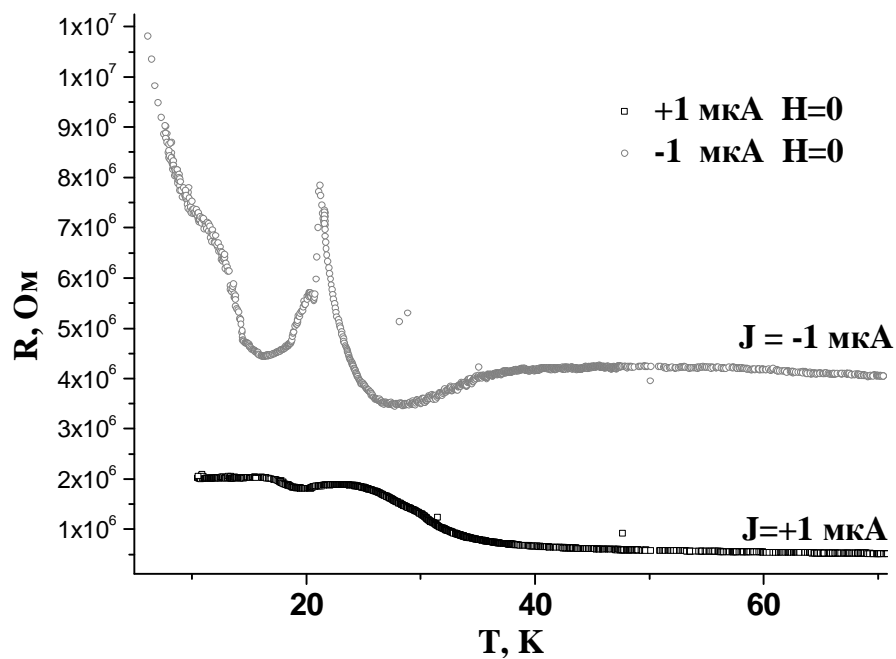


Рисунок 6.11 – Температурные зависимости сопротивления для тока смещения $\pm 1 \mu\text{A}$

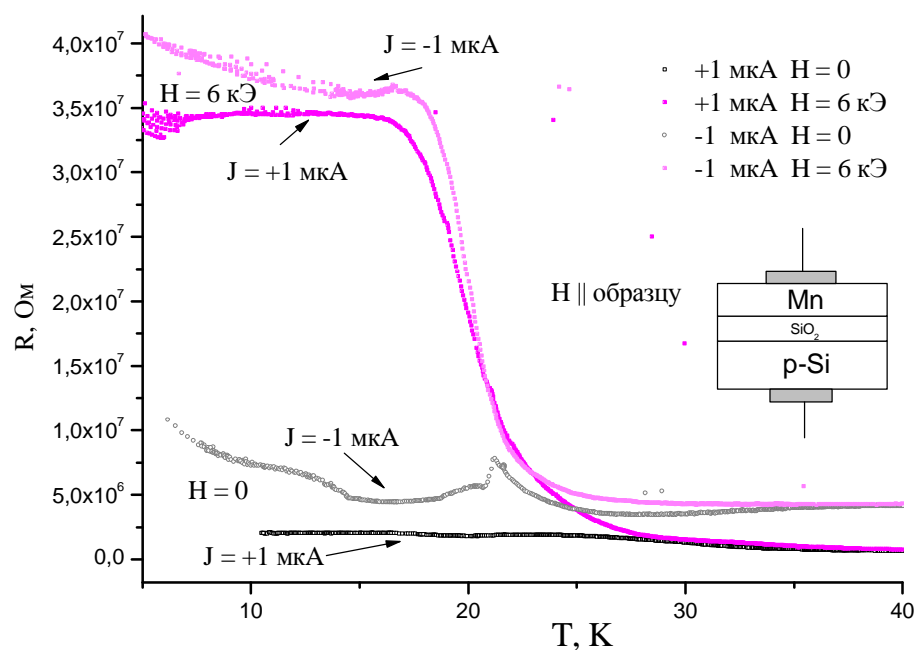


Рисунок 6.12 – Температурные зависимости сопротивления для тока смещения $\pm 1 \mu\text{A}$ в нулевом магнитном поле и в магнитном поле 6 кЭ

Таким образом в гибридной структуре $Mn/SiO_2/p-Si$ был обнаружен эффект положительного магнитосопротивления, который хорошо демонстрируют полевые зависимости, представленные на рисунке 6.13. Величина магнитосопротивления достигает значений 1600 % и 700 % для положительного и отрицательного смещения соответственно.

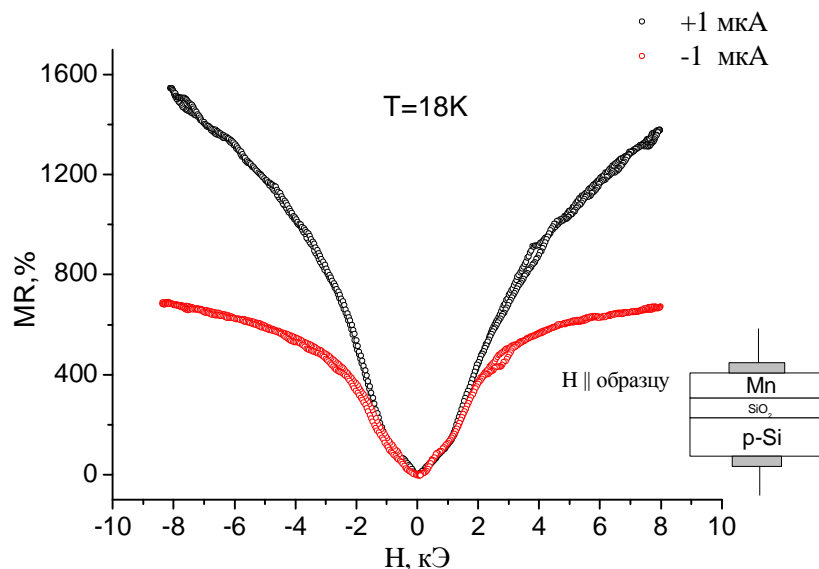


Рисунок 6.13 – Полевые зависимости магнитосопротивления при температуре 8 К

Влияние магнитного поля можно отследить, анализируя ВАХ, снятые для различных значений магнитного поля (рисунок 6.14). Как видим, не нулевое значение внешнего магнитного поля приводит к смещению порогового напряжения, при котором начинается резкий рост тока. При этом, чем больше магнитное поле, тем выше пороговое напряжение. Так, для прямой ветви ВАХ магнитное поле в 8 кЭ сдвигает пороговое напряжение с 1.5 В до 30 В. Примерно такой же сценарий реализуется и для обратной ветви ВАХ за исключением конкретных значений пороговых напряжений, однако зависимости, как и в отсутствие магнитного поля, остаются ассиметричными относительно оси ординат.

Исследование магнитоимпеданса для МДП-диода на основе гибридной структуры $Mn/SiO_2/p-Si$ дало неожиданные результаты. В определённом диапазоне отрицательных смещений V_b на диоде (отрицательный потенциал на

металлическом электроде диода) наблюдается гигантский эффект влияния H на действительную R и мнимую X части импеданса ($Z = R + iX$). Основные изменения происходят в относительно слабых полях, $H < 2$ кЭ, а величина магнитосопротивления на переменном токе при этом может достигать гигантской величины 10^5 %, другими словами, сопротивление увеличивается на три порядка (рисунок 6.15).

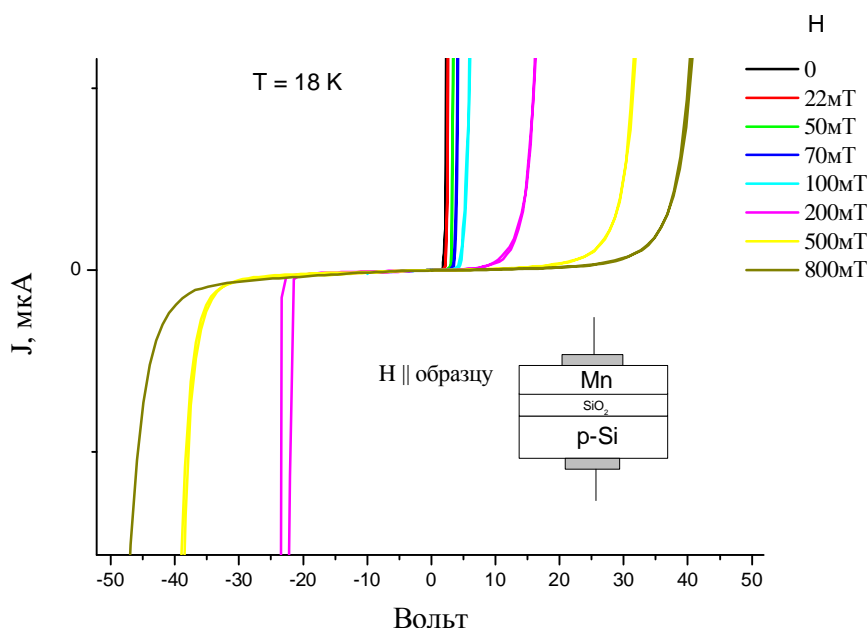


Рисунок 6.14 – ВАХ МДП-диода $Mn/SiO_2/p-Si$ при температуре 18 К в различных магнитных полях

Для подтверждения повторяемости наблюдаемых эффектов была получена гибридная структура $Mn/SiO_2/Si$ с толщиной плёнки марганца $d_{Mn} = 17$ нм и толщиной слоя оксида $d_{SiO_2} = 1.5$ нм на подложке монокристаллического p -кремния с рабочей поверхностью (001).

Слой диэлектрического оксида SiO_2 был получен следующим способом: после термического отжига в вакууме подложка извлекалась из камеры и подвергалась дополнительной химической обработке на воздухе, которая заключалась в выдержке образца в водном растворе H_2O_2 и NH_4OH (в пропорциях 1:1:1) при 330 К в течение 30 минут. Толщина слоя оксида контролировалась методом спектральной эллипсометрии и составляла около 1.5 нм.

Слой марганца напылялся на подготовленную поверхность методом термического испарения из эффузионной ячейки Кнудсена. Скорость осаждения, составлявшая 0.25 нм/мин, контролировалась *in situ* методом лазерной эллипсометрии.

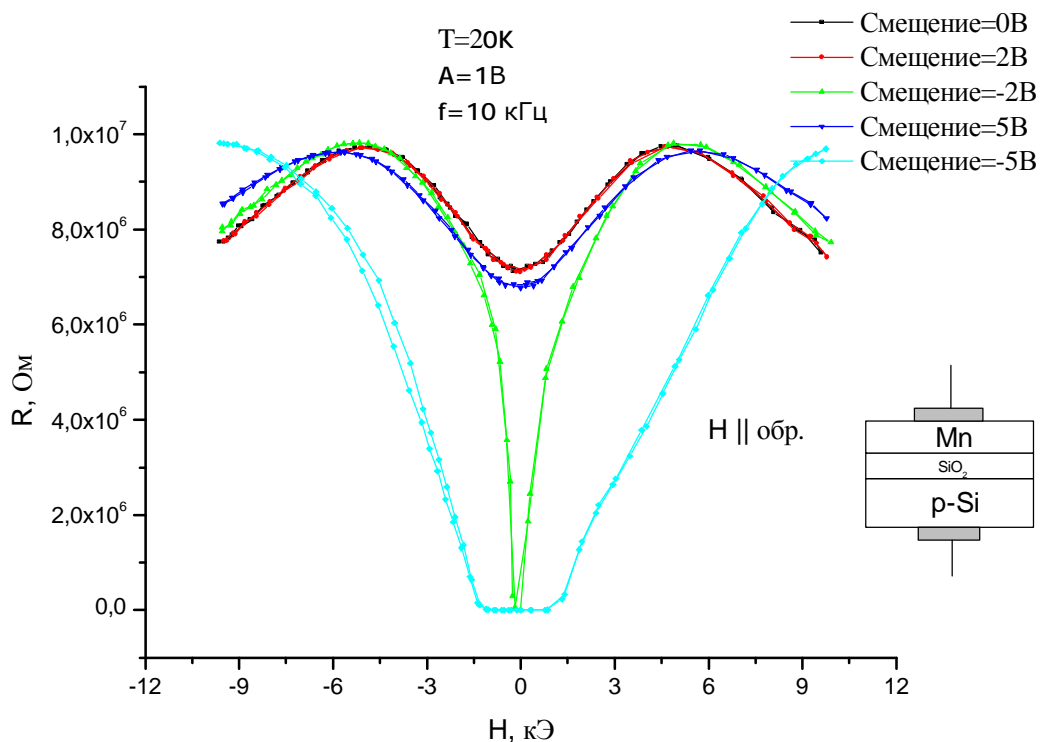


Рисунок 6.15 – Полевые зависимости действительной части импеданса МДП-диода $Mn/SiO_2/p-Si$ при температуре 20 К на частоте переменного тока 10 кГц амплитудой 1 В для различных значений постоянного напряжения смещения

Для исследования транспортных электрических свойств, как и в предыдущем случае, были изготовлены МДП-диоды Шоттки, где использовалась двухконтактная схема измерения: один контакт приклеивался с помощью эпоксидного клея на основе серебра со стороны плёнки марганца, второй – к обратной поверхности подложки через омический $Al-Ga$ контакт. Для измерения омического сопротивления и вольт-амперных характеристик в режиме постоянного тока использовался мультиметр KEITHLEY-2400. Спектры

импеданса диода на частотах от 20 Гц до 1 МГц измерялись с помощью анализатора Agilent E4980A.

В ходе исследования было установлено, что транспортные свойства диода Шоттки на основе $Mn/SiO_2/p-Si$, как в режиме постоянного тока, так и в режиме переменного тока, имеют сильную зависимость от внешнего магнитного поля при низких температурах. Значение магнитосопротивления при постоянном токе, незначительное при обратном и низком прямом токе смещения, резко возрастает при повышенном напряжении.

Проявление эффекта гигантского магнитосопротивления связывается нами с процессами ударной ионизации, которые возникают в объёме кремниевой подложки, когда напряжение смещения достигает порогового значения. Установлено также, что приложенное магнитное поле снижает подавление процессов ударной ионизации и приводит к увеличению магнитосопротивления (рисунок 6.16) в несколько раз (вплоть до 10 в 8 степени %) [401].

