

На правах рукописи

Гребенюк Георгий Сергеевич

**ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СВЕРХТОНКИХ МАГНИТНЫХ
ПЛЕНОК 3d-МЕТАЛЛОВ И ИХ СИЛИЦИДОВ**

(специальность 01.04.04 - физическая электроника)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2016

Работа выполнена в *Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург)*

Научный руководитель:

- доктор физ.-мат. наук **И.И. Пронин**
Заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург)

Официальные оппоненты:

- доктор физ.-мат. наук **В.В. Кораблев**
Профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (Санкт-Петербург)

- доктор физ.-мат. наук **С.А. Князев**
Профессор, Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича (Санкт-Петербург)

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург)

Защита состоится _____ на заседании диссертационного совета Д 002.205.03 при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе

Автореферат разослан ____ ноября 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.205.03,

кандидат физ.-мат. наук

А.М. Красильщиков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования Формирование и исследование наноразмерных структур, таких как сверхтонкие (~ 1 нм) пленки металлов и полупроводников, квантовые точки и проволоки является одним из магистральных направлений современной физики. Большой интерес вызывают наноструктуры металлов группы железа, которые перспективны для разработки магнитных носителей со сверхплотной записью информации, сенсорных датчиков и катализаторов [1]. Весьма привлекательны эти материалы и для спинтроники, так как в них можно реализовать транспорт спин-поляризованных электронов. Помимо однокомпонентных материалов все большее внимание исследователей в последние годы привлекают ферромагнитные сплавы, в частности, полуметаллические сплавы Гейслера, которые обладают 100% спиновой поляризацией электронов на уровне Ферми. Особенно перспективен в этом плане сплав Co_2FeSi , который благодаря рекордно высоким значениям температуры Кюри (1100 К) и среднего магнитного момента атомов ($6 \mu_B$) может быть использован для создания магнето-электронных устройств, работающих при комнатной температуре [2]. При этом актуальной задачей является формирование сверхтонких пленок этого сплава на поверхности кремния, которое открывает возможность интегрирования магнитных устройств в схемы, создаваемые с помощью стандартной кремниевой технологии. Однако разработка новых приборов на этой основе требует детального знания закономерностей формирования интерфейсов металл-кремний и магнитных свойств сверхтонких пленок, изученных в недостаточной степени. Так, в литературе почти нет сведений о том, в какой мере порог ферромагнитного упорядочения пленок металлов на кремнии зависит от атомной структуры и морфологии поверхности подложки. Отсутствуют также данные о термической стабильности этих слоев. При этом получение недостающей информации затрудняется высокой реакционной способностью и окисляемостью пленок на воздухе, что вызывает необходимость анализа их магнитных свойств в условиях сверхвысокого вакуума. Проведение такого анализа стало возможным в последние годы благодаря развитию методов исследования поверхности, основанных на использовании синхротронного излучения. Одним из наиболее информативных среди них является метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) высокого энергетического разрешения, который был выбран в качестве основного метода исследования в данной работе. Этот метод позволяет исследовать элементный состав, химическое состояние и электронное строение тонких пленок в процессе их формирования. Важным достоинством ФЭС является возможность изучения магнитных свойств формируемых пленок *in situ* с помощью эффекта магнитного линейного дихроизма (МЛД) в фотоэмиссии остовных электронов. Данная методика была реализована в Российско-Германской лаборатории на синхротроне BESSY II в Берлине. Исследование атомной структуры поверхности и ее морфологии проводилось методами дифракции медленных электронов и атомно-силовой микроскопии.

Цель и задачи исследования Целью настоящей работы было исследование методом ФЭС механизма формирования на поверхности кремния сверхтонких магнитных пленок 3d-металлов и их силицидов и изучение фундаментальных физических свойств этих объектов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить **следующие задачи:**

1. Разработать методику комплексного исследования *in situ* фазового состава и магнитных свойств сверхтонких пленок 3d-металлов и их силицидов, синтезированных на поверхности кремния.

2. Систематически изучить начальные стадии роста пленок железа, кобальта и марганца на основных гранях монокристаллического кремния. Исследовать реакции силицидообразования, протекающие в этих системах при повышенных температурах. Установить взаимосвязь элементного и фазового состава пленок, их электронного строения и магнитных свойств.

3. Исследовать влияние морфологии поверхности подложки на процессы роста сверхтонких пленок железа и самоорганизации наноструктур на ступенчатых (вицинальных) поверхностях кремния, выявить особенности ферромагнитного упорядочения и магнитной анизотропии этих структур.

4. Разработать методику синтеза на поверхности монокристаллического кремния сверхтонких пленок сплава Гейслера на основе кобальта, перспективных для использования в спинтронике.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые

1. Методом ФЭС с использованием синхротронного излучения проведено комплексное исследование начальных стадий формирования интерфейсов 3d-металл / кремний и роста пленок металлов (Fe, Co, Mn) на сингулярных и вицинальных поверхностях кремния.

2. Установлены закономерности формирования силицидов кобальта и марганца на основных гранях монокристаллического кремния в режиме твердофазной эпитаксии. Выявлены условия формирования ферромагнитной фазы Co_3Si .

3. Исследованы размерные зависимости магнитных свойств сверхтонких слоев железа и кобальта на кремнии, обнаружен пороговый характер их ферромагнитного упорядочения. Изучено влияние морфологии поверхности подложки на магнитные свойства пленок железа.

4. Разработана методика синтеза сверхтонких ферромагнитных слоев сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности кремния, модифицированной барьерным слоем CaF_2 .

Практическая значимость работы заключается в том, что в ней впервые в одинаковых экспериментальных условиях определены энергии связи Si 2p, Fe 3p, Co 3p и Mn 3p электронов для ряда силицидов кобальта, железа и марганца, которые необходимы для идентификации этих соединений методом ФЭС. Результаты исследования магнитных свойств сверхтонких слоев 3d-металлов и их силицидов могут быть использованы для оптимизации режимов получения низкоразмерных магнитных структур. Наконец, разработанная методика синтеза на поверхности монокристаллического кремния сверхтонких пленок сплава Гейслера Co_2FeSi может быть применена для создания источников спин-поляризованных электронов, перспективных для использования в спинтронике.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Определение закономерностей формирования межфазной границы кобальт-кремний, проявляющихся в последовательном образовании интерфейсного силицида CoSi ,

островковой пленки твердого раствора кремния в кобальте и металлической пленки кобальта, покрытой сегрегированным кремнием, который при дозах напыления более 1 нм присутствует на поверхности в виде адатомов.

2. Установление порогового характер ферромагнитного упорядочения вдоль поверхности сверхтонких пленок кобальта на кремнии, обнаруживающегося после нанесения на подложку 0,6 - 0,7 нм кобальта.

3. Определение условий формирования стабильных силицидов кобальта и метастабильной ферромагнитной фазы Co_3Si на разных гранях монокристаллического кремния в режиме твердофазной эпитаксии.

4. Установление закономерностей роста пленок железа на гладких и ступенчатых поверхностях кремния, а также термостимулированных твердофазных реакций в этих системах. Обнаружение влияния морфологии поверхности подложки на магнитные свойства сверхтонких слоев железа на кремнии и магнитной анизотропии в случае ступенчатой поверхности кремния.

5. Определение механизма формирования интерфейса марганец-кремний и закономерности образования силицидов марганца на поверхностях $\text{Si}(100)2\times 1$ и $\text{Si}(111)7\times 7$ в режиме твердофазной эпитаксии, выявление областей температурной стабильности силицидов MnSi и $\text{MnSi}_{1,7}$.

6. Разработка методики синтеза сверхтонких (~2 нм) пленок сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности монокристаллического кремния, основанной на последовательном использовании реактивной и твердофазной эпитаксии. Разработка способа повышения термической стабильности пленок путем создания на поверхности кремния барьерного слоя CaF_2 .

Апробация работы и публикации Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях: XL-XLIII международные конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2010-2013); 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN 2011) (St. Petersburg, 2011); IX международная конференция «Кремний-2012» (Санкт-Петербург, 2012); VII-VIII национальные конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2009, 2011) (Москва, 2009, 2011); Пятая всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (С.-Петербург – Хилово, 2012); XII российская конференция по физике полупроводников (Ершово, 2015); I-II международные междисциплинарные симпозиумы «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (Ростов-на-Дону – пос. Лоо, 2008, 2010); III и V международные междисциплинарные симпозиумы «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП, PSP&PT) (Нальчик – Ростов-на-Дону – Туапсе, 2013, 2015); Moscow International Symposium on Magnetism (MISM – 2014) (Moscow, 2014); XXXVIII, XL и XLI международные научно-практические конференции «Неделя науки СПбГПУ» (С.-Петербург, 2009, 2011, 2012); XIII, XIV и XVI Всероссийские молодежные конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2011, 2012, 2014); I-V Международные молодежные конференции

ФизикА.СПб (Санкт-Петербург, 2011-2015); I-VI International Student Conferences “Science and Progress” (St. Petersburg – Peterhof, 2010-2015).

Материалы диссертации опубликованы в 12 статьях в рецензируемых научных журналах и тезисах 35 докладов.

Структура и объем работы Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 156 страниц, включая 111 рисунков и 4 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 165 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрыты новизна, научная и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации, который раскрывает современное состояние проблемы. В нем дан анализ работ, посвященных формированию на поверхности кремния тонких пленок силицидов 3d-металлов. В первом параграфе кратко описаны строение и свойства основных силицидов железа и проанализированы литературные данные по формированию тонких пленок этих соединений на поверхности монокристаллического кремния методом твердофазной эпитаксии. При этом особое внимание уделено особенностям взаимодействия атомов железа с поверхностями Si(100)2×1 и Si(111)7×7 при комнатной температуре и закономерностям ферромагнитного упорядочения сверхтонких слоев железа на поверхности кремния. Во втором параграфе описаны результаты исследований пленок силицидов кобальта. Рассмотрены особенности твердофазного синтеза трех стабильных силицидов кобальта - Co_2Si , CoSi и CoSi_2 - на разных гранях кремния и проанализированы результаты нескольких работ, в которых исследовались магнитные свойства сверхтонких пленок кобальта. Третий параграф главы посвящен силицидам марганца, в частности, проблеме формирования эпитаксиальных пленок моносилицида марганца и тетрагональной фазы $\text{MnSi}_{1,7}$. Отмечено, что результаты, полученные разными авторами, имеют существенные расхождения, и их согласование требует проведения дальнейших исследований.

В четвертом параграфе рассмотрены свойства ферромагнитных пленок сплавов Гейслера - тройных соединений, состоящих из атомов металлов и элементов III-V групп периодической системы химических элементов. Интерес к этим сплавам вызван необычностью их свойств, таких, как сверхпластичность, магнитный эффект памяти формы и др. Некоторые сплавы Гейслера являются полуметаллами, обладающими стопроцентной поляризацией электронов на уровне Ферми, что делает их весьма перспективными для применений в спинтронике. Одним из таких материалов является соединение Co_2FeSi , и вопросы синтеза тонких пленок этого сплава на поверхности кремния подробно проанализированы в обзоре. В заключительной части главы сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе описана методика и техника эксперимента. Первый параграф посвящен методу ФЭС остовных уровней высокого энергетического разрешения. Рассмотрены физические основы метода, его возможности и ограничения. В следующем разделе описано устройство экспериментальной установки и методика проведения измерений. Основные эксперименты были выполнены на Российско-Германском канале синхротронного излучения на накопительном кольце HZB BESSY [3] (г. Берлин). Сверхвысоковакуумная установка, подключенная к монохроматору синхротронного излучения, включала в себя камеру подготовки образцов и аналитическую камеру. Обе они имели безмасляные системы откачки, позволявшие получать вакуум на уровне 10^{-8} Па. Камера подготовки образцов была оснащена оборудованием для наблюдения картин дифракции медленных электронов, кварцевыми микровесами для определения толщин наносимых пленок, системой напуска газов и манипулятором, на котором устанавливались четыре образца. Последние представляли собой пластинки монокристаллического кремния КЭФ-1 размером $4 \times 20 \times 0,3$ мм³. Точность выведения граней Si(100) и Si(111) составляла $0,1^\circ$. Перед установкой в вакуумную камеру они проходили стандартную процедуру очистки и пассивации по методу Шираки [4]. Для получения атомно-чистой поверхности образцы подвергались кратковременному прогреву в вакууме $< 2 \times 10^{-8}$ Па до температуры 1500 К и далее - медленному охлаждению до комнатной температуры. Напыление металлов на поверхность подложки проводилось при комнатной температуре из тщательно обезгаженных и прокальброванных источников железа, кобальта и марганца. Измерения фотоэлектронных спектров проводились с помощью спектрометра CLAM-4. Энергетическое разрешение прибора (с учетом монохроматора) составляло 0,1 эВ. Все измерения проводились при комнатной температуре в вакууме не хуже, чем $1,2 \times 10^{-8}$ Па.