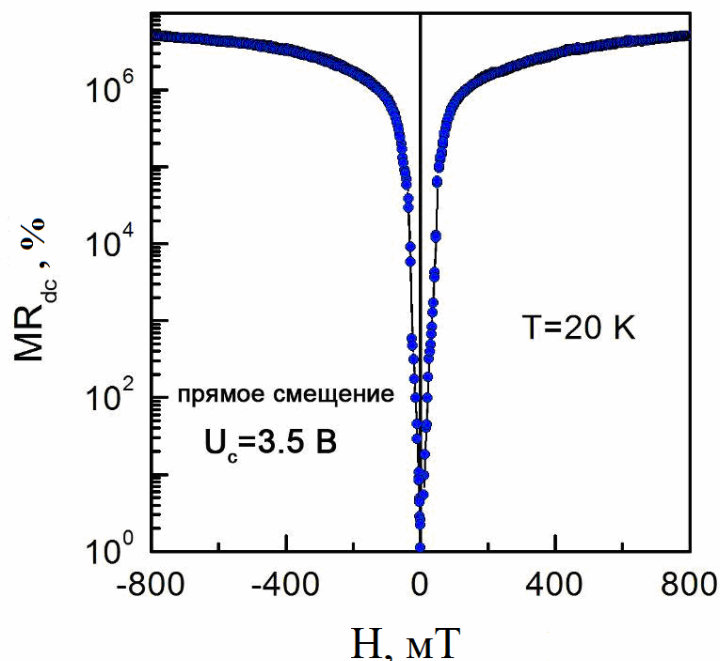


Рисунок 6.16 – Зависимость магнитосопротивления от магнитного поля при температуре 20 К и напряжении прямого тока смещения 3.5 В

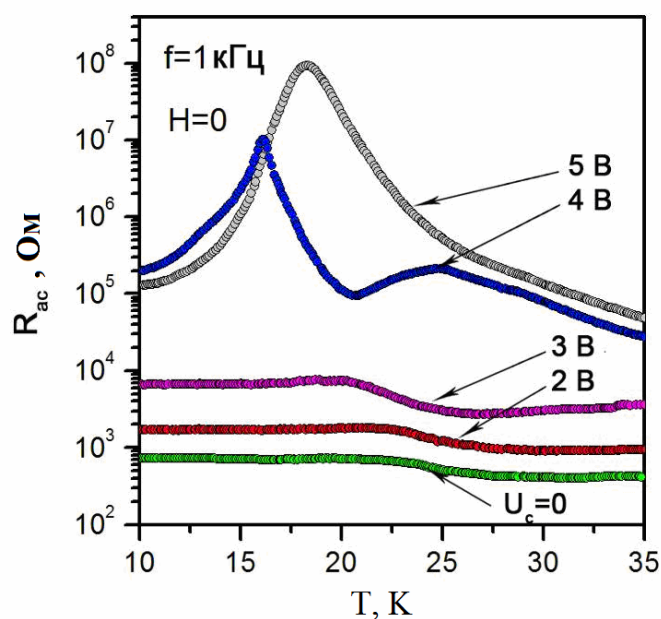


Рисунок 6.17 – Реальная часть импеданса при 1 кГц от температуры в зависимости от напряжения прямого тока смещения (0–5 В); внешнее магнитное поле $H = 0$ мТ

В случае исследования магнитосопротивления в условиях переменного электрического тока (магнитоимпеданса), оно достигает относительно больших значений (до 200%). Было установлено [401], что сильное влияние тока смещения на магнитоимпеданс имеет место только при напряжениях, когда происходит ударная ионизация в полупроводниковом слое подложки кремния (рисунок 6.17).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В диссертации представлены результаты технологической модернизации [402–407] и экспериментальных исследований, направленных на синтез высококачественных плёночных наноструктур «ферромагнитный металл/полупроводник» Fe/Si и Mn/Si и всестороннее изучение особенностей их структуры и физических свойств, а именно:

1. Определены условия формирования магнитной анизотропии плёнок Fe толщиной 10 нм на поверхности монокристаллического кремния $Si(001)2\times1$ и поверхности $SiO_2/Si(001)$, осаждённых в сверхвысоком вакууме на многомодульной установке «Ангара». Показано, что плёнки на поверхности $SiO_2/Si(001)$ характеризуются одноосной магнитной анизотропией в плоскости образца, сформированной наклонным напылением. Плёнка Fe на поверхности $Si(001)2\times1$ имеет две оси лёгкого намагничивания, указывающие на эпитаксиальный рост плёнки Fe/Si . Выполнена оценка константы магнитокристаллической анизотропии плёнки $Fe/Si(001)$, которая равна $K_{\text{кубич}} = 7.9 \cdot 10^4$ эрг/см³.

2. *In situ* методами исследования: дифракцией отражённых быстрых электронов, электронной оже-спектроскопией, спектроскопией характеристических потерь энергии электронами, одноволновой и спектральной эллипсометрией и магнитоэллипсометрией обнаружено, что формирование плёнок Fe на подложке $Si(100)$ происходит согласно механизму роста Вольмера-Вебера с характерными высотами островков 5–9 нм. Выявлено, что процессы взаимодиффузии в плёночных наноструктурах (Fe/Si) при твердофазном синтезе происходят медленнее, чем при реактивной эпитаксии.

3. В плёночных наноструктурах $(Fe/Si)_n$ со слоями толщиной 1.2–3.8 нм установлена зависимость намагниченности насыщения и её температурного изменения от толщины индивидуального слоя Fe . При температурах выше 400 К происходят необратимые изменения намагниченности вследствие образования

парамагнитных силицидов железа на границах раздела $Fe-Si$. Определена зависимость энергии активации реакции синтеза немагнитного силицида в наноструктурах $(Fe/Si)_n$ от толщины слоёв Fe .

4. Поверхностно-чувствительным методом рентгеновского магнитного кругового дихроизма найдено, что толщина парамагнитного силицида в интерфейсе Si -на- Fe составила 0.23 нм, а толщина ферромагнитного твёрдого раствора – 1.17 нм. На интерфейсе Fe -на- Si толщина парамагнитного силицида составила 0.15 нм, а толщина ферромагнитного слоя – 0.55 нм.

5. Методом электронной мёссбауэровской спектроскопии на специально приготовленных наноструктурах с различным расположением слоя изотопа ^{57}Fe обнаружено, что на интерфейсах Fe -на- Si и Si -на- Fe образуется парамагнитный слой $c-Fe_{1-x}Si$ равной толщины, примыкающий к слою Si . Однако в обоих интерфейсах имеется ферромагнитный слой различной толщины, представляющий собой ряд твёрдых растворов общей формулы $Fe_{1-x}Si_x$ с x в диапазоне 0.18–0.20 для интерфейса Si -на- Fe и $x \leq 0.18$ для интерфейса Fe -на- Si .

6. Показано, что в эпитаксиально-сформированной ферромагнитной плёнке $Fe_3Si(20 \text{ нм})/Si(111)$ наблюдается линия однородного ферромагнитного резонанса ($\Delta H = 11.57 \text{ Э}$), измеренная на частоте накачки 2.274 ГГц при комнатной температуре. Установлено, что температура Кюри в ферромагнитной поликристаллической пленке метастабильного при комнатной температуре силицида $Fe_5Si_3(27 \text{ нм})/SiO_2/Si(100)$ составила 390 К.

7. Сравнение оптических и магнитооптических свойств ферромагнитных плёнок эпитаксиального силицида $Fe_3Si/Si(111)$ и поликристаллического силицида $Fe_5Si_3/SiO_2/Si(100)$, измеренных *in situ* методом спектральной эллипсометрии и рассчитанных из первых принципов в трёх вариантах микроскопической теории: приближении GGA теории функционала плотности, в несамосогласованном приближении G_0W_0 для массового оператора и самосогласованном приближении scGW показало качественное согласие теории и эксперимента.

8. Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения продемонстрировано *in situ*, что на начальных стадиях роста плёнок марганца на поверхности $Si(100)$ последовательно образуются силицид $MnSi$ и плёнка твёрдого раствора кремния в марганце. Формирование металлической плёнки марганца начинается после нанесения ~ 0.9 нм Mn . Показано, что при твердофазном синтезе силицидов марганца на поверхности $Si(100)2\times 1$, покрытой при комнатной температуре плёнкой марганца толщиной 2 нм, с ростом температуры последовательно формируются твёрдый раствор кремния в марганце, моносилицид $MnSi$ и силицид $MnSi_{1.7}$.

9. Для планарного устройства Fe_3Si/Si обнаружен эффект переключения каналов проводимости с изменением температуры. В трёхтерминальной геометрии во внешнем магнитном поле, перпендикулярном плоскости устройства, определены длина спиновой диффузии (400 нм) и время жизни спинового состояния (150 пс) в кремнии при комнатной температуре. При исследовании транспортных свойств диода Шоттки на основе $Mn/SiO_2/p-Si$ установлена их сильная зависимость от внешнего магнитного поля при температуре $T = 20$ К, изменение которого приводит к увеличению магнитосопротивления на шесть порядков.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение я хочу выразить свою благодарность всем людям, оказавшим содействие, поддержку и помощь в написании данной диссертации. Особую благодарность я выражаю своему научному консультанту С.Г. Овчинникову за внимание и искренний интерес к работе. Я глубоко благодарен А.А. Лепешеву и А.С. Паршину, в своё время определившим направление моей работы, которая выросла в данный труд. Я благодарен всем своим соавторам, без участия которых диссертационное исследование не состоялось бы.

Я выражаю благодарность нашим соавторам из Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, а именно С.В. Рыхлицкому и В.А. Швецу за неоценимый вклад при проведении модернизации и автоматизации одноволновых и спектральных эллипсометрических и магнитоэллипсометрических *in situ* измерений, а также О.П. Пчелякову и А.И. Никифорову, открывшим мне многие тонкости метода МЛЭ.

Я выражаю признательность всем сотрудникам, составлявшим ранее и составляющим сейчас группу сверхвысоковакуумных технологий Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, а именно А.Е. Худякову, И.А. Яковлеву, С.А. Лященко, И.А. Тарасову, Н.Н. Косыреву, Д.В. Шевцову, Е.В. Яковлевой за неоценимую помощь в проведении технологических работ по синтезу и *in situ* исследований плёночных наноструктур *Fe-Si* и *Mn-Si*. Безусловно, я благодарен всем участвовавшим вместе со мной в проведении синхротронных экспериментов по синтезу и *in situ* исследованию плёночных наноструктур *Mn-Si*: И.И. Пронину (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН) и В.Н. Заблуде, а также ответственному персоналу синхротронных станций.

Считаю своим долгом отдельно поблагодарить сотрудников Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН: С.В. Комогорцева за неоценимую помощь в интерпретации и обсуждении результатов определения магнитных характеристик плёночных наноструктур *Fe-Si*; Г.В. Бондаренко – за проведение исследований

методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа; Б.А. Беляева – за помощь в проведении исследований магнитных свойств структур методом ферромагнитного резонанса; Н.В. Волкова, А.С. Тарасова, А.В. Лукьяненко, М.В. Рауцкого за помощь в проведении исследований магнитотранспортных свойств в гибридных системах на основе Fe_3Si и Mn .

Хотелось бы высказать также слова благодарности В.В. Балашеву (Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН) за помощь в расшифровке картин дифракции быстрых отражённых электронов. Благодарю сотрудников лаборатории электронной микроскопии ЦКП ИИФиРЭ Сибирского федерального университета – С.М. Жаркова, Р.Р. Алтунина, Е.Т. Моисеенко за помощь в исследовании методом просвечивающей электронной микроскопии.

Я глубоко благодарен Р.С. Исхакову и И.С. Эдельман за ценные обсуждения полученных результатов.

И наконец, я благодарен своей семье: без их терпения и понимания я бы не имел такой возможности – написать эту диссертацию.

С Уважением,
Сергей Варнаков

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АФМ – антиферромагнитный

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

ОЦК – объёмно-центрированная кубическая

ФМ – ферромагнитный

ML – монослой

СВВ – сверхвысокий вакуум

ТФЭ – твердофазная эпитаксия

ИЛО – импульсное лазерное осаждение

ДОБЭ (англ. RHEED) – дифракция отражённых быстрых электронов

ИФП СО РАН – Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН

ЭОС (англ. AES) – электронная оже-спектроскопия

СХПЭЭ (англ. EELS) – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

РФСА (англ. XRF) – рентгенофлуоресцентный спектральный анализ

РДА (англ. XRD) – рентгенодифракционный анализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

МУРР (англ. SAXS) – малоугловое рентгеновское рассеяние

РР (англ. XRR) – рентгеновская рефлектометрия

ESRF – Европейский центр синхротронного излучения

ПЭМ (англ. TEM) – просвечивающая электронная микроскопия

СТЭМ (англ. STEM) – сканирующая трансмиссионная электронная микроскопия

АСМ (англ. AFM) – атомно-силовая микроскопия

ФЭС (англ. PES) – фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС (англ. XPS) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЭСХА – электронная спектроскопия для химического анализа

УФЭС – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС УР (англ. ARXPS) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением

РФЭС ЖР (англ. HAXPES) – фотоэлектронная спектроскопия в жёстком рентгене

РФЭС ВР (англ. HRXPS) – фотоэлектронная спектроскопия высокого энергетического разрешения

МС (англ. CEMS) – мёссбауэровская спектроскопия

ГЭП – градиент электрического поля

СКВИД (англ. SQUID) – сверхпроводящий квантовый интерферометр (магнетометр)

РМКД (англ. XMCD) – рентгеновский магнитный круговой дихроизм

СПРИ (англ. XAS) – спектроскопия поглощения рентгеновского излучения

ПВЭ (англ. TEY) – полный выход электронов

ЭДС – электродвижущая сила

ФМР – ферромагнитный резонанс

ПМОЭК (англ. SMOKE) – поверхностный магнитооптический эффект Керра

DMFT – динамическая теория среднего поля

LDA – приближение локальной плотности

STEM (HAADF) – сканирующая трансмиссионная электронная микроскопия в режиме получения большеуглового темнопольного изображения

SLD – плотность длины рассеяния

IMFP – средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии

TMFP – среднее свободное расстояние переноса

СВЧ – сверхвысокочастотное

МКД – магнитный круговой дихроизм

DFT – теория функционала плотности

PAW – метод проекционных плоских волн

GGA – обобщённое градиентное приближение теории функционала плотности

PBE – аппроксимация Пердью-Бурке-Эрнзерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof)

DOS – плотность электронных состояний

GW – приближение Хедина, в котором массовый оператор представляется в виде

$$\Sigma = G W$$

$G_0 W_0$ – приближение GW, в котором используются функция Грина G_0 и взаимодействие W_0 , рассчитанные в теории функционала плотности

scGW – самосогласованное приближение GW

МДП – металл/диэлектрик/полупроводник

ВАХ – вольт-амперная характеристика

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Baibich, M.N. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff // Physical Review Letters. – 1988. – Vol. 61. – Iss. 21. – P. 2472–2475.
- 2 Binasch, G. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange / G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn // Physical Review B. – 1989. – Vol. 39. – Iss. 7. – P. 4828–4830.
- 3 Gareev, R.R. Metallic-type oscillatory interlayer exchange coupling across an epitaxial FeSi spacer / R.R. Gareev, D.E. Bürgler, M. Buchmeier, D. Olligs, R. Schreiber, P. Grünberg // Physical Review Letters. – 2001. – Vol. 87. – Iss. 15. – P. 157202-4.
- 4 Strijkers, G. Origin of biquadratic exchange in Fe/Si/Fe / G. Strijkers, J. Kohlhepp, H. Swagten, W. de Jonge // Physical Review Letters. – 2000. – Vol. 84. – Iss. 8. – P. 1812–1815.
- 5 IBM introduces the first drive using giant magneto resistive (GMR) heads [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pcworld.com/article/127105/article.html>.
- 6 Datta, S. Electronic analog of the electro-optic modulator / S. Datta, B. Das // Applied Physics Letters. – 1990. – Vol. 56. – Iss. 7. – P. 665–667.
- 7 Wolf, S.A. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future / S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger // Science – 2001. – Vol. 294. – Iss. 5546. – P. 1488–1495.
- 8 Barnas, J. Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment / J. Barnas, A. Fuss, R.E. Camley, P. Grünberg, W. Zinn // Physical Review B. – 1990. – Vol. 42. Iss. 13. – P. 8110–8120.

- 9 Meservey, R. Spin polarization of tunneling electrons from films of Fe, Co, Ni, and Gd / R. Meservey, P.M. Tedrow // Solid State Communications. – 1972. – Vol. 11. – Iss. 2. – P. 333–336.
- 10 Toscano, S. Exchange-coupling between ferromagnets through a non-metallic amorphous spacer-layer / S. Toscano, B. Briner, H. Hopster, M. Landolt // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1992. – Vol. 114 – Iss. 1-2. P. L6-L10.
- 11 Fullerton, E.E. Non-oscillatory antiferromagnetic coupling in sputtered Fe/Si superlattices / E.E. Fullerton, J.E. Mattson, S.R. Lee, C.H. Sowers, Y.Y. Huang, G. Felcher, S.D. Bader, F.T. Parker // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1992. – Vol. 117. – Iss. 3. – P. L301–L306.
- 12 Briner, B. Intrinsic and heat-induced exchange coupling through amorphous silicon / B. Briner, M. Landolt // Physical Review Letters. – 1994. – Vol. 73. – № 2. – P. 340–343.
- 13 Bloemen, P.J.H. Magnetic layer thickness dependence of the interlayer exchange coupling in (001) Co/Cu/Co / P.J.H. Bloemen, M.T. Johnson, M.T.H. Vorst, R. Coehoorn, J.J. de Vries, R. Jungblut, J. van de Stegge, A. Reinders, W.J.M. de Jonge // Physical Review Letters. – 1994. – Vol. 72. – Iss. 5. – P. 764-7.
- 14 Wang, J.Z. Interlayer exchange coupling between two ferromagnets with finite thickness separated by a nonmetallic spacer / J.Z. Wang, B.Z. Li // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59. – Iss. 9. – P. 6383–6389.
- 15 Wang, J.Z. Temperature dependence of the resonant exchange coupling between two ferromagnets separated by a nonmetallic spacer / J.Z. Wang, B.Z. Li, Z.N. Hu // Physical Review B. – 2000. – Vol. 62. – Iss. 10. – P. 6570-6576.
- 16 Schleberger, M. Amorphous Fe-Si and Fe-Ge nanostructures quantitatively analyzed by x-ray-photoelectron spectroscopy / M. Schleberger, P. Walser, M. Hunziker, M. Landolt // Physical Review B. – 1999. – Vol. 60. – Iss. 20. – P. 14360–14365.