В этом же разделе описана методика обработки экспериментальных данных и математического моделирования полученных спектров (разложения их на составляющие, соответствующие различным поверхностным и химическим состояниям атомов). При анализе спектров из них предварительно вычитался непрерывный фон, создаваемый, во-первых, более быстрыми фотоэлектронами, потерявшими часть своей энергии при выходе из кристалла, и, во-вторых, - самими возбужденными фотоэлектронами, испытавшими незначительные потери энергии. После этого спектры остовных $2p$ электронов кремния были разложены на объемные и поверхностные спин-орбитальные дублеты с расщеплением $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ -подуровней, равным 0,6 эВ. Критерием правильности разложений являлась самосогласованность параметров мод при моделировании всей серии спектров, полученных в ходе конкретного эксперимента.

В третьем параграфе описана оригинальная методика исследования магнитных свойств поверхности образцов с помощью эффекта МЛД в угловом распределении фотовозбужденных $3p$ электронов атомов магнитных металлов. Данный эффект проявляется в зависимости формы фотоэмиссионной линии от направления намагниченности образца [5]. Причина эффекта заключается в энергетическом расщеплении спин-орбитального дублета $3p_{1/2}$ и $3p_{3/2}$ на

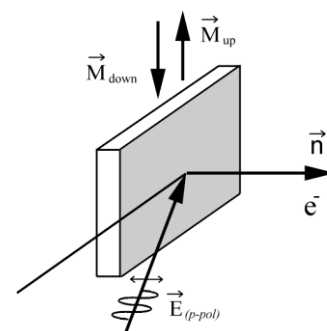


Рис. 1. Схема эксперимента, позволяющего наблюдать эффект МЛД.

подуровни с различными магнитными квантовыми числами, вызванным взаимодействием основного уровня с магнитно-поляризованной валентной зоной. Схема эксперимента показана на Рис. 1. Исследуемый образец облучался пучком линейно-поляризованного излучения, падавшего под углом 30° к поверхности. Эмитируемые фотоэлектроны регистрировались в узком телесном угле, направленном вдоль нормали к поверхности. Исследуемый образец намагничивался пропусканием импульса тока через катушки Гельмгольца, расположенные непосредственно в вакуумной камере. После этого измерялись спектры $I_\uparrow(E)$ и $I_\downarrow(E)$, снятые для двух противоположных направлений намагниченности образца. Типичные спектры Fe 3p электронов, иллюстрирующие эффект МЛД, представлены на Рис. 2. Магнитная асимметрия эмиссии фотоэлектронов оценивается величиной S , определяемой следующим выражением:

$$S = (I_\uparrow - I_\downarrow) / (I_\uparrow + I_\downarrow),$$

а сам эффект МЛД - амплитудой A магнитной асимметрии:

$$A = \{ \text{MAX} [S(E)] - \text{MIN} [S(E)] \} \times 100\%,$$

которая характеризует остаточную намагниченность поверхности образца и пропорциональна средней величине магнитного момента атомов.

В последнем параграфе главы описано устройство экспериментальной установки и методика измерения спектров фотоэлектронов с разрешением по спину. Эксперименты проводились в Техническом университете г. Дрездена. Установка включала в себя источники рентгеновского (Al-K α и Mg-K α) и ультрафиолетового излучения (гелиевая лампа UVS 300 с линией He I) и энергетический анализатор PNOIBOS 150 со спиновым мини-детектором Мотта.

В третьей главе представлены результаты исследования магнитных пленок кобальта и его силицидов, синтезированных на поверхности кремния. Первый параграф посвящен системе Co/Si(111)7 \times 7. Спектры фотовозбужденных Si 2p электронов, характеризующие начальные стадии роста пленки кобальта при комнатной температуре, приведены на Рис. 3. Спектр чистой реконструированной поверхности Si(111)7 \times 7 состоит из объемной моды (B) и нескольких поверхностных мод, соответствующих атомам, занимающим различные положения на поверхности кремния.

Напыление 0,2 нм кобальта приводит к исчезновению поверхностных мод подложки и появлению трех компонент,

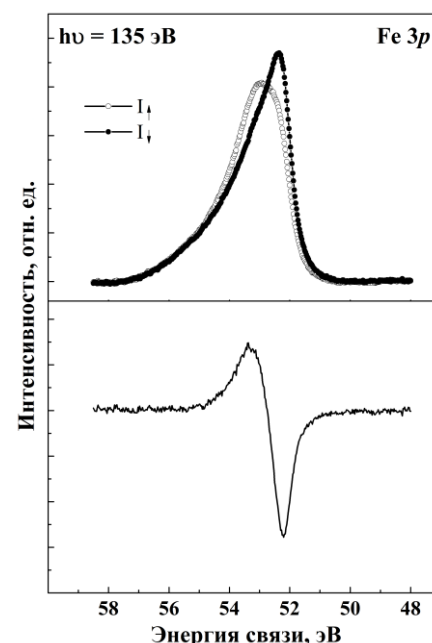


Рис. 2. Спектры Fe 3p электронов для двух противоположных направлений магнитного поля (вверху), и соответствующий им разностный спектр $I_\uparrow(E) - I_\downarrow(E)$ (внизу).

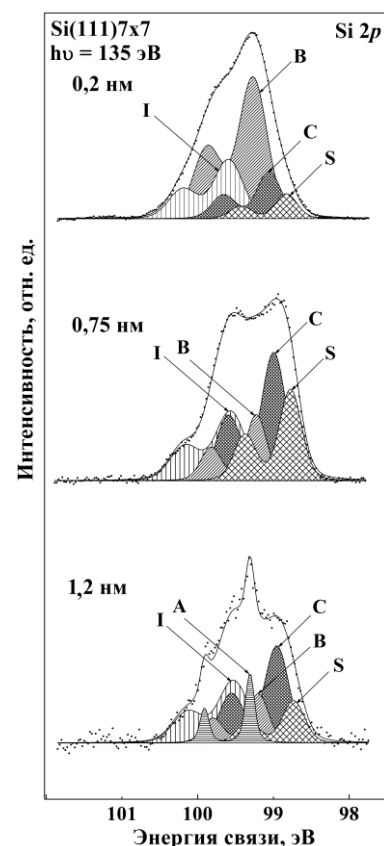


Рис. 3. Спектры Si 2p электронов и результаты их разложения на составляющие.