- 17 Патрин, Г.С. Влияние толщины ферромагнитного слоя на межслоевое взаимодействие в плёнках Fe/Si/Fe / Г.С. Патрин, Н.В. Волков, С.Г. Овчинников, Е.В. Еремин, М.А. Панова, С.Н. Варнаков // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2004. – Т.80. – Вып. 7. – С. 560–562.
- 18 de Vries, J.J. Exponential dependence of the interlayer exchange coupling on the spacer thickness in MBE-grown Fe/SiFe/Fe sandwiches / J.J. de Vries, J. Kohlhepp, F.J.A. den Broeder, R. Coehoorm, R. Jungblut, A. Reinders, W.J.M. de Jonge // Physical Review Letters. – 1997. – Vol. 78. – Iss. 15. – P. 3023–3026.
- 19 Fullerton, E.E. Temperature-dependent biquadratic coupling in antiferromagnetically coupled Fe/FeSi multilayers / E.E. Fullerton, S.D. Bader // Physical Review B. – 1996. – Vol. 53. – Iss. 9. – P. 5112–5115.
- 20 Патрин, Г.С. Влияние оптического излучения на магнитный резонанс в трёхслойных плёнках Fe/Si/Fe / Г.С. Патрин, Н.В. Волков, В.П. Кононов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1998. – Т. 68. – Вып. 4. – С. 287–291.
- 21 Bruno, P. Oscillations of Interlayer Exchange Coupling vs. Ferromagnetic-Layers Thickness / P. Bruno // Europhysics Letters. – 1993. – Vol. 23. – №. 8. – P. 615–620.
- 22 Strijkers, G.J. Formation of nonmagnetic c-Fe_{1-x}Si in antiferromagnetically coupled epitaxial Fe/Si/Fe / G.J. Strijkers, J.T. Kohlhepp, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge // Physical Review B. – 1999. – Vol. 60. – Iss. 13. – P. 9583–9587.
- 23 Gallego, J.M. The Fe/Si (100) interface / J.M. Gallego, R. Miranda // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 69. – Iss. 3. – P. 1377–1383.
- 24 Telling, N.D. Interdiffusion in direction beam deposited isotopic Fe/Si trilayers / N.D. Telling, C.A. Faunce, M.J. Bonder, P.J. Grundy D. G. Lord, J. A. Van den

- Berg, S. Langridge // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 89. – Iss. 11. – P. 7074–7076.
- 25 Kudryavtsev, Y.V. Modification of the structure and the physical properties of Fe/Si multilayered films by ion-beam mixing / Y.V. Kudryavtsev, Y.P. Lee, J. Dubowik B. Szymański, J. Y. Rhee // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 65. – Iss. 10. – P. 104417-9.
 - 26 Диаграмма состояния двойных металлических систем: справочник: В 3 т.: Т. 2 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
 - 27 Kolel-Veetil, M.K. Organometallic Routes into the Nanorealms of Binary Fe-Si Phases / M.K. Kolel-Veetil, T.M. Keller // *Materials*. – 2010. – Vol. 3. – Iss. 2. – P. 1049–1088.
 - 28 Zhu, Q.G. Formation of iron silicide thin films / Q.G. Zhu, H. Iwasaki, E.D. Williams, R.L. Park // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – Vol. 60. – Iss. 7. – P. 2629–2631.
 - 29 Hsu, H.F. Structural properties of iron silicide nanostructures grown by reactive deposition epitaxy / H.F. Hsu, H.Y. Wu, Y.T. Huang, T.H. Chen // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 48. – №8S2. – P. 08JB09-5.
 - 30 De Crescenzi, M. Brems-strahlung-isochromat-spectroscopy and x-ray-photoelectron-spectroscopy investigation of the electronic structure of β -FeSi₂ and the Fe/Si(111) interface / M. De Crescenzi, G. Gaggiotti, N. Motta, F. Patella, A. Balzarotti, J. Derrien // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 42. – Iss. 9. – P. 5871–5874.
 - 31 Konuma, K. Formation of ironsilicide on Si(001) / K. Konuma, J. Vrijmoeth, P.M. Zagwijn, E. Vlieg, J.F. van der Veen // *Applied Surface Science*. – 1993. – Vol. 70-71. – Par. 2. – P. 564–568.
 - 32 Gupta, A. Asymmetric diffusion at the interfaces in Fe/Si multilayers / A. Gupta, D. Kumar, V. Phatak // *Physical Review B*. – 2010 – Vol. 81. – Iss. 15. – P. 155402-5.

- 33 Chubunova, E.V. Direct observation of silicide growth at FeSi interface during pulsed laser deposition / E.V. Chubunova, I.D. Khabelashvili, Y.Y. Lebedinskii, V.N. Nevolin, A. Zenkevich // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol. 247. – Iss. 1. – P. 39–43.
- 34 Crecelius, G. Reaction of iron on silicon / G. Crecelius // *Applied Surface Science*. – 1993. Vol. 65-66. – P. 683–689.
- 35 Kläsches, R. Formation of a ferromagnetic silicide at the Fe/Si(100) interface / R. Kläsches, C. Carbone, W. Eberhardt, C. Pampuch, O. Rader, T. Kachel, W. Gudat // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56. – Iss. 17. – P. 10801–10804.
- 36 Cherief, N. Formation of the Fe-stepped Si(100) interface as studied by electron spectroscopy / N. Cherief, J. Veuillen, T.A.N. Tan, R. Cinti, J. Derrien // *Vacuum*. – 1990. – Vol. 41. – Iss. 4-6. – P. 1350–1352.
- 37 Gallego, J.M. Metallization-induced spontaneous formation at room temperature: the Fe/Si case / J.M. Gallego, J.M. García, J. Alvarez, R. Miranda // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46. – Iss. 20. – P. 13339–13344.
- 38 Gomoyunova, M.V. Initial stages of iron silicide formation on the Si(100)2 x 1 surface / M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, I.I. Pronin, A.S. Voronchikhin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov // *Surface Science*. – 2007. – Vol. 601. – Iss. 21. – P. 5069–5076.
- 39 Naik, S.R. Structural asymmetry of Si/Fe and Fe/Si interface in Fe/Si multilayers / S.R. Naik, S. Rai, M.K. Tiwari, G.S. Lodha // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – Vol. 41. – №. 11. – P. 115307-6.
- 40 Naik, S.R. X-ray reflectivity and photoelectron spectroscopy study of interdiffusion at the Si/Fe interface / S.R. Naik, S. Rai, G.S. Lodha, R. Brajpuriya // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 100. – Iss. 1. – P. 013514-6.
- 41 Chaiken, A. Structure and magnetism of Fe/Si multilayers grown by ion-beam sputtering / A. Chaiken, R.P. Michel, M.A. Wall // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 53. – Iss. 9. – P. 5518–5529.

- 42 Thanh Vinh, L. Epitaxial growth of Fe-Si compounds on the silicon (111) face / L. Thanh Vinh, J. Chevrier, J. Derrien // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46. – Iss. 24. – P. 15946–15954.
- 43 Варнаков, С.Н. Структурные и магнитные характеристики однослойных и многослойных плёнок Fe/Si, полученных термическим испарением в сверхвысоком вакууме / С.Н. Варнаков, А.С. Паршин, С.Г. Овчинников, D. Rafaja, L. Kalvoda, А.Д. Балаев, С.В. Комогорцев // *Письма в журнал технической физики*. – 2005. – Т. 31. – Вып. 22. – С. 1–8.
- 44 Nolph, C.A. The growth of manganese layers on Si(100) at room temperature: A photoelectron spectroscopy study / C.A. Nolph, E. Vescovo, P. Reinke // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255. – Iss. 17. – P. 7642–7646.
- 45 Zou, Z.-Q. Two-dimensional fractal-like growth on semiconductors: The formation of continuous manganese monosilicide ultrathin films on Si(111) / Z.-Q. Zou, W.-C. Li // *Physics Letters A*. – 2011. – Vol. 375. – Iss. 4. – P. 849–854.
- 46 S.G. Azatyan, S.G. Variable termination of MnSi/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ films and its effect on surface properties / S.G. Azatyan, O.A. Utas, N.V. Denisov, A.V. Zotov, A.A. Saranin // *Surface Science*. – 2011. – Vol. 605. – Iss. 3-4. – P. 289–295.
- 47 Wu, H. First-principles study of ferromagnetism in epitaxial Si-Mn thin films on Si(001) / H. Wu, M. Hortamani, P. Kratzer, M. Scheffler // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 92. – Iss. 23. – P. 237202-4.
- 48 Hortamani, M. Epitaxy of Mn on Si(001): Adsorption, surface diffusion, and magnetic properties studied by density-functional theory / M. Hortamani, H. Wu, P. Kratzer, M. Scheffler // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – Iss. 20. – P. 205305-10.
- 49 Hortamani, M. Exchange interactions and critical temperature of bulk and thin films of MnSi: A density functional theory study / M. Hortamani, L. Sandratskii, P. Kratzer, I. Mertig, M. Scheffler // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78. – Iss. 10. – P. 104402-9.

- 50 Azatyan, S. AES and STM investigations of room temperature Mn deposition onto Si(111) at different deposition rates / S. Azatyan, M. Hirai, M. Kusaka, M. Iuami // *Applied Surface Science*. – 2004. – Vol. 237. – Iss. 1-4. – P. 105–109.
- 51 Ctistis, G. Growth of thin Mn films on Si(111)-7×7 and Si(111)-√3×√3:Bi / G. Ctistis, U. Deffke, K. Schwinge, J.J. Paggel, P. Fumagalli // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71. – Iss. 3. – P. 035431-8.
- 52 Hirvonen Grytzeliuss, J. Surface electronic structure of Mn/Si(111)-√3×√3 / J. Hirvonen Grytzeliuss, H.M. Zhang, L.S.O. Johansson // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78. – Iss. 15. – P. 155406-6.
- 53 Suto, H. Growth process and surface structure of MnSi on Si(111) / H. Suto, K. Imai, S. Fujii, S. Honda, M. Katayama // *Surface Science*. – 2009. – Vol. 603. – Iss. 1. – P. 226–231.
- 54 Zhang, F.M. Investigation on the magnetic and electrical properties of crystalline Mn_{0.05}Si_{0.95} films / F.M.Zhang, X.C. Liu, J. Gao, X.S. Wu, Y.W. Du, H. Zhu, J.Q. Xiao, P. Chen // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85. – Iss. 5. – P. 786–788.
- 55 Bolduc, M. Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si / M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M.B. Huang, F.G. Ramos, G. Agnello, V.P. LaBella // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71. – Iss. 3 – P. 033302-4.
- 56 Liu, X.C. Effect of hydrogenation on the ferromagnetism in polycrystalline Si_{1-x}Mn_x:B thin films / X.C. Liu, Y.B. Lin, J.F. Wang, Z.H. Lu, Z.L. Lu, J.P. Xu, L.Y. Lv, F.M. Zhanga, Y.W. Du // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 102. – Iss. 3. – P. 033902-4.
- 57 Николаев, С.Н. Аномальный эффект Холла в Si плёнках, сильно легированных Mn / С.Н. Николаев, Б.А. Аронзон, В.В. Рыльков, В.В. Тугушев, Е.С. Демидов, С.А. Левчук, В.П. Лесников, В.В. Подольский, Р.Р. Гареев // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2009. – Т. 89. – Вып. 12. – С. 707–712.

- 58 Zeng, L. Quenched magnetic moment in Mn-doped amorphous Si films / L. Zeng (曾立), E. Helgren, M. Rahimi, F. Hellman, R. Islam, B.J. Wilkens, R.J. Culbertson, D.J. Smith // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77. – Iss. 7 – P. 073306-4.
- 59 Орлов, А.Ф. Структура, электрические и магнитные свойства и природа ферромагнетизма при комнатной температуре в кремнии, имплантированном марганцем / А.Ф. Орлов, А.Б. Грановский, Л.А. Балагуров, И.В. Кулеманов, Ю.Н. Пархоменко, Н.С. Перов, Е.А. Ганьшина, В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев, А.В. Картавых, В.И. Вдовин, А. Сапелкин, Ю.А. Агафонов, В.И. Зиненко, А. Рогалев, А. Смехова // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2009. – Т. 136. – Вып. 4. – С. 703–710.
- 60 Crooker, S.A. Enhanced Spin Interactions in Digital Magnetic Heterostructures / S.A. Crooker, D.A. Tulchinsky, J. Levy, D.D. Awschalom, R. Garcia, N. Samarth // *Physical Review Letters*. – 1995. – Vol. 75. – Iss. 3. – P. 505–508.
- 61 Chiu, S.H. The molecular beam epitaxy growth, structure, and magnetism of $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ films / S.H. Chiu, H.S. Hsu, J.C.A. Huang // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103. – Iss. 7 – P. 07D110-3.
- 62 Меньшов, В.Н. Межслоевая обменная связь в дискретных магнитных сплавах ферромагнетик-полупроводник / В.Н. Меньшов, В.В. Тугушев // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2009. – Т. 133. – Вып. 5. – С. 1070–1080.
- 63 Отроков, М.М. Магнитное упорядочение в дискретных сплавах полупроводников IV группы с переходными 3d-металлами / М.М. Отроков, В.В. Тугушев, А. Эрнст, С.А. Останин, В.М. Кузнецов, Е.В. Чулков // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2011. – Т. 139. – Вып. 4. – С. 720–732.

- 64 Kang, S. Electrical and Magnetic Properties of Higher Manganese Silicide Nanostructures / S. Kang, G. Brewer, K.R. Sapkota, I.L. Pegg, J. Philip // IEEE transactions on nanotechnology. – 2012. – Vol. 11. – № 3. – P. 437–440.
- 65 Ono, Y. Significance of the interface regarding magnetic properties of manganese nanosilicide in silicon / Y. Ono, Y. Miyazaki, S. Yabuuchi, H. Kageshima, M. Nagase, A. Fujiwara, E. Ohta // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – № 24. – P. 8505–8508.
- 66 Jamet, M. (Ge, Mn): A ferromagnetic semiconductor for spin injection in silicon / M. Jamet, T. Devillers, I.-S. Yu, A. Barski, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, V. Favre-Nicolin, S. Tardif, S. Cherifi, J. Cibert, L. Grenet, P. Noe, V. Calvo, P. Warin, J.-M. Hartmann, B. Rodmacq, S. Au // International Journal of Nanotechnology. – 2010. – Vol. 7. – № 4-8. – P. 575–590.
- 67 Banisa, M.N. Controlled synthesis and characterization of single crystalline MnO nanowires and Mn–Si oxide heterostructures by vapor phase deposition / M.N. Banisa, Y. Zhanga, H.N. Banisa, R. Li, X. Sun, X. Jiang, D. Nikanpour // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 501. – Iss. 4-6. – P. 470–474.
- 68 Елисеева, Е.Г. Модернизация установки молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» для получения плёнок и структур магнитных материалов / Е.Г. Елисеева, В.П. Кононов, В.М. Попел, Е.В. Тепляков, А.Е. Худяков // Приборы и техника эксперимента. – 1997. – Т. 40. – № 2. – С. 141–143.
- 69 Техническое описание и инструкция по эксплуатации установки «Ангара». – Новосибирск: ИФП СО РАН, 1986. – 72 с.
- 70 Варнаков, С.Н. Автоматизация технологического оборудования для получения многослойных наноструктур в сверхвысоком вакууме / С.Н. Варнаков, А.А. Лепешев, С.Г. Овчинников, А.С. Паршин, М.М. Коршунов, Р. Nevoral // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 6. – С. 125–129.
- 71 Варнаков, С.Н. Автоматизация технологического оборудования для получения многослойных наноструктур в сверхвысоком вакууме /

- С.Н. Варнаков, Н.Н. Косырев, П. Неворал // Материалы докладов всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука. Технологии. Инновации». – Новосибирск, 2003. – Часть 6. – С. 153–154.
- 72 Варнаков, С.Н. Автоматизация технологического оборудования для получения многослойных наноструктур в сверхвысоком вакууме / С.Н. Варнаков, А.А. Лепешев, С.Г. Овчинников, А.С. Паршин, М.М. Коршунов // Сборник трудов XIX международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». – М.: МГУ, 2004. – ВС-32. – 3 с.
- 73 Варнаков, С.Н. Система управления испарителями в установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» / С.Н. Варнаков, Н.Н. Косырев // Сборник тезисов десятой всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных «ВНКСФ-10». – Москва: Изд-во АСФ России, 2004. – С. 1036.
- 74 Эсаки, Л. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Л. Эсаки, Б.А. Джойс, Р. Хекингботтом и др.; под ред. Л. Ченга, К. Плога; пер. с англ. под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева. – М.: Мир, 1989. – 579 с.
- 75 Пчеляков, О.П. Формирование плёнок и наноструктур при молекулярно-лучевой эпитаксии кремния и германия: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Пчеляков Олег Петрович. – Новосибирск, 1997. – 213 с.
- 76 Lange, H. Electronic properties of semiconducting silicides (Review) / H. Lange // Physica Status Solidi B. – 1997. – Vol. 201. – № 3. – P. 3–65.
- 77 Яковлев, И.А. Получение, структура и магнитные свойства тонкоплёночных силицидов железа: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Яковлев Иван Александрович. – Красноярск, 2014. – 139 с.
- 78 Спесивцев, Е.В. Развитие методов и средств оптической эллипсометрии в Институте физики полупроводников СО РАН / Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец // Автометрия. – 2011. – Т. 47. – № 5. С. 5–12.