которые соответствуют интерфейсному силициду CoSi (мода I), твердому раствору кремния в кобальте (C) и кремнию (S), сегрегированному на поверхности образца. При дальнейшем увеличении покрытия интенсивности мод изменяются, однако их энергетические положения и ширины остаются неизменными. Увеличение дозы напыления до 1,2 нм приводит к появлению в спектре аномально узкой моды A (с полушириной 0,15 эВ, которая соответствует адатомам кремния на поверхности пленки кобальта. Расчет толщин слоев различных соединений, из которых состоит приповерхностная область образца после каждого напыления кобальта, был проведен с помощью оригинальной методики, включавшей составление системы уравнений для интенсивностей мод каждой фазы с учетом экспоненциального затухания сигнала с глубиной. Результаты этого расчета представлены на Рис. 4 [A2].

Во втором параграфе рассмотрены особенности роста пленок кобальта на реконструированных поверхностях $\text{Si}(100)2 \times 1$ и $\text{Si}(110)16 \times 2$. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что процессы формирования интерфейсов Co/Si для разных граней кремния имеют сходный сценарий. Рост пленок начинается с формирования интерфейсного моносилцида кобальта. Толщина этого слоя для граней $\text{Si}(100)$ и $\text{Si}(110)$ составляет 0,15 нм, а для грани $\text{Si}(111)$ – 0,25 нм. Почти одновременно с формированием интерфейсного силицида на всех подложках образуется островковая пленка твердого раствора кремния в кобальте. Увеличение ее толщины замедляется после начала роста пленки чистого кобальта. В случае грани $\text{Si}(100)$ это обнаруживается после нанесения 0,5 нм Co , для грани $\text{Si}(110)$ – при 0,6 нм и, наконец, для $\text{Si}(111)$ – после 0,7 нм. Различие значений пороговых доз связано с разной скоростью диффузии атомов Si из подложки в пленку для разных граней. Общей закономерностью также является сегрегация кремния на поверхности образцов, достигавшая максимальных значений при 0,5 - 0,7 нм Co [A6].

В параграфе 3 описаны результаты исследования термостимулированных твердофазных реакций в системе Co/Si . Ниже они будут проиллюстрированы данными, полученными для поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$. Нанесение на нее 1,6 нм кобальта приводит к практически полному затуханию линии $\text{Si } 2p$ (при $h\nu = 135$ эВ). Восстановление этой линии после отжига образца является индикатором протекания твердофазных реакций (Рис. 5). В спектре, измеренном после отжига образца при температуре 260°C , появляются моды M , E и F . Наиболее слабая

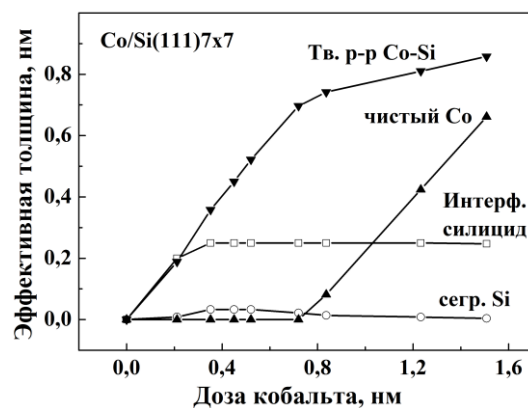


Рис. 4. Зависимости эффективной толщины различных слоев интерфейса от дозы напыления кобальта.

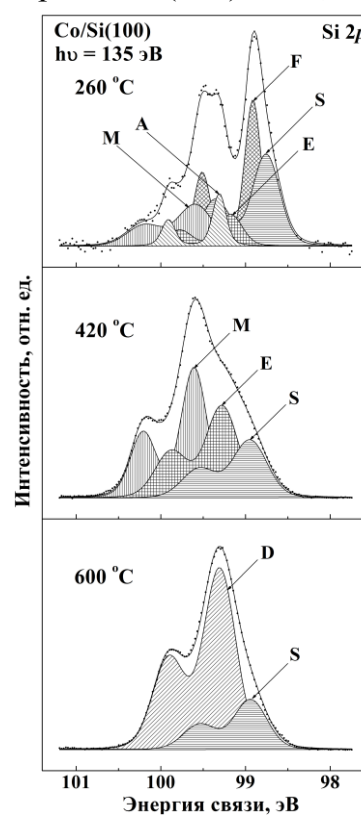


Рис. 5. Спектры $\text{Si } 2p$ электронов, измеренные после отжигов образца.

мода *E* с энергией связи 99,19 эВ согласно литературным данным соответствует силициду Co_2Si . Мода *M*, сильнее всего проявляющаяся после отжига при температуре 420°C, соответствует моносилициду кобальта.

Об этом свидетельствует спектр валентных электронов, демонстрирующий максимум при 1,08 эВ (Рис. 6), который хорошо согласуется с эталонным спектром CoSi . Наибольший интерес представляет мода *F*, которая в настоящей работе обнаружена впервые [A4]. Ее энергетическое положение (98,9 эВ) близко к значению, характерному для твердого раствора Co-Si , а ширина (0,25 эВ) значительно меньше ширины моды твердого раствора (0,42 эВ), что свидетельствует о формировании иной, более упорядоченной фазы. Анализ относительных интенсивностей компонент линии кремния и пика кобальта показал, что мода *F* соответствует силициду кобальта со стехиометрическим составом Co_3Si . Данное соединение имеется в фазовой диаграмме системы Co-Si , однако оно стабильно лишь в узком температурном интервале вблизи 1200°C. При комнатной температуре оно находится в метастабильном состоянии. Синтез силицида Co_3Si стал возможен благодаря неравновесности условий его формирования. Наиболее же стабильной силицидной фазой, синтезированной в настоящей работе, является CoSi_2 . Это соединение образуется в ходе отжига образца при температуре 600°C, который приводит к трансформации мод *M* и *E* в моду *D* (Рис. 5), соответствующую CoSi_2 . Спектр валентной зоны в этом случае также принимает вид, характерный для данного силицида (Рис. 6).