- 79 Шве́ц, В.А. Анализ статической схемы эллипсометрических измерений / В.А. Шве́ц, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т. 97. – № 3. – С. 514–525.
- 80 Контроллер «Технолог-2» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.isp.nsc.ru/index.php?ACTION=part&id_part=5&sub_part=237&lang=rus.
- 81 Программируемые источники питания «Импульс» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.isp.nsc.ru/index.php?ACTION=part&id_part=5&sub_part=237&lang=rus.
- 82 Ishizaka, A. Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE / A. Ishizaka, Y. Shiraki // Journal of The Electrochemical Society. – 1986. – Vol. 133. – Iss. 4. – P. 666–671.
- 83 Аззам, Р. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р. Аззам, Н. Башара; пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 583 с.
- 84 Алексеев, С.А. Введение в прикладную эллипсометрию / С.А. Алексеев, В.Т. Прокопенко, Е.К. Скалецкий, Б.А. Туркбаев, Е.Е. Орлова, О.В. Майорова // Учебное пособие; под ред. д.т.н. проф. Прокопенко В.Т. – СПб: СПбГУИТМО, 2005. – 100 с.
- 85 Рыхлицкий, С.В. Встраиваемый эллипсометр ЛЭФ-751 / С.В. Рыхлицкий, Е.В. Спесивцев, Н.И. Назаров, Н.А. Аульченко, Н.Н. Иощенко, А.Г. Борисов // Приборы и техника эксперимента. – 2005. – № 3. – С. 166.
- 86 Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лившиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма; [отв. ред. В.И. Сергиенко]. – Ин-т автоматизации и процессов упр. ДВО. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
- 87 Ichimiya, A. Reflection high-energy electron diffraction / A. Ichimiya, P.I. Cohen. – Cambridge (UK): Cambridge University Press, 2004. – 353 p.
- 88 Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар. – М.: Мир, 1989. — 564 с.

- 89 Экспериментальные методы электронной спектроскопии поверхности твёрдых тел: лабораторный практикум по курсу «Физика поверхности и границ раздела» для студентов специальности 010701 Межвузовского инженерно-физического отделения СибГАУ и КрасГУ / Г.А. Александрова, А.С. Паршин. – Красноярск: СибГАУ, 2005. – 82 с.
- 90 Фельдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких плёнок / Л. Фельдман, Д. Майер. – М.: Мир, 1989. – 564 с.
- 91 Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.
- 92 Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
- 93 Метод рентгеноспектрального анализа и его возможности в строительстве: методические указания / Л.Н. Мазалов. – Новосибирск: НГАСУ, ИНХ СО РАН, 2002. – 31 с.
- 94 Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам / А.А. Комисаренков, С.Б. Андреев. – СПб: СПб ГТУ РП, 2008. – 36 с.
- 95 ARL™ QUANT'X EDXRF Spectrometer [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAANGABMFAAWMACL>
- 96 Рентгенофлуоресцентный спектрометр Bruker Pioneer S4 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ccu.kirensky.ru/info/7/>
- 97 Warren, B.E. X-ray diffraction / B.E. Warren. – New York: Courier Corporation, 1969. – 381 p.
- 98 Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 ADVANCE [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ccu.kirensky.ru/info/6/>
- 99 X-ray diffractometers [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.panalytical.com/en/Xray-diffractometers.htm>

- 100 Бокий, Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – Т. 1. – 490 с.
- 101 Кузнецова, Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ: Методические указания / Г.А. Кузнецова. – Иркутск: ИГУ, 2005. – 28 с.
- 102 BM25 - SpLine - The spanish CRG beamline [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM25>
- 103 Энциклопедический словарь нанотехнологий [Электронный ресурс]. – М.: Роснано, 2010. – Режим доступа: <http://dic.academic.ru/>
- 104 Артемьев, Е.М. Метастабильные состояния и магнитные свойства плёнок сплавов на основе железа и кобальта: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Артемьев Евгений Михайлович. – Красноярск, 2008. – 274 с.
- 105 Просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://research.sfu-kras.ru/node/20>
- 106 Просвечивающий электронный микроскоп Hitachi HT7700 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ccu.kirensky.ru/info/34/>
- 107 Badia-Romano, L. Morphological and compositional study at the Si/Fe interface of (Fe/Si) multilayer / L. Badia-Romano, J. Rubin, J. Bartolome, S. Ovchinnikov, S. Varnakov, C. Magen, J. Rubio-Zuazo, G.R. Castro // SPIN. – 2014. – Vol. 4. – № 1. – P. 1440002-7.
- 108 Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. – 110 с.
- 109 Binnig, G. Atomic Force Microscope / G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber // Physical Review letters. – 1986. – Vol. 56. – Iss. 9. – P. 930.
- 110 Sarid, D. Scanning force microscopy: with applications to electric, magnetic, and atomic forces / D. Sarid. – New York: Oxford series in optical and imaging sciences, Oxford University Press, 1994. – 288 p.
- 111 ИНТЕГРА Аура [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ntmdt-si.ru/modular-afm/aura>

- 112 Veeco MultiMode NanoScope IIIa SPM System [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://kirensky.ru/kirensky/ru/institute/sci_equipment/veeco
- 113 Briggs, D. Surface analysis by auger and x-ray photoelectron spectroscopy / ed. D. Briggs, J.T. Grant. – Chichester: IM Publications and Surface Spectra Limited, 2003. – 900 p.
- 114 XPS-AES: Kratos AXIS UltraDLD, X-Ray photoelectron spectrometer [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://lma.unizar.es/facilities/dual-beam-sem-xps-and-xrd-areas/xps-aes-kratos-axis-ultradld-x-ray-photoelectron-spectrometer/>
- 115 Белозерский, Г.Н. Мёссбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности // Г.Н. Белозерский. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.
- 116 Nomura, K. Applications of conversion electron Mössbauer spectroscopy: Review / K. Nomura, Y. Ujihira, A. Vertes // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1996. – Vol. 202. – № 1-2. – P. 103–199.
- 117 Бордовский, Г.А. Мёссбауэровские исследования двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией в кристаллических и аморфных полупроводниках / Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, П.П. Серёгин // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – Вып. 1. – С. 3–23.
- 118 The Mössbauer spectrometer [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.wissel-gmbh.de/index.php?option=com_content&task=view&id=91&Itemid=131
- 119 Brand, R.A. NORMOS, Mossbauer fitting program / R.A. Brand. – 2002. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://physics-astronomy-manuals.wvu.edu/Wissel%20NORMOS%2090%20Manual.pdf>.
- 120 Quantum Design, Inc. [Электронный ресурс]. – 11578 Sorrento Valley Road, San Diego, CA. – Режим доступа: www.qdusa.com
- 121 Буккель, В. Сверхпроводимость: Основы и приложения (Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen, 1972): Пер. с нем. Ю.А. Башкирова с

- предисловием Н.Е. Алексеевского / В. Буккель. – Москва: Издательство «Мир». Редакция литературы по физике, 1975. – 366 с.
- 122 Великанов, Д.А. СКВИД-магнитометр для исследования магнитных свойств материалов в интервале температур 4.2-370 К / Д.А. Великанов // Вестник СибГАУ им. ак. М.Ф. Решетнёва. – Т. 48. – Вып. 2. – 2013. – С. 176–181.
- 123 Физические основы СКВИД-микроскопии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: http://studopedia.ru/view_sfpip.php?id=46
- 124 de Bergevin, F. Observation of magnetic superlattice peaks by X-ray diffraction on an antiferromagnetic NiO crystal / F. de Bergevin, M. Brunel // Physics Letters A. – 1972. – Vol. 39. – Iss. 2. – P. 141–142.
- 125 Gibbs, D. Polarization and resonance properties of magnetic X-ray scattering in holmium / D. Gibbs, D.R. Harshman, E.D. Isaacs, D.B. McWhan, D. Mills, C. Vettier // Physical Review Letters. – 1988. – Vol. 61. – Iss. 10. – P. 1241–1244.
- 126 Hannon, J.P. X-Ray resonance exchange scattering / J.P. Hannon, G.T. Trammell, M. Blume, D. Gibbs // Physical Review Letters. – 1989. – Vol. 61. – Iss. 10. – P. 1245–1248.
- 127 Brunel, M. Etude de la polarisation circulaire du rayonnement synchrotron dans la gamme des rayons X par diffraction sur un composé ferrimagnétique / M. Brunel, G. Patrat, F. de Bergevin, F. Rousseaux, M. Lemonnier // Acta Crystallographica Section A. – 1983. – Vol. 39. – P. 84–88.
- 128 Macke, S. Magnetic reflectometry of heterostructures / S. Macke, E. Goering // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2014. – Vol. 26. – № 10. – P. 363201–17.
- 129 Станция UE46_PGM-1 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama_output?modus=einzel&gid=1641&sprache=en.

- 130 Gudat, W. Close similarity between photoelectric yield and photoabsorption spectra in the soft-x-ray range / W. Gudat, C. Kunz // *Physical Review Letters*. – 1972. – Vol. 29. – Iss. 3. – P. 169–172.
- 131 Stöhr, J. NEXAFS spectroscopy / J. Stöhr // *Springer Series in Surface Sciences*. – 1992. – Vol. 25. – 404 p.
- 132 Гринин, Э.Ф. Феррометр / Э.Ф. Гринин // *Магнитные материалы для радиоэлектроники: сб. науч. тр.* – Красноярск: ИФ СО АН СССР. – 1982. – С. 209–217.
- 133 Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 1033 с.
- 134 Ферромагнитный резонанс // *Физическая энциклопедия. В 5-ти томах.* – М.: Советская энциклопедия. Гл. ред. А.М. Прохоров. 1988. Т. 4. 1990.
- 135 Беляев, Б.А. Диагностика тонкоплёночных структур методом ферромагнитного резонанса: учебное пособие / Б.А. Беляев, А.С. Волошин, А.В. Изотов, А.А. Лексиков, А.А. Лексиков, А.М. Сержантов, В.В. Тюрнев. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2011. – 104 с.
- 136 Гуревич, А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках: монография / А.Г. Гуревич. – М.: Наука, 1973. – 592 с.
- 137 Belyaev, B.A. Magnetic imaging in thin magnetic films by local spectrometer of ferromagnetic resonance / B.A. Belyaev, A.V. Izotov, A.A. Leksikov // *IEEE Sensors Journal*. – 2005. – Vol. 5. – № 2. – P. 260–267.
- 138 ЭПР Фурье-спектрометр Bruker Elexsys E580 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://ccu.kirensky.ru/info/24/>
- 139 Комплекс оборудования для исследования влияния оптического излучения на транспортные свойства твёрдых тел и наноструктур [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://kirensky.ru/ru/institute/sci_equipment/transport3

- 140 Установка для исследования транспортных и магнитотранспортных свойств твёрдых тел и наноструктур на переменном токе [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://kirensky.ru/ru/institute/sci_equipment/transport2
- 141 Спектральный эллипсометрический комплекс Эллипс-1891 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: http://www.isp.nsc.ru/index.php?ACTION=part&id_part=5&sub_part=237&lang=rus
- 142 Быстродействующий спектральный эллипсометр. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Новосибирск: Наука, 1978. – 424 с.
- 143 Лященко, С.А. Морфология, магнитные и магнитооптические свойства низкоразмерных структур Fe-Si: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Лященко Сергей Александрович. – Красноярск, 2015. – 149 с.
- 144 Višnovský, S. Magneto-optical ellipsometry / S. Višnovský // Czechoslovak Journal of Physics – 1986. – Vol. 36. – Iss. 5. – P. 625–650.
- 145 Nederpel, P.Q.J. Magneto-optical ellipsometer / P.Q.J. Nederpel, J.W.D. Martens // Review of Scientific Instruments. – 1985. – Vol. 56. – Iss. 5. – P. 687-690.
- 146 Neuber, G. Temperature-dependent spectral generalized magneto-optical ellipsometry / G. Neuber, R. Rauer, J. Kunze, T. Korn, C. Pels, G. Meier, U. Merkt, J. Bäckström, M. Rübhausen // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 83. – Iss. 22. – P. 4509–4511.
- 147 Mok, K. Vector-magneto-optical generalized ellipsometry / K. Mok, N. Du, H. Schmidt // Review of Scientific Instruments. – 2011. – Vol. 82. – Iss. 3. – P. 033112-10.
- 148 Mok, K. Thickness independent magneto-optical coupling constant of nickel films in the visible spectral range / K. Mok, C. Scarlat, G.J. Kovács, L. Li, V. Zviagin, J. McCord, M. Helm, H. Schmidt // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110. – Iss. 12. – P. 123110-4.

- 149 Mok, K. Magneto-optical coupling in ferromagnetic thin films investigated by vector-magneto-optical generalized ellipsometry / K. Mok, G.J. Kovács, J. McCord, L. Li, M. Helm, H. Schmidt // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – Iss. 9. – P. 094413-6.
- 150 Kittel, Ch. Introduction to solid-state physics (7th ed.) / Ch Kittel. – New York: Wiley, 1996. – 689 с.
- 151 Косырев, Н.Н. Характеризация структурных свойств нанокластеров силицида железа в гетеросистемах Si/FeSi методом магнитоэллипсометрии / Н.Н. Косырев, В.Н. Заблуда, С.Н. Варнаков, В.А. Швец, С.В. Рыхлицкий, Е.В. Спесивцев, В.Ю. Прокопьев // *Журнал структурной химии*. – 2010. – Т. 51. – Приложение S104 – S108.
- 152 Эллипсометр / Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец // Пат. 2302623 Российская Федерация, опубл. 10.07.2007, Бюл. № 19.
- 153 Fujiwara, H. Spectroscopic ellipsometry. Principles and application / H. Fujiwara. – New York: Wiley, 2007. – 369 p.
- 154 Aspnes, D.E. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry / D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier // *Physical Review B*. – 1979. – Vol. 20. – № 8. – P. 3292–3304.
- 155 Choi, B.-Ch. Correlation of the magnetic properties with structure and morphology in ultrathin Fe films grown on Cu(311) / B.-Ch. Choi, S. Folsch, M. Farle, K.-H. Rieder // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56. – Iss. 6. – P. 3271–3275.
- 156 Максимова, О.А. Анализ магнитного вклада в коэффициенты Френеля при магнитоэллипсометрических исследованиях / О.А. Максимова, С.Г. Овчинников, U. Hartmann, Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков // *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф.Решетнева*. – 2013. – Т. 49. – Вып. 3. – С. 212-217.
- 157 Максимова, О.А. Особенности анализа эллипсометрических данных для магнитных наноструктур / О.А. Максимова, Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков,

- С.А. Лященко, С.Г. Овчинников // Журнал структурной химии. – 2014. – Т. 55. – Вып. 6. – С. 1190-1197.
- 158 Рыхлицкий, С.В. Измерительно-ростовой комплекс для синтеза и исследования *in situ* материалов спинтроники / С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, В.Ю. Прокопьев, С.Г. Овчинников, В.Н. Заблуда, Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков, Д.В. Шевцов // Приборы и техника эксперимента. – 2012. – № 2. – С. 165–166.
- 159 Шевцов, Д. В. Сверхвысоковакуумная многофункциональная установка для синтеза и *in situ* исследований низкоразмерных структур методом спектральной магнитоэллипсометрии в температурном диапазоне 85÷900 К / Д.В. Шевцов, С.А. Лященко, С.Н. Варнаков // Приборы и техника эксперимента. – 2017. – № 5. – С.146–150.
- 160 Лазерная магнитная спектроскопия / ред. Е.Б. Александров, В.С. Запасский. – М.: Наука, 1986. – 280 с.
- 161 Лященко, С.А. Автоматизация магнитоэллипсометрических *in situ* измерений на сверхвысоковакуумном комплексе для синтеза и исследования материалов спинтроники / С.А. Лященко, С.Н. Варнаков, И.А. Тарасов, Д.В. Шевцов, С.Г. Овчинников // Вестник СибГАУ им. ак. М.Ф. Решетнёва. – 2012. – Т. 44. – Вып. 4. – С. 162–167.
- 162 Варнаков, С.Н. Сравнение силицидов железа, полученных методами молекулярно-лучевой и твердофазной эпитаксии / С.Н. Варнаков, И.А. Яковлев, С.А. Лященко, С.Г. Овчинников, Г.В. Бондаренко // Вестник СибГАУ им. ак. М.Ф. Решетнёва. – 2010. – Т. 30. – Вып. 4. – С. 45–51.
- 163 Ebert, H. Magneto-optical effects in transition metal systems / H. Ebert // Reports on Progress in Physics. – 1996. – Vol. 59. – № 12. – P. 1665–1735.
- 164 Швец, В.А. Определение профилей оптических постоянных неоднородных слоёв из эллипсометрических измерений *in situ* / В.А. Швец // Автометрия. – 1993. – № 6. – С. 25–32.

- 165 Тарасов, И.А. Эллипсометрическая экспресс-методика определения толщины и профилей оптических постоянных в процессе роста наноструктур Fe/SiO₂/Si(100) / И.А. Тарасов, Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников, С.М. Жарков, В.А. Швец, О.Е. Терещенко // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – Вып. 9. – С. 44-48.
- 166 Numerical methods. Using Matlab / Mathews J.H., Fink K.D. – Jersey: Prentice Hall, 2001. – 715 p.
- 167 Johnson, P.B. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd / P.B. Johnson, R.W. Christy // Physical Review B. – 1974. – Vol. 9. – Iss. 12. – P. 5056–5070.
- 168 Handbook of optical constants of solids / Ed. by Edward D. Palik. – Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company, Inc. 1998. – 519 p.
- 169 Бондаренко, Г.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ плёнок слоёв и покрытий / Г.В. Бондаренко. Препринт. – Красноярск: ИФСО-16Ф, 1974. – 40 с.
- 170 Лященко, С.А. Исследования магнитооптических свойств тонких слоёв Fe in situ методами / С.А. Лященко, И.А. Тарасов, С.Н. Варнаков, Д.В. Шевцов, В.А. Швец, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, Н.Н. Косырев, Г.В. Бондаренко, С.В. Рыхлицкий // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – Вып. 10. – С. 139–142.
- 171 Volkov, N.V. Magnetic field and bias sensitive conductivity of a hybrid Fe/SiO₂/p - Si structure in planar geometry / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, E.V. Eremin, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, S.M. Zharkov // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 109. – Iss. 12. – P. 123924-8.
- 172 Lyaschenko, S.A. Determination of structural parameters of the Fe-Si-system by spectral ellipsometry method / S.A. Lyaschenko, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, E.P. Berezitskaya, G.A. Alexandrova, O.P. Vaituzin // Physics Procedia. – 2012. – Vol. 23. – P. 49–52.

- 173 Hoffman, H. Sättigungsmagnetisierung und Anisotropiefeldstärke in dünnen Eisenaufdampfschichten / H. Hoffman // Zeitschrift für Physik. – 1961. – Vol. 165. – Iss. 3. – P. 261–287.
- 174 Stunkel, D. Die Magnetisierung sehr dünner Eischichten / D. Stunkel // Zeitschrift für Physik. – 1963. – Vol. 176. – Iss. 3. – P. 207–220.
- 175 Артемьев, Е.М. Влияние обработки поверхности подложки MgO на структурно-чувствительные характеристики эпитаксиальных плёнок (на примере плёнок железа) / Е.М. Артемьев, А.С. Комалов // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78. – Вып. 12. – С. 98–99.
- 176 Балашев, В.В. Особенности формирования плёнки Fe₃O₄ на поверхности Si(111), покрытой тонким слоем SiO₂ / В.В. Балашев, В.В. Коробцов, Т.А. Писаренко, Л.А. Чеботкевич // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – Вып. 10. – С. 122–128.
- 177 Ваганов, А.Б. Определение свойств плёнок железа при испарении / А.Б. Ваганов, В.В. Завьялов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1974. – Т. 67. – Вып. 6. – С. 2167–2179.
- 178 Krinchik, G.S. Magneto-optical properties of Ni, Co, and Fe in the ultraviolet visible, and infrared parts of the spectrum / G.S. Krinchik, V.A. Artem'ev // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1968. – Т. 26. – Вып. 6. – С. 1080–1085.
- 179 Sirotti, F. Synchrotron-radiation photoemission and x-ray absorption of Fe silicides / F. Sirotti, M. De Santis, G. Rossi // Physical Review B. – 1993. – Vol. 48. – Iss. 11. – P. 8299–8306.
- 180 Lichtenstein, A.I. Finite-temperature magnetism of transition metals: an ab initio dynamical mean-field theory / A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, G. Kotliar // Physical Review Letters. – 2001. – Vol. 87. – Iss. 6. – P. 067205-4.
- 181 Zeller, R. Spin-polarized DFT calculations and magnetism. in computational nanoscience: do it yourself / J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx (Eds.). – Jülich:

- John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, 2006. – Vol. 31. – P. 419–445.
- 182 Georges, A. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions / A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M.J. Rozenberg // *Reviews of Modern Physics*. – 1996. – Vol. 68. – Iss. 1. – P. 13–125.
- 183 Lichtenstein, A.I. Ab initio calculations of quasiparticle band structure in correlated systems: LDA++ approach / A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57. – Iss. 12. – P. 6884–6895.
- 184 Katsnelson, M.I. LDA++ approach to the electronic structure of magnets: correlation effects in iron / M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – Vol. 11. – Iss. 4. – P. 1037–1048.
- 185 Himpsel, F.J. Exchange splitting of epitaxial fcc Fe/Cu(100) versus bcc Fe/Ag(100) / F.J. Himpsel // *Physical Review Letters*. – 1991. – Vol. 67. – Iss. 17. – P. 2363–2366.
- 186 Eastman, D.E. Experimental exchange-split energy-band dispersions for Fe, Co, and Ni / D. E. Eastman, F.J. Himpsel, J.A. Knapp // *Physical Review Letters*. – 1980. – Vol. 44. – Iss. 2. – P. 95–98.
- 187 Scola, J. Noise in MgO barrier magnetic tunnel junctions with CoFeB electrodes: influence of annealing temperature / J. Scola, H. Polovy, C. Fermon, M. Pannetier-Lecoeur, G. Feng, K. Fahy, J.M.D. Coey // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90. – Iss. 25. – P. 252501-3.
- 188 Iușan, D. Effect of diffusion and alloying on the magnetic and transport properties of Fe/V/Fe trilayers / D. Iușan, M. Alouani, O. Bengone, O. Eriksson // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 75. – Iss. 2. – P. 024412-7.
- 189 Gareev, R.R. Very strong interlayer exchange coupling in epitaxial Fe/Fe_{1-x}Si_x/Fe trilayers (x=0.4–1.0) / R.R. Gareev, D.E. Bürgler, M. Buchmeier, R. Schreiber, P. Grünberg // *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. – 2002. – Vol. 240. – Iss. 1-3. – P. 235–237.

- 190 Балашев, В.В. Влияние дефектов тонкого слоя оксида кремния на процессы силицидообразования в системе Fe/SiO₂/Si(001) / В.В. Балашев, В.В. Коробцов, Т.А. Писаренко, Е.А. Чусовитин // Физика твёрдого тела. – 2009. – Т. 51. – Вып. 3. – С. 565–571.
- 191 Volkov, N.V. Magnetic tunnel structures: Transport properties controlled by bias, magnetic field, and microwave and optical radiation / N.V. Volkov, E.V. Eremin, A.S. Tarasov, M.V. Rautskii, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, G.S. Patrin // Journal of Magnetism and Magnetic Material. – 2012. – Vol. 324. – Iss. 21. – P. 3579–3583.
- 192 Volkov, N.V. Frequency-dependent magnetotransport phenomena in a hybrid Fe/SiO₂/p-Si Structure / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, E.V. Eremin, A.V. Eremin, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – Iss. 12. – P. 123906-10.
- 193 Volkov, N.V. Bias-Current and optically driven transport properties of the hybrid Fe/SiO₂/p-Si structures / N.V. Volkov, E.V. Eremin, A.S. Tarasov, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov // Solid State Phenomena. – 2012. – Vol. 190. – P. 526-529.
- 194 Volkov, N.V. Extremely large magnetoresistance induced by optical irradiation in the Fe/SiO₂/p-Si hybrid structure with Schottky barrier / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, E.V. Eremin, F.A. Baron, S.N. Varnakov, S. G. Ovchinnikov // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – Iss. 9. – P. 093903-8.
- 195 Volkov, N.V. Giant magnetoresistance in Fe/SiO₂/p-Si hybrid structure under non-equilibrium conditions / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, A.O. Gustajcev, O.N. Volkova, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2014. – Vol. 24. – Iss. 10. – P. 3158-3163.
- 196 Volkov, N.V. Bias-voltage-controlled ac and dc magnetotransport phenomena in hybrid structures / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, D.A. Smolyakov, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 383. – P.69-72.

- 197 Volkov, N.V. Optically induced and bias-voltage-driven magnetoresistance effect in silicon-based device / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, M.V. Rautskii, A.V. Lukyanenko, F.A. Baron, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2015. – T. 9. – № 5. – С. 984-994.
- 198 Coey, J.M.D. *Magnetism and magnetic materials* / J.M.D. Coey. – Cambridge: University Press, 2010. – 633 p.
- 199 Handley, R.C.O. *Modern magnetic materials: principles and applications* / R.C.O. Handley. – New York: John Wiley & Sons, 2000. – 768 p.
- 200 Prutton, M. *Thin ferromagnetic films* / M. Prutton. – London: Butterworths, 1964. – 269 p.
- 201 Phuoc, N.N. Tuning magnetization dynamic properties of Fe–SiO₂ multilayers by oblique / N.N. Phuoc, Feng Xu, C.K. Ong // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105. – Iss. 11. – P. 113926-4.
- 202 Zhu, X. Tunable resonance frequency of FeNi films by oblique sputtering / X. Zhu, Z. Wang, Y. Zhang, L. Xi, J. Wang, Q. Liu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324. – Iss. 18. – P. 2899–2901.
- 203 Zhan, Q. Surface morphology and magnetic anisotropy of Fe/MgO(001) films deposited at oblique incidence / Q. Zhan, C. van Haesendonck, S. Vandezande, K. Temst // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. 94. – Iss. 4. – P. 042504-3.
- 204 Ermakov, K.S. Influence of the surface morphology of single-crystal Si(111) substrates on the magnetic properties of epitaxial cobalt films / K.S. Ermakov, Yu.P. Ivanov, L.A. Chebotkevich // *Physics of the Solid State*. – 2010. – Vol. 52. – Iss. 12. – P. 2555–2560.
- 205 Bubendorff, J.L. Origin of the magnetic anisotropy in ferromagnetic layers deposited at oblique incidence / J.L. Bubendorff, S. Zabrocki, G. Garreau, S. Hajjar, R. Jaafar, D. Berling, A. Mehdaoui, C. Pirri, G. Gewinner // *Europhysics Letters*. – 2006. – Vol. 75. – Iss. 1. – P. 119–125.

- 206 Yunsic, S. Effects of shadowing and steering in oblique-incidence metal (100) epitaxial growth / S. Yunsic, V. Borovikov, J.G. Amar // Physical Review B. – 2008. – Vol. 77. – Iss. 23. – P. 235423-13.
- 207 Komogortsev, S.V. Magnetic anisotropy in Fe films deposited on SiO₂/Si(001) and Si(001) substrates / S.V. Komogortsev, S.N. Varnakov, S.A. Satsuk, I.A. Yakovlev, S.G. Ovchinnikov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 351. – P. 104-108.
- 208 Varnakov, S.N. Magnetic properties and nonmagnetic phases formation in nanostructured films (Fe/Si)_n / S.N. Varnakov, S.V. Komogortsev, S.G. Ovchinnikov, J. Bartolome, J. Sese // Journal of Applied Physics – 2008. – Vol. 104. – Iss. 9. – P. 094703-6.
- 209 Устройство для определения магнитных характеристик ферромагнитных материалов / Э.Ф. Гринин, Л.В. Соколенко, Г.И. Фролов, А.П. Феоктистов, В.А. Фролов // Пат. 1112328 СССР, опубл. 07.09.1984, Бюл. № 33.
- 210 van Dijken, S. Influence of the deposition angle on the magnetic anisotropy in thin Co films on Cu(001) / S. van Dijken, G. Di Santo, B. Poelsema // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63. – Iss. 10. – P. 104431-10.
- 211 van Dijken, S. Growth-induced uniaxial anisotropy in grazing-incidence deposited magnetic films / S. van Dijken, G. Di Santo, B. Poelsema // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 77. – Iss. 13. – P. 2030–2032.
- 212 Garreau, G. Magnetic anisotropy versus morphology in Fe films deposited on ultrathin iron silicides / G. Garreau, J.L. Bubendorff, S. Hajjar, D. Berling, S. Zabroki, A. Mehdaoui, R. Stephan, P. Wetzel, G. Gewinner, C. Pirri // Physica Status Solidi (c). – 2004. – Vol. 1. – Iss. 12. – P. 3726–3730.
- 213 Wolfe, J.H. Roughness induced in plane uniaxial anisotropy in ultrathin Fe films / J.H. Wolfe, R.K. Kawakami, W.L. Ling, Z.Q. Qiu, R. Arias, D.L. Mills // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – Vol. 232. – Iss. 1-2. – P. 36–45.
- 214 Chi, Chiao-Sung. Uniaxial magnetic anisotropy in Pd/Fe bilayers on Al₂O₃ (0001) induced by oblique deposition / Chiao-Sung Chi, Bo-Yao Wang, Way-