Сравнение аналогичных результатов, полученных для двух других граней кремния, показало, что формирование трех стабильных силицидов кобальта (Co_2Si , CoSi и CoSi_2) и метастабильной фазы Co_3Si является общей закономерностью протекания твердофазных реакций в системе Co/Si . Каждому из указанных силицидов соответствует характерная мода в $\text{Si } 2p$ спектре. Значения их энергий связи, полученные для всех исследованных систем (Рис. 7) хорошо согласуются друг с другом [A4]. Области температурной стабильности синтезированных силицидов кобальта также видны на Рис. 7. Кроме того, видно, что в системах $\text{Co/Si}(100)$ и $\text{Co/Si}(110)$ твердофазные реакции начинаются

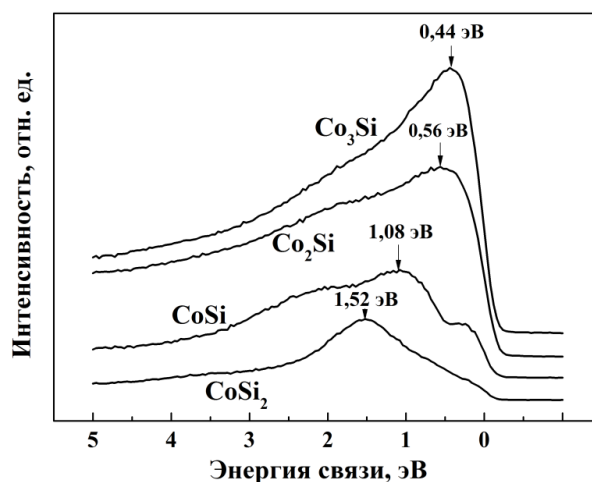


Рис. 6. Спектры валентных электронов, соответствующие различным силицидам кобальта.

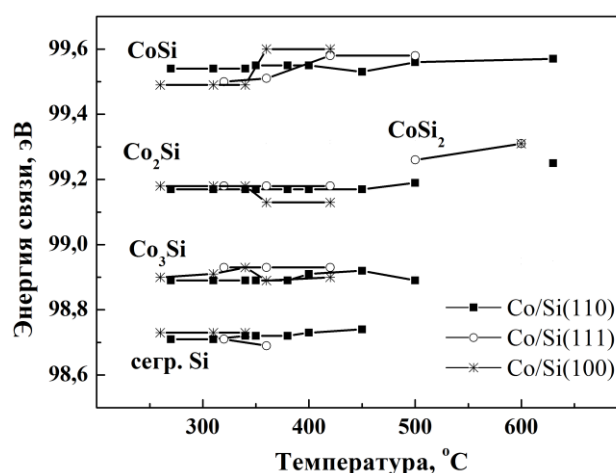


Рис. 7. Диаграмма, иллюстрирующая энергии связи $\text{Si } 2p$ электронов различных силицидов кобальта и температурные области существования этих соединений.

при температурах 260 и 270°C, а для системы Co/Si(111) - при 320°C.

В параграфе 4 представлено исследование магнитных свойств тонких пленок кобальта и его силицидов. Для всех трех граней кремния при дозах напыления кобальта менее 0,6 нм спектры Co 3*r* электронов, измеренные для разных направлений намагниченности образца, полностью совпадают, что говорит об отсутствии эффекта МЛД. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии (*A*) от дозы напыления показаны на Рис. 8. Видно, что эффект носит пороговый характер и наступает после нанесения примерно 0,6 - 0,7 нм Co, а затем величина *A* незначительно возрастает, что связано с увеличением толщины пленки чистого кобальта. Из-за различной морфологии пленок амплитуда магнитной асимметрии для граней Si(100) и Si(110) выше, чем для Si(111). Появление магнитной асимметрии при 0,6 нм Co обусловлено размерным эффектом периориентации спинов в сверхтонкой пленке, приводящим к изменению направления намагниченности пленки от перпендикулярного поверхности к параллельному ей с увеличением толщины пленки [6].

Влияние отжига образцов на величину эффекта МЛД иллюстрирует Рис. 9. Утрата ферромагнитного упорядочения интерфейса коррелирует с полным исчезновением фаз металлического кобальта и ферромагнитного силицида Co₃Si, обусловленным их трансформацией в немагнитные соединения.

Четвертая глава посвящена пленкам железа, марганца и их силицидов на поверхности кремния. В первом параграфе рассматривается система Fe/Si. Показано, что при комнатной температуре взаимодействие атомов железа с сингулярными поверхностями Si(100)2×1 и Si(111)7×7 протекает по разным сценариям. На поверхности Si(100)2×1 процесс начинается с формирования пленки твердого раствора Fe-Si, покрытой сегрегированным кремнием. В случае же грани Si(111) сначала образуется сверхтонкий слой метастабильного силицида FeSi со структурой типа CsCl, а затем на нем формируется пленка твердого раствора Fe-Si. При дозе напыления железа, равной 0,45 нм, твердый раствор перестраивается в силицид Fe₃Si. Исследование термостимулированных твердофазных реакций показало, что в обеих изученных системах они начинаются при сравнительно низких температурах ~100°C. При этом трансформация пленок железа в моносилицид ε-FeSi в случае Si(111)7×7 проходит через стадию формирования твердого

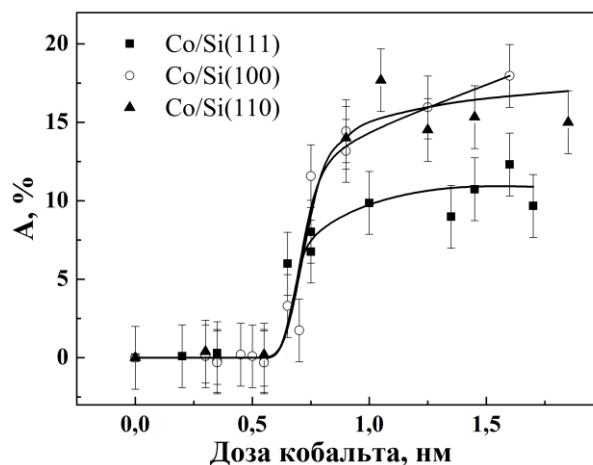


Рис. 8. Зависимость амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления кобальта.