- Faung Pong, Tsung-Ying Ho, Cheng- Jui Tsai, Fang-Yuh Lo, Ming-Yau Chern, Wen-Chin Lin // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111. – Iss. 12. – P. 23918-7.
- 215 Bradly, E.M. Magnetization reversal by rotation and wall motion in thin films of nickel-iron alloys / E.M. Bradly, M. Prutton // Journal of Electronics and Control. – 1959. – Vol. 6. – Iss. 1. – P. 81–96.
- 216 Smith, S. Anisotropy in Permalloy films / S. Smith // Journal of Applied Physics. – 1959. – Vol. 30. – Iss. 4. – P. S264-2.
- 217 Chuang, D.S. Surface and step magnetic anisotropy / D.S. Chuang, C.A. Ballentine, R.C.O. Handley // Physical Review B. – 1994. – Vol. 49. – Iss. 21. – P. 15084–15095.
- 218 Krams, P. Magnetic anisotropies of ultrathin Co films on Cu(1113) substrates / P. Krams, B. Hillebrands, G. Guntherodt, H.P. Oepen // Physical Review B. – 1994. – Vol. 49. – Iss. 5. – P. 3633–3636.
- 219 Park, Z.Y. Growth-induced uniaxial inplane magnetic anisotropy for ultrathin Fe deposited on MgO(001) by oblique incidence molecular beam epitaxy / Z.Y. Park, E. Fullerton, S.D. Bader // Applied Physics Letters. – 1995. – Vol. 66. – Iss. 16. – P. 2140-3.
- 220 Александрова, Г.А. Изучение механизмов формирования структур железа на поверхности кремния при различных технологических условиях методом атомно-силовой микроскопии / Г.А. Александрова, О.П. Вайзутин, Е.П. Березицкая, А.С. Паршин, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф.Решетнева. – 2009. – Т. 25. – Вып. 4. – С. 125-128.
- 221 Schlömann, E. Demagnetizing fields in thin magnetic films due to surface roughness / E. Schlömann // Journal of Applied Physics. – 1970. – Vol. 41. – Iss. 4. – P. 1617–1622.
- 222 Varnakov, S.N. CEMS analysis of phase formation in nanostructured films (Fe/Si)₃ / S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, J. Bartolome, J. Rubin, L. Badia,

- G.V. Bondarenko // Solid State Phenomena. – 2011. – Vol. 168-169. – P. 277–280.
- 223 Иевлев, В.М. Структурные превращения в тонких плёнках / В.М. Иевлев, Л.И. Трусков, В.А. Холмянский. – М.: Металлургия, 1982. – 248 с.
- 224 Палатник, Л.С. Ориентированная кристаллизация / Л.С. Палатник, И.И. Папилов. – М.: Металлургия, 1964. – 408 с.
- 225 Geshev, J. Remanent magnetization plots of fine particles with competing cubic and uniaxial anisotropies / J. Geshev, M. Mikhov, J.E. Schmidt // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 85. – Iss. 10. – P. 7321-7.
- 226 Smirnov, S.I. Magnetization curves of randomly oriented ferromagnetic single-domain nanoparticles with combined symmetry of magnetic anisotropy / S.I. Smirnov, S.V. Komogortsev // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – Vol. 320. – Iss. 6. – P. 1123–1127.
- 227 Usov, N.A. Magnetic nanoparticles with combined anisotropy / N.A. Usov, J.M. Barandiaran // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – Iss. 5. – P. 053915-7.
- 228 Варнаков, С.Н. Размерные эффекты и намагниченность многослойных плёночных наноструктур (Fe/Si)_n / С.Н. Варнаков, J. Bartolomé, J. Sesé, С.Г. Овчинников, С.В. Комогорцев, А.С. Паршин, Г.В. Бондаренко // Физика твёрдого тела. – 2007. – Т. 49. – Вып. 8. – С.1401–1405.
- 229 Tarasov, L.P. Ferromagnetic anisotropy of iron and iron-rich silicon alloys / L.P. Tarasov // Physical Review. – 1939. – Vol. 56. – Iss. 12. – P. 1231–1240.
- 230 Балашев, В.В. Исследование сверхтонких плёнок силицида железа, выращенных твердофазной эпитаксией на поверхности Si(001) / В.В. Балашев, В.В. Коробцов, Т.А. Писаренко, Е.А. Чусовитин, К.Н. Галкин // Физика твёрдого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 370–376.
- 231 Handbook of auger electron spectroscopy; second edition / L.E. Davis, M.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber. – Minnesota: Perkin-Elmer Corp., 1976. – 253 p.

- 232 Egert, B. Bonding state of silicon segregated to α -iron surfaces and on iron silicide surfaces studied by electron spectroscopy / B. Egert, G. Panzner // *Physical Review B*. – 1984. – Vol. 29. – Iss. 4. – P. 2091–2101.
- 233 Косырев, Н.Н. Метод спектральной эллипсометрии для исследования оптических свойств естественного слоя SiO_2 на поверхности: Методические указания к лабораторным работам по курсу «Физика твёрдого тела» / Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков, С.А. Лященко. Красноярск: СибГАУ, 2010. – 16 с.
- 234 Горшков, М.М. Эллипсометрия / М.М. Горшков. – М.: Сов. радио, 1974. – 42 с.
- 235 Таха, Х.А. Глава 3. Симплекс-метод / Х.А. Таха // Введение в исследование операций = Operations Research: An Introduction. 7-е изд. – М.: «Вильямс», 2007. – С. 95–141.
- 236 Bruggeman, D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen / D.A.G. Bruggeman // *Annalen der Physik*. – 1935. – Vol. 416. – Iss. 7. – P. 636–664.
- 237 Варнаков, С.Н. Изменение намагниченности мультислойных наноструктур Fe/Si в процессе синтеза и постростового нагрева / С.Н. Варнаков, С.В. Комогорцев, J. Bartolome, J. Sese, С.Г. Овчинников, А.С. Паршин, Н.Н. Косырев // *Физика металлов и металловедение*. – 2008. – Т. 106. – № 1. – С. 54-58.
- 238 von Kanel, H. Epitaxial silicides with the fluorite structure / H. von Kanel, R. Stalder, H. Sirringhaus, N. Onda, J. Henz // *Applied Surface Science*. – 1991. – Vol. 53. – P. 196–205.
- 239 von Kanel, H. Structural and electronic properties of metastable epitaxial FeSi_{1+x} films on Si(111) / H. von Kanel, K.A. Mader, E. Muller, N. Onda, H. Sirringhaus // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45. – Iss. 23. – P. 13807–13810.

- 240 Magnetism, Vol. II: Materials & Applications / E. du Tremolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 517 p.
- 241 Lau, S.S. Iron silicide thin film formation at low temperatures / S.S. Lau, J.S.-Y. Feng, J.O. Olowolafe, M.-A. Nicolet // Thin Solid Films. – 1975. – Vol. 25. – Iss. 2. – P. 415–422.
- 242 Sesé, J. Disposable sample holder for high temperature measurements in MPMS superconducting quantum interference device magnetometers / J. Sesé, J. Bartolomé, C. Rillo // Review of Scientific Instruments. – 2007. – Vol. 78. – № 4. – P. 046101-3.
- 243 Magnetic Properties of Metals «d-Elements, Alloys and Compounds» / H.P.J. Wijn. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991. – 190 p.
- 244 Keffer, F. Handbuch der Physik: Vol. XXIII/2 / F. Keffer. – Berlin: Springer, 1966. – 560 p.
- 245 Mills, D.L. Some thermodynamic properties of a semi-infinite Heisenberg ferromagnet / D.L. Mills, A.A. Maradudin // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1967. – Vol. 28. – Iss. 10. – P. 1855–1874.
- 246 Кондратенко, П.С. Теория ферромагнетизма в металлах / П.С. Кондратенко // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1964. – Т. 47. – Вып. 4. – С. 1536–1543.
- 247 Исхаков, Р.С. Особенности структуры и магнитных свойств индивидуальных ферромагнитных слоёв в мультислойных плёнках Co/Pd / Р.С. Исхаков, Н.А. Шепета, С.В. Комогорцев, С.В. Столяр, Л.А. Чеканова, Г.Н. Бондаренко, В.К. Мальцев, А.Д. Балаев // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 95. – № 3. – С. 37–42.
- 248 Исхаков, Р.С. Ферромагнитный и спин-волновой резонанс в мультислойных плёнках Co/Pd/CoNi / Р.С. Исхаков, Ж.М. Мороз, Л.А. Чеканова, Е.Е. Шалыгина, Н.А. Шепета // Физика твёрдого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 846–851.

- 249 Fritzsche, H. Magnetization of uncovered and V-covered ultrathin Fe(100) films on V(100) / H. Fritzsche, Y.T. Liu, J. Hauschild, H. Maletta // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – Iss. 21. – P. 214406-6.
- 250 Gilles, D. Impact of the electronic structure on the solubility and diffusion of 3d transition elements in silicon / D. Gilles, W. Schröter, W. Bergholz // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 41. – Iss. 9. – P. 5770–5782.
- 251 Smithells, C.J. Metals reference book / C.J. Smithells. – London: Butterworths, 1967. – Vol. 1-3. – 1147 p.
- 252 Ohring, M. The materials science of thin films / M. Ohring. – Boston: Academic Press, 1992. – 704 p.
- 253 Badía-Romano, L. Morphology of the asymmetric iron-silicon interfaces / L. Badía-Romano, J. Rubín, F. Bartolomé, C. Magén, J. Bartolomé, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, J. Rubio-Zuazo, G.R. Castro // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 627. – P.136-145.
- 254 Lide, D.R. Handbook of chemistry and physics / D.R. Lide. – Florida: CRC Press, 2003. – 2620 p.
- 255 Vocadlo, L. Structures and physical properties of ϵ -FeSi-type and CsCl-type RuSi studied by first-principles pseudopotential calculations / L. Vocadlo, G. Price, I. Wood // *Acta Crystallographica Section B*. – 2000. – Vol. 56. – Part. 3. – P. 369–376.
- 256 Fanciulli, M. Conversion electron Mössbauer spectroscopy study of iron silicide films grown by MBE / M. Fanciulli, G. Weyer, H. Känel, N. Onda // *Physica Scripta*. – 1994. – T. 54. – P. 16–19.
- 257 Whiteaker, K.L. Disordered structure of cubic iron silicide films on Si(111) / K.L. Whiteaker, I.K. Robinson, C. Benson, D.M. Smilgies, N. Onda, H. von Känel // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 51. – Iss. 15. – P. 9715–9721.
- 258 Fullerton, E.E. Magnetic decoupling in sputtered Fe/Si multilayers and superlattices / E.E. Fullerton, J.E. Mattson, S.R. Lee, C.H. Sowers, Y.Y. Huang,

- G. Felcher, S.D. Bader, F.T. Parker // *Journal of Applied Physics*. – 1992 – Vol. 73. – Iss. 10. – P. 6335–6337.
- 259 Degroote, S. Fe-silicides formed with molecular beam epitaxy and studied with conversion electron mössbauer spectroscopy / S. Degroote, M.H. Langelaar, T. Kobayashi, J. Dekoster, J.D. Watchter, R. Moons, L. Niesen, G. Langouche // *Materials Research Society Symposia proceedings*. – 1994. – Vol. 320. – P. 133–138.
- 260 Shin, Y. Formation and ferromagnetic properties of FeSi thin films / Y. Shin, D. Anh Tuan, Y. Hwang, T. Viet Cuong, S. Cho // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113. – Iss. 17. – P. 17C306-3.
- 261 Himpsel, F.J. Microscopic structure of the SiO₂/Si interface / F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger // *Physical Review B*. – 1988. – Vol. 38. – Iss. 9. – P. 6084–6096.
- 262 Cottineau, T. Modification of p-type silicon for the photoelectrochemical reduction of CO₂ / T. Cottineau, M. Morin, D. Bélanger // *ECS Transactions*. – 2009. – Vol. 19. – Iss. 35. – P. 1–7.
- 263 Gheorghiu, A. Nanostructured silicon-based powders and composites / A. Gheorghiu, G. Dufour, F. Ténégal, C. Sénémaud. – London: Taylor and Francis, 2003. – 319 p.
- 264 Jablonski, A. Information depth and the mean escape depth in Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy / A. Jablonski, C.J. Powell // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 2003. – Vol. 21. – Iss. 1. – P. 274–283.
- 265 Jablonski, A. Practical expressions for the mean escape depth, the information depth, and the effective attenuation length in Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy / A. Jablonski, C.J. Powell // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 2009. – Vol. 27. – Iss. 2. – P. 253–261.
- 266 Powell, C.J. NIST standard reference data program database (SDR 71), NIST electron inelastic-mean-free-path database, Version 1.2 / C.J. Powell,

- A. Jablonski. – Maryland: US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010. – 47 p.
- 267 Jablonski, A. NIST elastic-scattering cross-section database (SDR 64), NIST electron elastic-scattering cross-section database, Version 3.2 / A. Jablonski, F. Salvat, C.J. Powell. – Maryland: US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010. – 48 p.
- 268 Shabanova, N. A study of the electronic structure of Fe_3C , Fe_3Al and Fe_3Si by x-ray photoelectron spectroscopy / N. Shabanova, V.A. Trapeznikov // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1975. – Vol. 6. – Iss. 4. – P. 297–307.
- 269 Kinsinger, V. XPS investigations of FeSi , FeSi_2 and Fe implanted in Si and Ge / V. Kinsinger, I. Dezsi, P. Steiner, G. Langouche // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990. – Vol. 2. – Iss. 22. – P. 4955–4962.
- 270 Hong, S. Formation of epitaxial $\text{Fe}_{3-x}\text{Si}_{1+x}$ ($0 \leq x \leq 1$) silicides on Si(111) / S. Hong, P. Wetzel, G. Gewinner, D. Bolmont, C. Pirri // Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 78. – Iss. 9. – P. 5404–5411.
- 271 Li, B. Photoemission studies of chemical bonding and electronic states at the Fe/Si interface / B. Li, M. Ji, J. Wu, C. Hsu // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 68. – Iss. 3 – P. 1099–1103.
- 272 Ruhrnschopf, K. Growth of Fe on Si (100) at room temperature and formation of iron silicide / K. Ruhrnschopf, D. Borgmann, G. Wedler // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 280. – Iss. 1-2. – P. 171–177.
- 273 Brajpuriya, R. Study of Sputtered $\text{Fe}/\text{t}_{\text{Si}}/\text{Fe}$ Trilayer Films: Magnetic and Electronic Properties / R. Brajpuriya, R.K. Sharma, A. Vij, T. Shripathi // Journal of Modern Physics. – 2011. – Vol. 2. – Iss. 8. – P. 864–874.
- 274 Ohtsu, K.S.N. Dependence of core-level XPS spectra on iron silicide phase / K.S.N. Ohtsu, M. Oku, K. Satoh, K. Wagatsuma // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 264. – P. 219–224.

- 275 Gray, A.X. Hard x-ray photoemission study of near-Heusler $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ alloys / A.X. Gray, J. Karel, J. Minár, C. Bordel, H. Ebert, J. Braun, S. Ueda, Y. Yamashita, L. Ouyang, D.J. Smith, K. Kobayashi, F. Hellman, C.S. Fadley // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – Iss. 19. – P. 195112-10.
- 276 Verner, D.A. Subshell photoionization cross sections and ionization energies of atoms and ions from He to Zn / D.A. Verner, D.G. Yakovlev, I.M. Band, B. Trzhaskovskaya // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 1993. – Vol. 55. – Iss. 2. – P. 233–280.
- 277 Donnelly, D.W. Cross sections for the K-shell photoabsorption of neutral iron / D.W. Donnelly, K.L. Bell, M.P. Scott, F.P. Keenan // *The Astrophysical Journal* – 2000. – Vol. 531. – Iss. 2. – P. 1168–1172.
- 278 Witthoeft, M.C. K-shell photoionization of Na-like to Cl-like ions of Mg, Si, S, Ar, and Ca / M.C. Witthoeft, J. García, T.R. Kallman, M.A. Bautista, C. Mendoza, P. Palmeri, P. Quinet // *Astrophysical Journal Supplement Series*. – 2011. – Vol. 192. – Iss. 1. – P. 71–74.
- 279 Kovér, L. X-ray photoelectron spectroscopy using hard X-rays / L. Kovér // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2010. – Vol. 178-179. – P. 241–257.
- 280 Tougaard, S. Inelastic-electron-scattering cross sections for Si, Cu, Ag, Au, Ti, Fe, and Pd / S. Tougaard, J. Kraaer // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 43. – Iss. 2. – P. 1651–1661.
- 281 Tougaard, S. Accuracy of the non-destructive surface nanostructure quantification technique based on analysis of the XPS or AES peak shape / S. Tougaard // *Surface and Interface Analysis*. – 1998. – Vol. 26. – Iss. 4. – P. 249–269.
- 282 Yamamoto, H. Application of high-energy synchrotron-radiation XPS to determine the thickness of SiO_2 thin films on Si(100) / H. Yamamoto, Y. Baba, T. Sasaki // *Surface Science*. – 1996. – Vol. 349. – Iss. 1. – P. L133–L137.

- 283 Rubio-Zuazo, J. Hard X-ray photoemission experiments on novel Ge-based metal gate/high-k stacks / J. Rubio-Zuazo, E. Martinez, P. Batude, L. Clavelier, F. Soria, A. Chabli, G.R. Castro // AIP Conference Proceedings. – 2007. – Vol. 931. – Iss. 1. – P. 329–333.
- 284 Kobata, M. Development of the hard-x-ray angle resolved x-ray photoemission spectrometer for laboratory use / M. Kobata, I. Pís, H. Iwai, H. Yamazui, H. Takahashi, M. Suzuki, H. Matsuda, H. Daimon, K. Kobayashi // Analytical Sciences. – 2010. – Vol. 26. – Iss. 2. – P. 227–232.
- 285 Pís, I. Hard-X-ray photoelectron diffraction from Si(001) Covered by a 0–7-nm-thick SiO₂ layer / I. Pís, M. Kobata, T. Matsushita, H. Nohira, K. Kobayashi // Applied Physics Express. – 2010. – Vol. 3. – Iss. 5. – P. 056701-3.
- 286 Oji, H. A HAXPES measurement system up to 15 keV developed at BL46XU of SPring-8 / H. Oji, Y.-T. Cui, T. Koganezawa, N. Isomura, K. Dohmae, J.-Y. Son // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – Vol. 502. – Iss. 1. – P. 012006-4.
- 287 Eickhoff, T. Final state contribution to the Si 2p binding energy shift in SiO₂/Si(100) / T. Eickhoff, V. Medicherla, W. Drube // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2004. – Vol. 137-140. – P. 85–88.
- 288 Grosvenor, A.P. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds / A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre // Surface and Interface Analysis. – 2004. – Vol. 36. – Iss. 12. – P. 1564–1574.
- 289 Moslemzadeh, N. Investigation of intrinsic plasmon energy losses associated with the Fe 1s core level in metallic iron / G. Beamson, P. Tsakirooulos, J. Watts // Surface Science. – 2006. – Vol. 600. – Iss. 2. – P. 265–272.
- 290 Жарков, С.М. Исследование процессов твердофазных реакций и переходов порядок-беспорядок в тонких плёнках Pd/ α -Fe(001) / С.М. Жарков, Е.Т. Моисеенко, Р.Р. Алтунин, Н.С. Николаева, В.С. Жигалов, В.Г. Мягков

- // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 99. – Вып. 7. – С. 472–477.
- 291 Zharkov, S.M. Solid-state reactions in Fe/Si multilayer nanofilms / S.M. Zharkov, R.R. Altunin, E.T. Moiseenko, G.M. Zeer, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov // Solid State Phenomena. – 2014. – Vol. 215. – P. 144–149.
- 292 Chakarian, V. Total electron yield method in x-ray absorption spectroscopy: A closer look at the saturation/self-absorption effects / V. Chakarian, Y.U. Idzerda // Journal of Applied Physics. – 1997. – Vol. 81. – Iss. 8. – P. 4709.
- 293 Nakajima, R. Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni / R. Nakajima, J. Stöhr, Y.U. Idzerda // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59. – Iss. 9. – P. 6421–6429.
- 294 Thole, B.T. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization / B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan // Physical Review letters. – 1992. – Vol. 68. – Iss. 12. – P. 1943–1946.
- 295 Carra, P. X-ray circular dichroism and local magnetic fields / P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, X. Wang // Physical Review letters. – 1993. – Vol. 70. – Iss. 5. – P. 694–697.
- 296 Chen, C.T. Experimental confirmation of the X-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt / C.T. Chen, Y.U. Idzerda, H.-J. Lin, N.V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G.H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette // Physical Review Letters. – 1995. – Vol. 75. – Iss. 1. – P. 152–155.
- 297 Elmers, H.J. Element-specific magnetic moments from core-absorption magnetic circular dichroism of the doped Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ / H.J. Elmers, G.H. Fecher, D. Valdaitsev, S.A. Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, S. Wurmehl, T. Block, C. Felser, P.-C. Hsu, W.-L. Tsai, S. Cramm // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – Iss. 10. – P. 104412-8.
- 298 Antoniak, C. Induced magnetism on silicon in Fe_3Si quasi-Heusler compound / C. Antoniak, H.C. Herper, Y.N. Zhang, A. Warland, T. Kachel, F. Stromberg,

- B. Krumme, C. Weis, K. Fauth, W. Keune, P. Entel, R.Q. Wu, J. Lindner, H. Wende // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85. – Iss. 21. – P. 214432-8.
- 299 Krumme, B. Local atomic order and element-specific magnetic moments of Fe₃Si thin films on MgO(001) and GaAs(001) substrates / B. Krumme, C. Weis, H.C. Herper, F. Stromberg, C. Antoniak, A. Warland, E. Schuster, P. Srivastava, M. Walterfang, K. Fauth, J. Minár, H. Ebert, P. Entel, W. Keune, H. Wende // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – Iss. 14. – P. 144403-8.
- 300 Piamonteze, C. Accuracy of the spin sum rule in XMCD for the transition-metal L edges from manganese to copper / C. Piamonteze, P. Miedema, F.M. De Groot // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – Iss. 18. – P. 184410-12.
- 301 Lehnert, A. Magnetism of individual adatoms and of epitaxial monolayers: doctoral dissertation / Anne Sophie Lehnert. – École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009. – Thèse № 4411. – 130 p.
- 302 Moroni, E.G. Cohesive, structural, and electronic properties of Fe-Si compounds / E.G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, R. Podloucky // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59. – Iss. 20. – P. 12860–12871.
- 303 Bansmann, J. Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters / J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuaille, Y. Xie // *Surface Science Reports*. – 2005. – Vol. 56. – Iss. 6. – P. 189–275.
- 304 Konuma, K. Formation of epitaxial β - FeSi₂ films on Si(001) as studied by medium-energy ion scattering / K. Konuma, J. Vrijmoeth, P.M. Zagwijn, J.W.M. Frenken, E. Vlieg, J.F. van der Veen // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – Vol. 73. – № 3. – P. 1104–1109.
- 305 Платунов, М.С. Анализ структуры и магнитных свойств интерфейса в многослойных наноструктурах (Fe/Si)_N с применением поверхностно-чувствительного метода XMCD / М.С. Платунов, С.Н. Варнаков,

- С.М. Жарков, Г.В. Бондаренко, E. Weschke, E. Schierle, С.Г. Овчинников // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 99. – Вып. 12. – С. 817–823.
- 306 Amir, S.M. Silicide layer formation in evaporated and sputtered Fe/Si multilayers: X-ray and neutron reflectivity study / S.M. Amir, M. Gupta, A. Gupta, K. Ambika, J. Stahn // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 277. – P. 182–185.
- 307 Badía-Romano, L. Iron silicide formation at different layers of (Fe/Si)₃ multilayered structures determined by conversion electron Mössbauer spectroscopy / L. Badía-Romano, J. Rubín, C. Magén, D.E. Bürgler, J. Bartolomé // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 116. – Iss. 2. – P. 023907-6.
- 308 Bartolome, J. Magnetic properties, morphology and interfaces of (Fe/Si)_n nanostructures / J. Bartolome, L. Badía-Romano, J. Rubín, F. Bartolomé, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, D.E. Bürgler // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 400. – P.271-275.
- 309 Stearns, M.B. Internal magnetic fields, isomer shifts, and relative abundances of the various Fe sites in FeSi alloys / M.B. Stearns // Physical Review. – 1963. – Vol. 129. – Iss. 3. – P. 1136–1144.
- 310 Helgason, O. Mössbauer spectroscopy for determining phase stability in the ferrosilicon system / O. Helgason, T.I. Sigfusson // Hyperfine Interactions. – 1989. – Vol. 45. – Iss. 1-4. – P. 415–418.
- 311 de Vries, J.J. Structural and magnetic analysis of MBE-grown Fe/Si/Fe and Fe/Ge/Fe sandwiches / J.J. de Vries, J. Kohlhepp, F.J.A. den Broeder, P.A. Verhaegh, R. Jungblut, A. Reinders, W.J.M. de Jonge // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1997. – Vol. 165. – Iss. 1-3. – P. 435–438.
- 312 Badia-Romano L. Thermomagnetic behavior and compositional irreversibility on (Fe/Si)₃ multilayer films / L. Badia-Romano, J. Rubin, C. Magen, F. Bartolome, J. Sese, M.R. Ibarra, J. Bartolome, A. Hierro-Rodriguez, J.I. Martin, J.M. Alameda, D.E. Burgler, S.N. Varnakov, S.V. Komogortsev,

- S.G. Ovchinnikov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 364. – P. 24–33.
- 313 Rixecker, G. On the interpretation of the Mössbauer spectra of ordered Fe-Si alloys / G. Rixecker, P. Schaaf, U. Gonser // Physica Status Solidi (a). – 1993. – Vol. 139. – Iss. 2. – P. 309–320.
- 314 Cranshaw, T. The Mössbauer and N.M.R. spectra of FeSi alloys / T. Cranshaw, C. Johnson, M. Ridout, G. Murray // Physical Letters. – 1966. – Vol. 21. – Iss. 5. – P. 481–483.
- 315 Rubinstein, M. Studies of hyperfine fields in iron alloys / M. Rubinstein, G.H. Stauss, M.B. Stearns // Journal of Applied Physics. – 1966. – Vol. 37. – Iss. 3. – P. 1334–1335.
- 316 Jonker, B.T. Electrical spin-injection into silicon from a ferromagnetic metal/tunnel barrier contact / B.T. Jonker, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, C.H. Li, P.E. Thompson // Nature Physics. – 2007. – Vol. 3. – № 8. – P. 542.
- 317 Hamaya, K. Epitaxial ferromagnetic Fe₃Si/Si(111) structures with high-quality heterointerfaces / K. Hamaya, K. Ueda, Y. Kishi, Y. Ando, T. Sadoh, M. Miyao // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93. – Iss. 13. – P. 132117-3.
- 318 Powder diffraction file (PDF 4+) [Электронный ресурс]: Inorganic Phases, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
- 319 Srivastava, P.C. Giant magnetoresistance (GMR) in swift heavy ion irradiated Fe films on c-silicon (Fe/c-Si) / P.C. Srivastava, J.K. Tripathi // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – Vol. 39. – Iss. 8. – P. 1465–1471.
- 320 Varadwaj, K.S.K. Phase-controlled growth of metastable Fe₅Si₃ nanowires by a vapor transport method / K.S.K. Varadwaj, K. Seo, J. In, P. Mohanty, J. Park, B. Kim // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129. – Iss. 27. – P. 8594–8599.
- 321 Овчинников, С.Г. Наноструктуры ферромагнитный металл/полупроводник на основе силицидов железа / С.Г. Овчинников, С.Н. Варнаков,

- С.А. Лященко, И.А. Тарасов, И.А. Яковлев, Е.А. Попов, С.М. Жарков, Д.А. Великанов, А.С. Тарасов, В.С. Жандун, Н.Г. Замкова // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – Вып. 11. – С. 2195–2199.
- 322 Barton, D. Ellipsometer analysis in the n - k plane / D. Barton, F.K. Urban // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 516. – Iss. 2-4. – P. 119–127.
- 323 Lenz, K. Magnetic properties of $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{GaAs}(001)$ hybrid structures / K. Lenz, E. Kosubek, K. Baberschke, H. Wende, J. Herfort, H.P. Schönherr, K.H. Ploog // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72. – Iss. 14. – P. 144411.
- 324 Бабицкий, А.Н. Векторный магнитометр слабых квазистационарных магнитных полей на микрополосковой структуре с тонкой магнитной плёнкой / А.Н. Бабицкий, Б.А. Беляев, А.А. Лексиков // *Известия вузов. Физика*. – 2013. – Т. 56. – Вып. 8/2. – С. 275–278.
- 325 Беляев, Б.А. Синтез и исследование магнитных характеристик нанокристаллических плёнок кобальта / Б.А. Беляев, А.В. Изотов, С.Я. Кипарисов, Г.В. Скоморохов // *Физика твёрдого тела*. – 2008. – Т. 50. – Вып. 4. – С. 650–656.
- 326 Myagkov, V.G. Solid-state synthesis and magnetic properties of epitaxial $\text{FePd}_3(001)$ films / V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, B.A. Belyaev, L.E. Vyкова, L.A. Solovyov, G.N. Bondarenko // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324. – Iss. 8. – P. 1571-1574.
- 327 Яковлев, И.А. Исследование структурных и магнитных характеристик эпитаксиальных плёнок $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}(111)$ / И.А. Яковлев, С.Н. Варнаков, Б.А. Беляев, С.М. Жарков, М.С. Молокеев, И.А. Тарасов, С.Г. Овчинников // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2014. – Т. 99. – Вып. 9. – С. 610–613.
- 328 Naderizadeh, S. Electronic and optical properties of Full-Heusler alloy $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ / S. Naderizadeh, S.M. Elahi, M.R. Abolhassani, F. Kanjouri, N. Rahimi, J. Jalilian // *European Physical Journal B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 144-7.

- 329 Sawatzky, E. Magnetic and magneto-optical properties of sputtered Fe_5Si_3 films / E. Sawatzky // IEEE transactions on nanotechnology. – 1971. – Vol. 7 – № 3 – P. 374–376.
- 330 Тарасов И.А. Оптические свойства эпитаксиальной плёнки силицида железа $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}(111)$ / И.А. Тарасов, З.И. Попов, С.Н. Варнаков, М.С. Молокеев, А.С. Федоров, И.А. Яковлев, Д.А. Фёдоров, С.Г. Овчинников // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 99. – Вып. 10. – С. 651–655.
- 331 Лященко, С.А. Исследование оптических и магнитооптических спектров магнитных силицидов Fe_5Si_3 и Fe_3Si методом спектральной магнитоэллипсометрии / С.А. Лященко, З.И. Попов, С.Н. Варнаков, Е.А. Попов, М.С. Молокеев, И.А. Яковлев, А.А. Кузубов, С.Г. Овчинников, Т. С. Шамирзаев, А. В. Латышев, А. А. Саранин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 147. – Вып. 5. – С. 1023–1031.
- 332 Кринчик, Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 367 с.
- 333 Ганышина, Е.А. Магнитооптические свойства многослойных плёнок Fe/Pd / Е.А. Ганышина, А.А. Богородицкий, Р.Ю. Кумаритова, В.В. Бибилова, Г.В. Смирницкая, Н.И. Цидаева // Физика твёрдого тела. – 2001. – Т.43. – Вып. 6. – С. 1061–1066.
- 334 Neuber, G. Generalized magneto-optical ellipsometry in ferromagnetic metals / G. Neuber, R. Rauer, J. Kunze, J. Backstrom, M. Rübhausen // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 455-456. – P. 39–42.
- 335 Rauer, R. Temperature-dependent spectral generalized magneto-optical ellipsometry for ferromagnetic compounds / R. Rauer, G. Neuber, J. Kunze, J. Bäckström, M. Rübhausen // Review of Scientific Instruments. – 2005. – Vol. 76. – № 2. – P. 023910-13.

- 336 Nelder, J.A. A simplex method for function minimization / J.A. Nelder, R. Mead // Computer Journal. – 1965. – Vol. 7. – Iss. 4. – P. 308–313.
- 337 Urban III, F.K. Numerical ellipsometry: Analysis of thin metal layers using n–k plane methods with multiple incidence angles / F.K. Urban III, D. Barton, T. Tiwald // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 518. – Iss. 5. – P. 1411–1414.
- 338 Dimitriadis, C.A. Electronic properties of semiconducting FeSi₂ films / C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber, R. Nesper // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 68. – Iss. 4. – P. 1726–1734.
- 339 Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // Physical Review B. – 1993. – Vol. 47. – Iss. 1 – P. 558–561.
- 340 Kresse, G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner // Physical Review B. – 1994. – Vol. 49. – Iss. 16. – P. 14251–14269.
- 341 Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physical Review B. – 1996. – Vol. 54. – Iss. 16. – P. 11169–11186.
- 342 Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method / P.E. Blöchl // Physical Review B. – 1994. – Vol. 50. – Iss. 24. – P. 17953–17979.
- 343 Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, G.D. Joubert // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59. – Iss. 3. – P. 1758–1775.
- 344 Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77. – Iss. 18. – P. 3865–3868.
- 345 Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Physical Review B. – 1976. – Vol. 13. – Iss. 12. – P. 5188–5192.