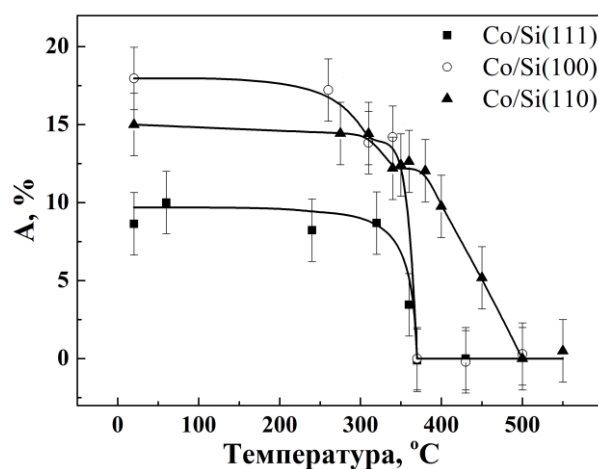


Рис. 9. Зависимость амплитуды магнитной асимметрии от температуры отжига образцов.

раствора Fe-Si, а в системе Fe/Si(100)2×1 – через фазу Fe₃Si. При температурах выше 600°C ε-FeSi в обеих системах преобразуется в полупроводниковую фазу β-FeSi₂.

В этом же параграфе приведены результаты исследования магнитных свойств сверхтонких пленок железа. Данные, полученные при малых дозах напыления железа (до 0,5 нм) свидетельствуют об отсутствии эффекта МЛД. Эффект обнаруживается после напыления 0,7 нм Fe. Для грани Si(111) в диапазоне 0,5 – 0,7 нм амплитуда магнитной асимметрии *A* резко возрастает от нуля до ~15%. Дальнейшее увеличение количества нанесенного металла приводит лишь к незначительному росту величины *A*, которая достигает 17%, что говорит о том, что формирующийся твердый раствор Fe-Si по своим магнитным свойствам близок к пленке чистого железа. В случае же системы Fe/Si(100) при увеличении дозы напыления от 0,6 до 0,7 нм величина *A* резко возрастает от нуля до 11%, а потом плавно увеличивается до 16%. Ослабление эффекта МЛД в данном случае обусловлено формированием силицида Fe₃Si. В этом соединении имеются две группы атомов железа, обладающих магнитными моментами, равными 2,3 и 1,2 μв [7]. Поэтому среднее значение магнитного момента атомов железа в Fe₃Si, равное ~1,6 μв, существенно меньше соответствующей величины для твердого раствора кремния в железе.

Во втором параграфе описаны эксперименты по исследованию наноструктур, образующихся при напылении железа на ступенчатые поверхности кремния с регулярной системой террас и ступеней. Первая серия экспериментов проведена на вицинальных гранях Si(556) с отклонением 5° от плоскости Si(111) в азимутальном направлении [-211]. В сверхвысоком вакууме эти образцы были подвергнуты специальной термообработке, которая приводила к образованию на поверхности кремния террас шириной 12 нм, разделенных ступенями высотой 3 монослоя. Далее поверхность террас была покрыта субмонослойной пленкой серебра со структурой Ag/Si(111)-√3×√3, на которую в дальнейшем было напылено железо. Методом атомно-силовой микроскопии было показано, что после напыления 0,7 нм Fe на поверхности образца формируется система наноразмерных полос, состоящих из кластеров диаметром около 20 нм и ориентированных вдоль ступеней подложки. При покрытиях, превышающих 1 нм Fe, появляются более крупные островки диаметром ~100 нм. Количество их и размеры увеличиваются с ростом дозы напыления железа. Сопоставление спектров Si 2*p* электронов, измеренных для гладких и ступенчатых поверхностей кремния, показало, что сценарии формирования интерфейса Fe/Si в обоих случаях весьма схожи (Рис. 10). Анализ полученных данных позволил сделать вывод о том, что кластеры диаметром около 20 нм состоят из твердого раствора Fe-Si, а более крупные островки – из чистого железа. Специфика магнитных свойств сформированных

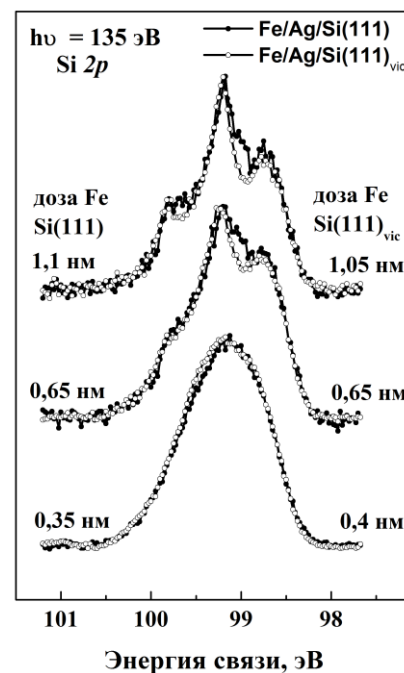


Рис. 10. Спектры Si 2*p* электронов, измеренные после нанесения железа на поверхности сингулярной и вицинальной граней кремния Si(111), пассивированных серебром.

наноструктур иллюстрируется Рис. 11. Видно, что в случае вицинальной грани порог ферромагнитного упорядочения системы наступает при заметно более высоких покрытиях (~ 1 нм Fe), чем для гладкой поверхности. Кроме того, соответствующая зависимость отличается низкими значениями амплитуды магнитной асимметрии. Отсутствие магнетизма на ранней стадии формирования системы (когда на поверхности образца образуются полосы наноразмерных кластеров твердого раствора Fe-Si) может быть обусловлено нахождением системы в суперпарамагнитном состоянии.

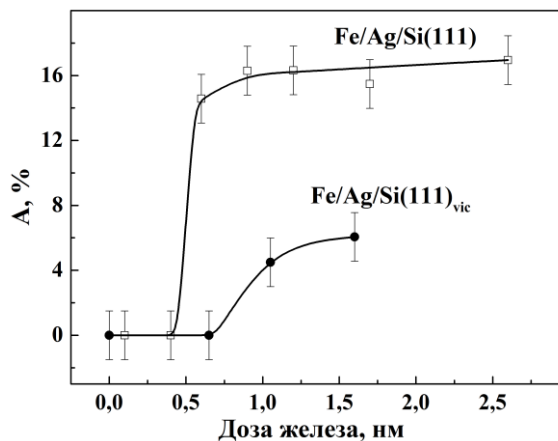


Рис. 11. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления железа.

Во второй серии экспериментов исследовался эффект магнитной анизотропии пленок железа, выращенных на ступенчатых подложках Si(100). Образцы намагничивались как вдоль ступеней подложки, так и перпендикулярно им. Оказалось, что намагниченность пленки в направлении ступеней примерно на 25% выше, чем в перпендикулярном направлении. Причиной эффекта является специфическая морфология пленок. На ранних стадиях их роста образуются квазиодномерные структуры, вытянутые вдоль ступеней подложки, что и приводит к появлению оси легкого намагничивания в данном направлении [A1].

В параграфе 3 описаны результаты исследования формирования интерфейса Mn/Si и начальных стадий роста пленок марганца на разных поверхностях кремния. Показано, что в случае системы Mn/Si(100)2×1 на первом этапе формирования интерфейса образуется слой моносилицида MnSi с эффективной толщиной 0,18 нм (Рис. 12), которая при дальнейшем напылении Mn остается неизменной. Помимо MnSi растет также пленка твердого раствора марганца в кремнии, однако рост ее замедляется лишь после нанесения 0,9 нм Mn, когда на поверхности образца появляется пленка чистого металла. Наконец, кроме отмеченных фаз на поверхности образца имеется и сегрегированный кремний, количество которого достигает 0,4 монослоя после напыления 0,95 нм Mn [A8]. Сходные закономерности были выявлены и для системы Mn/Si(111)7×7, однако начало роста пленки чистого марганца было обнаружено при дозе напыления, равной 0,6 нм Mn [A11].

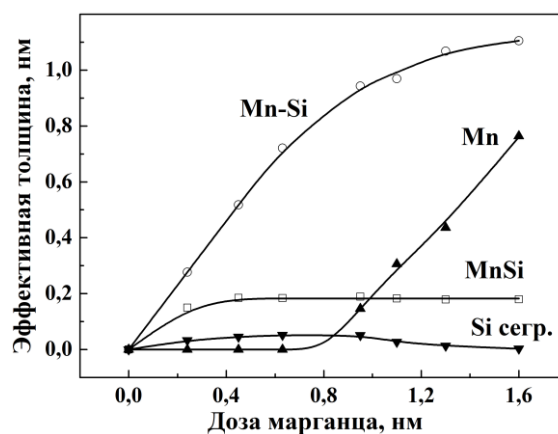


Рис. 12. Зависимости эффективной толщины различных слоев, образующихся на поверхности Si(100)2x1, от дозы напыления Mn.

В последнем параграфе главы описаны результаты исследования твердофазных реакций в системах Mn/Si(100) и Mn/Si(111). В нем показано, что реакции

силицидообразования протекают в три этапа. На первой стадии (150°C для Si(100) и 200°C для Si(111)) происходит трансформация пленки марганца в твердый раствор Mn-Si. На втором этапе (200 - 300°C) твердый раствор трансформируется в металлический моносилцид марганца. На третьем этапе (600°C) происходит перестройка MnSi в полупроводниковый силцид $MnSi_{1,7}$. Формирующиеся пленки силцидов не являются сплошными, и занимаемая ими доля поверхности образца уменьшается с увеличением температуры отжига. Более сильно этот эффект выражен в случае поверхности Si(100)2×1 [A9].

Пятая глава посвящена синтезу сверхтонких пленок ферромагнитного сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности кремния. В качестве методов синтеза были выбраны методы реактивной и твердофазной эпитаксии, при использовании которых на поверхность кремния наносятся сверхтонкие слои железа, кобальта и кремния. Из-за отсутствия литературных данных об особенностях формирования межфазных границ в данной системе на первом этапе работы были исследованы начальные стадии роста пленок кремния на поверхности кобальта и железа, которые описаны в первом параграфе главы.

В качестве образцов использовались подложки Si(111)2×1, покрытые поликристаллическими пленками кобальта толщиной 2 нм, на которые при комнатной температуре напылялся кремний. Анализ спектров Si 2p электронов и валентной зоны показал, что уже после нанесения 0,07 нм Si система становится многофазной, и в приповерхностной области образца формируются три силцида кобальта – Co_3Si , Co_2Si и $CoSi$. При дозе напыления 0,4 нм на поверхности образца начинает расти пленка аморфного кремния. Остаточная намагниченность анализируемого приповерхностного слоя толщиной ~1,5 нм монотонно уменьшается по мере напыления кремния и полностью исчезает при дозе, равной 0,5 нм Si. В этом случае в анализируемом слое уже не остается ферромагнитных фаз кобальта и Co_3Si , которые вытесняются немагнитными силцидами и пленкой аморфного кремния [A5].

Далее представлены результаты аналогичных экспериментов, проведенных для системы Si/Fe. Показано, что при напылении кремния на поверхность образца вначале образуются твердый раствор Fe-Si и моносилцид FeSi, покрытые субмонослойной пленкой кремния. При дозе напыления 0,35 нм Si твердый раствор Fe-Si перестраивается в силцид Fe_3Si . Увеличение дозы напыления кремния так же, как и в случае системы Si/Co, приводит к уменьшению остаточной намагниченности приповерхностной области образца [A7].

Во втором параграфе представлены результаты исследования трехкомпонентных систем, образующихся при нанесении на поверхность кремния пленок железа и кобальта в разной последовательности. В первой серии экспериментов на поверхность кремния сначала наносились пленки железа, а затем слои кобальта. Во второй серии – сначала Co, а потом Fe. В обоих случаях доза напыления второго металла была ниже порога возникновения эффекта МЛД для бинарной системы. Однако эффект наблюдался для каждого из металлов, что наглядно демонстрирует ферромагнитный характер связи сверхтонких слоев железа и кобальта в данных системах. Далее образцы подвергались отжигам. В случае системы Co/Fe/Si твердофазная реакция начинается при 225°C и приводит к формированию пленки моносилцида FeSi. Кобальт в этой системе вступает в

реакцию с кремнием при 250°C, в результате чего в приповерхностной области начинают формироваться тройные силициды $Fe_xCo_{2-x}Si$ и $Fe_xCo_{1-x}Si$. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к увеличению толщины слоя $Fe_xCo_{1-x}Si$. В обратной системе росту пленок тройных силицидов предшествует формирование Co_3Si и Co_2Si . Система Co/Fe/Si теряет ферромагнитные свойства после отжига при температуре 225°C, а система Fe/Co/Si – при 280°C [A10].