- 346 Gajdos, M. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology / M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – Iss. 12. – P. 045112-9.
- 347 Dobrzynski, L. Maximum-entropy reconstruction of the internal magnetization density distributions in $\text{Fe}_3(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})$ alloys / L. Dobrzynski // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1995. – Vol. 7. – Iss. 7. – P. 1373–1390.
- 348 Al-Nawashi, G.A. Mössbauer spectroscopic study of order-disorder phenomena in $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ / G.A. Al-Nawashi, S.H. Mahmood, A.D. Lehlooh, A.S. Saleh // *Physica B*. – 2002. – Vol. 321. – Iss. 1-4. – P. 167–172.
- 349 Ghosh, G. Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals / G. Ghosh // *Optics Communications*. – 1999. – Vol. 163. – Iss. 1-3. – P. 95–102.
- 350 Aspnes, D.E. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV / D.E. Aspnes, A.A. Studna // *Physical Review B*. – 1983. – Vol. 27. – Iss. 2. – P. 985–1009.
- 351 Solovyov, L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solovyov // *Journal of Applied Crystallography*. – 2004. – Vol. 37. – Iss. 5. – P. 743–749.
- 352 Sandalov I. Effect of electron correlations on the Fe_3Si and $\alpha - \text{FeSi}_2$ band structure and optical properties / I. Sandalov, N. Zamkova, V. Zhandun, I. Tarasov, S. Varnakov, I. Yakovlev, L. Solovyov, S. Ovchinnikov // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 92. – Iss. 20. – P. 205129-14.
- 353 Shishkin, M. Implementation and performance of frequency-dependent GW method within PAW framework / M. Shishkin, G. Kresse // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – Iss. 3. – P. 035101-13.
- 354 Shishkin, M. Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW with vertex corrections / M. Shishkin, M. Marsman, G. Kresse // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 99. – Iss. 24. – P. 246403-4.

- 355 Bruneval, F. Effect of self-consistency on quasiparticles in solids / F. Bruneval, N. Vast, L. Reining // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – Iss. 4. – P. 045102-15.
- 356 Ашкрофт, Н. Физика твёрдого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – 795 с.
- 357 Ферт, А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники / А. Ферт // *Успехи физических наук*. – 2008. – Т. 178. – № 12. – С. 1336–1348.
- 358 Грюнберг, П.А. От спиновых волн к гигантскому магнетосопротивлению и далее / П.А. Грюнберг // *Успехи физических наук*. – 2008. – Т. 178. – № 12. – С. 1349–1358.
- 359 Fert, A. The present and the future of spintronics / A. Fert // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 517. – Iss. 1. – P. 2–5.
- 360 Schmidt, G. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor / G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. van Wees // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – Iss. 8. – P. R4790–R4793.
- 361 Lee, W.Y. Magnetization reversal and magnetoresistance in a lateral spin-injection device / W.Y. Lee, S. Gardelis, B.C. Choi, Y.B. Xu, C.G. Smith, C.H.W. Barnes, D.A. Ritchie, E.H. Linfield, J.A.C. Bland // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 85. – Iss. 9. – P. 6682–6685.
- 362 Hammar, P.R. Observation of spin injection at a ferromagnet-semiconductor interface / P.R. Hammar, B.R. Bennet, M.J. Yang, M. Johnson // *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol. 83. – Iss. 1. – P. 203–206.
- 363 Fiederling, R. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode / R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp // *Nature*. – 1999. – Vol. 402. – № 6763. – P. 787–790.

- 364 Ohno, Y. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure / Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom // *Nature*. – 1999. – Vol. 402. – № 6763. – P. 790–792.
- 365 Jansen, R. Oscillatory spin-polarized tunneling from silicon quantum wells controlled by electric field / R. Jansen, B-C. Min, S.P. Dash // *Nature Materials*. – 2010 – Vol. 9 – P.133–138.
- 366 Dai, J. Channel switching and magnetoresistance of a metal-SiO₂-Si structure / J. Dai, L. Spinu, K.Y. Wang, L. Malkinski, J. Tang // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2000. – Vol. 33. – Iss. 11. – P. L65–L67.
- 367 Tang, J. Current-controlled channel switching and magnetoresistance in an Fe₃C island film supported on a Si substrate / J. Tang, J. Dai, K. Wang, W. Zhou, N. Ruzicky, U. Diebold // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 91. – Iss. 10. – P. 8411–8413.
- 368 Witanachchi, S. Anomalous conductivity and positive magnetoresistance in FeSi–SiO₂–Si structures in the vicinity of a resistive transition / S. Witanachchi, H. Abou Mourad, H. Srikanth, P. Mukherjee // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90. – Iss. 5. – P. 052102-3.
- 369 Tarasov A.S. Approach to form planar structures based on epitaxial Fe_{1-x}Si_x films grown on Si(111) / A.S. Tarasov, A.V. Lukyanenko, I.A. Tarasov, I.A. Bondarev, T.E. Smolyarova, N.N. Kosyrev, V.A. Rjmarov, I.A. Yakovlev, M.N. Volochaev, L.A. Solovyov, A.A. Shemukhin, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, G.S. Patrin, N.V. Volkov // *Thin Solid Films*. – 2017. – Vol. 642. – C. 20-24.
- 370 Harianto, T. Fabrication and current-voltage characteristics of Fe₃Si/CaF₂/Fe₃Si magnetic tunnel junction / T. Harianto, K. Sadakuni, H. Akinaga, T. Suemasu // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 47. – Iss. 8. – P. 6310–6311.
- 371 Vinzelberg, H. Transport and magnetic properties of Fe₃Si epitaxial films / H. Vinzelberg, J. Schumann, D. Elefant, E. Arushanov, O.G. Schmidt // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104. – Iss. 9. – P. 093707-6.

- 372 Hung, H.Y. Strong crystal anisotropy of magneto-transport property in Fe₃Si epitaxial film / H.Y. Hung, S.Y. Huang, P. Chang, W.C. Lin, Y.C. Liu, S.F. Lee, M. Hong, J. Kwo // Journal of Crystal Growth. – 2011. – Vol. 323. – Iss. 1. – P. 372–375.
- 373 Vikulov, V.A. Low-temperature conducting channel switching in hybrid Fe₃O₄/SiO₂/n-Si structures / V.A. Vikulov, A.A. Dimitriev, V.V. Balashev, T.A. Pisarenko, V.V. Korobtsov // Materials Science and Engineering: B. – 2016. – Vol. 211. – P. 33–36.
- 374 Volkov, N.V. Current-driven channel switching and colossal positive magnetoresistance in the manganite-based structure / N.V. Volkov, E.V. Eremin, V.S. Tsikalov, G.S. Patrin, P.D. Kim, Y. Seong, D. Kim, N. Chau // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. – Vol. 42. – Iss. 6. – P. 065005-6.
- 375 Dash, S.P. Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature / S.P. Dash, S. Sharma, R.S. Patel, M.P. de Jong, R. Jansen // Nature. – 2009. – Vol. 462. – № 72. – P. 491–494.
- 376 Spiesser, A. Electrical spin injection in p-type Si using Fe/MgO contacts / A. Spiesser, S. Sharma, H. Saito, R. Jansen, S. Yuasa, K. Ando // Proceedings of SPIE: Spintronics V. – 2012. – Vol. 8461. – P. 84610K-9.
- 377 Dash, S. P. Spin precession and inverted Hanle effect in a semiconductor near a finite-roughness ferromagnetic interface / S. P. Dash, S. Sharma, J. C. Le Breton, J. Peiro, H. Jaffrès, J.-M. George, A. Lemaître, R. Jansen // Physical Review B. – 2011. – Vol. 84. – Iss. 5. – P. 054410-11.
- 378 Varnakov, S.N. Room-temperature sign reversed spin accumulation signals in silicon-based devices using an atomically smooth Fe₃Si/Si(111) contact / Y. Fujita, S. Yamada, Y. Ando, K. Sawano, H. Itoh, M. Miyao, K. Hamaya // Journal of Applied Physics – 2013. – Vol. 113. – Iss. 1. – P. 013916-5.
- 379 Hagio, T. Morphology of ultrathin manganese silicide on Si(111) / T. Hagio, S. Ohuchi, Y. Matsuoka, S. Hasegawa // Surface Science. – 1999. – Vol. 419. – Iss. 2-3. – P. 134–143.

- 380 Kumar, A. Thin manganese films on Si(111)-(7×7): electronic structure and strain in silicide formation / A. Kumar, M. Tallarida, M. Hansmann, U. Starke, K. Horn // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2004. – Vol. 37. – № 7. – P. 1083–1090.
- 381 Azatyan, S. Mn clusters on Si(111) surface: STM investigation / S. Azatyan, M. Iwari, V.G. Lifshits // Surface Science. – 2005. – Vol. 589. – Iss. 1-3. – P. 106–113.
- 382 Lippitz, H. Bimodal growth of manganese silicide on Si(100) / H. Lippitz, J.J. Paggel, P. Fumagalli // Surface Science. – 2005. – Vol. 575. – Iss. 3. – P. 307–312.
- 383 Krause, M.R. Electronic structure changes of Si(001) – (2×1) from subsurface Mn observed by STM / M.R. Krause, A.J. Stollenwerk, J. Reed, V.P. LaBella, M. Hortamani, P. Kratzer, M. Scheffler // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75. – Iss. 20. – P. 205326.
- 384 Kahwaji, S. Local structure and magnetic properties of B2- and B20-like ultrathin Mn films grown on Si(001) / S. Kahwaji, R.A. Gordon, E.D. Crozier, T.L. Monchesky // Physical Review B. – 2012. – Vol. 85. – Iss. 01. – P. 014405.
- 385 Wang, J. Preparation of manganese silicide thin films by solid phase reaction / J. Wang, M. Hirai, M. Kusaka, M. Iwami // Applied Surface Science. – 1997. – Vol. 113-114. – P. 53–56.
- 386 Karhu, E. Structure and magnetic properties of MnSi epitaxial thin films / E. Karhu, S. Kahwaji, T.L. Monchesky, C. Parsons, M.D. Robertson, C. Maunders // Physical Review B. – 2010. – Vol. 82. – Iss. 18. – P. 184417.
- 387 Pi, T.-W. Early nucleation on the Si(001)-2×1 surface / T.-W. Pi, C.-P. Ouyang, J.-F. Wen, L.-C. Tien, J. Hwang, C.-P. Cheng, G.K. Wertheim // Surface Science. – 2002. – Vol. 514. – Iss. 1-3. – P. 327–331.
- 388 Koh, H. Reinvestigation of the Si 2p photoemission line shape from a clean Si(001)c(4×2) surface / H. Koh, J.W. Kim, W.H. Choi, H.W. Yeom // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – Iss. 7. – P. 073306-4.

- 389 Гомоюнова, М.В. Формирование и магнитные свойства интерфейса кремний–кобальт / М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин, С.М. Соловьёв, О.Ю. Вилков, Д.В. Вялых // Физика твёрдого тела. – 2013. – Т. 55. – № 2. – С. 392–397.
- 390 Гомоюнова, М.В. Формирование интерфейса Co/Si(110): фазовый состав и магнитные свойства / М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, К.М. Попов, И.И. Пронин // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – № 6. – С. 78–84.
- 391 Gomoyunova, M.V. Photoelectron spectroscopy of atomic core levels on the silicon surface: a review / M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin // Technical Physics. – 2004. – Vol. 49. – Iss. 10. – P. 1249–1279.
- 392 Gomoyunova, M.V. Interaction of cobalt with the Si(100)2×1 surface studied by photoelectron spectroscopy / M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin, N.R. Gall, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov // Surface Science. – 2005. – Vol. 578. – Iss. 1-3. – P. 174–182.
- 393 Гомоюнова, М.В. Начальные стадии формирования интерфейса кремний–железо / М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, К.М. Попов, И.И. Пронин // Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – № 8. – С. 1–8.
- 394 Sirotti, F. Electron states of interface iron silicides on Si(111)7×7 / F. Sirotti, M. DeSantis, X. Jin, G. Rossi // Physical Review B. – 1994. – Vol. 49. – Iss. 16. – P. 11134–11143.
- 395 Avila, J. FeSi(111) interface formation studied by photoelectron diffraction / J. Avila, A. Mascaraque, C. Teederescu, E.G. Michel, M.C. Acerisio // Surface Science. – 1997. – Vol. 377-379. – P. 856–860.
- 396 Варнаков, С.Н. Начальные стадии роста плёнок марганца на поверхности Si(100)2×1 / С.Н. Варнаков, М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, И.И. Пронин // Физика твёрдого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 2 – С. 375–379.

- 397 Magnano, E. Ferromagnetic and ordered MnSi(111) epitaxial layers / E. Magnano, F. Bondino, C. Cepek, F. Parmigiani, M.C. Mozzati // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 96. – Iss. 15. – P. 152503-3.
- 398 Lian, Y.C. Localized epitaxial growth of MnSi_{1.7} on silicon / Y.C. Lian, L.J. Chen // *Applied Physics Letters*. – 1986. – Vol. 48. – Iss. 5. – P. 359–361.
- 399 Klause, M.R. Ostwald ripening of manganese silicide islands on Si(001) / M.R. Klause, A. Stollenwerk, M. Licurse, V.P. LaBella // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 2006 – Vol. 24. – Iss. 4. – P. 1480–1483.
- 400 Варнаков, С.Н. Твердофазный синтез силицидов марганца на поверхности Si(100)2×1 / С.Н. Варнаков, М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, И.И. Пронин // *Физика твёрдого тела*. – 2014. – Т. 56. – Вып. 4. – С. 779–782.
- 401 Volkov, N.V. Extremely high magnetic-field sensitivity of charge transport in the Mn/SiO₂/p-Si hybrid structure / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, D.A. Smolyakov, A.O. Gustaitsev, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, I.A. Yakovlev // *AIP Advances*. – 2017. – № 7. – P. 015206-13.
- 402 Градиент SE [Электронный ресурс] / С.А. Лященко, Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников, И.А. Яковлев. – Красноярск: СибГАУ, 2011. – (программа ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. № 2011610242 от 11.01.2011).
- 403 Система регистрации и анализа магнитоэллипсометрических данных (Valnadin) [Электронный ресурс] / С.А. Лященко, И.А. Тарасов, Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, Д.В. Шевцов. – Красноярск: ИФ СО РАН, 2012. – (программа ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. № 2012618677 от 24.09.2012).
- 404 Автоматизированный комплекс для управления технологическими процессами получения тонких структур металла на полупроводнике, используя измерение и анализ магнитоэллипсометрических данных (Valnadin Auto) [Электронный ресурс] / С.А. Лященко, И.А. Тарасов, Д.В. Шевцов, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников. – Красноярск: ИФ СО РАН,

2013. – (программа ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. № 2013617818 от 08.07.2013).
- 405 Программный пакет для расчета оптических свойств растущих структур в реальном времени по данным эллипсометрии (ElliD) [Электронный ресурс] / С.А. Лященко, И.А. Тарасов, И.А. Яковлев, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников. – Красноярск: ИФ СО РАН, 2013. – (программа ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. № 2013618786 от 18.09.2013).
- 406 Система обработки и анализа данных одноволновой кинетической эллипсометрии (SingleW) [Электронный ресурс] / И.А. Тарасов, С.А. Лященко, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников, И.А. Яковлев, Н.Н. Косырев. – Красноярск: ИФ СО РАН, 2013. – (программа ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. № 2013619178 от 26.09.2013).
- 407 Система моделирования эллипсометрических углов при отражении света от неоднородной рассеивающей поверхности (ЭЛЛС) [Электронный ресурс] / С.А. Лященко, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников. – Красноярск: ИФ СО РАН, 2013. – (программа ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. № 2014615700 от 30.05.2014).