В третьем параграфе описаны результаты экспериментов по формированию сверхтонких пленок сплава Co_2FeSi . На первом этапе синтеза этого материала был использован метод реактивной эпитаксии. На подложку нагретую соответственно до 180 и 160°C поочередно наносились слои кобальта и железа, толщиной 0,2 и 0,1 нм. Суммарная доза напыления металлов варьировалась в диапазоне до 2 нм. Анализ полученных данных показал, что хотя в этих условиях и синтезируется трехкомпонентный сплав Co-Fe-Si, отношение концентраций Co/Fe в котором равно двум, содержание кремния в сплаве составляет лишь 15%. Т.е. использованный метод не дал требуемого результата. Увеличению содержания кремния в приповерхностном слое образца может способствовать его отжиг при более высоких температурах. Для проверки этой гипотезы на втором этапе эксперимента синтезированные пленки трехкомпонентного сплава Co-Fe-Si были подвергнуты послеростовым отжигам при различных температурах. Оказалось, что отжиг при 240°C, действительно, приводит к увеличению содержания кремния, и элементный состав пленки становится соответствующим составу соединения Co_2FeSi . При этом в спектре Si 2p электронов появляется новая мода с энергией связи 99,08 эВ полуширина которой (0,29 эВ) близка к аналогичному значению моды B объемного кремния, что говорит об упорядоченности структуры сформированного сплава. Вывод о формировании в данных условиях сплава Гейслера Co_2FeSi [A3] подтверждается также спектром валентных электронов, который достаточно хорошо согласуется с литературными данными [2]. Исследование магнитных свойств сформированной пленки показало, что средний магнитный момент атомов железа в нем в два раза больше, чем для атомов кобальта, что соответствует результатам работы [8].

Пленки сплава Гейслера, описанные выше, нестабильны и разрушаются уже при небольшом увеличении температуры (до 275°C). Для повышения термической стабильности пленок Co_2FeSi были использованы подложки Si(111), покрытые эпитаксиальным слоем CaF_2 . Синтез Co_2FeSi проводился методом твердофазной эпитаксии. При этом на поверхность подложки наносились тонкие слои кремния, кобальта и железа толщина которых подбирались таким образом, чтобы после их отжига получить пленку требуемого стехиометрического состава толщиной 2 нм (Рис. 13).

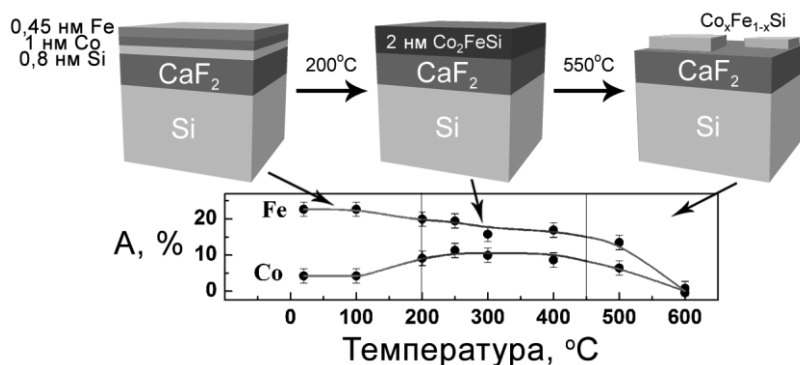


Рис. 13. Схема, иллюстрирующая процедуру формирования пленки Co_2FeSi на кремнии, покрытом CaF_2 , и зависимость амплитуды A магнитной асимметрии от температуры отжига.

Оказалось, что отжиг образца при 200°C приводит к формированию сплава Гейслера Co_2FeSi , который остается стабильным до 400°C, что подтверждается спектрами Si 2*p* электронов, валентной зоны и анализом магнитных свойств пленки [A12].

Одной из важнейших характеристик сплава Гейслера является степень спиновой поляризации электронов вблизи уровня Ферми. Для непосредственного измерения этой величины синтезированная пленка была исследована *in situ* методом фотоэлектронной спектроскопии с разрешением по спину. Эксперименты показали, что пленка сплава Co_2FeSi , действительно, обладает полуметаллическими свойствами, а степень спиновой поляризации электронов на уровне Ферми равна ~20%. Следует подчеркнуть, что это значение относится к комнатной температуре и получено для пленки рекордно малой толщины. Тем не менее, оно соответствует данным, полученным в работе [9] для более толстой пленки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом ФЭС с использованием синхротронного излучения исследованы начальные стадии роста пленок кобальта на трех основных гранях кремния – Si(100), Si(111) и Si(110) при комнатной температуре. Установлено, что на всех поверхностях рост начинается с образования сверхтонкого (~0,2 нм) слоя интерфейсного моносилцида кобальта, на котором формируется пленка твердого раствора кремния в кобальте. При дозах напыления, равных примерно 0,5 нм Co, начинает расти пленка металлического кобальта. На поверхности этой пленки происходит сегрегация кремния, который при покрытиях выше ~1 нм присутствует в виде отдельных адатомов. Количество сегрегированного кремния и толщины слоев указанных фаз специфичны для каждой грани.

2. Выявлены закономерности протекания термостимулированных твердофазных реакций в системе Co/Si. Обнаружено, что пороги этих реакций зависят от типа грани кремния и лежат в диапазоне температур 260 – 320°C. В результате реакций в приповерхностной области образца образуются многофазные слоистые структуры, состоящие из трех стабильных силицидов кобальта – Co_2Si , CoSi, CoSi_2 – и метастабильной ферромагнитной фазы Co_3Si , впервые обнаруженной в настоящей работе.

3. С помощью эффекта МЛД в фотоэмиссии Co 3*p* электронов исследованы магнитные свойства системы Co/Si. Обнаружено, что ферромагнитное упорядочение системы вдоль поверхности носит пороговый характер и наступает после нанесения 0,6 – 0,7 нм Co, когда происходит резкое изменение направления вектора намагниченности пленки твердого раствора Co-Si от перпендикулярного поверхности к параллельному ей. Дальнейшее увеличение покрытия сопровождается медленным ростом остаточной намагниченности пленок, вызванным формированием металлической фазы.

4. Методом ФЭС проведено систематическое исследование системы Fe/Si, сходное с описанным выше (в пп. 1-3) для системы Co/Si. Выявлены характерные особенности начальных стадий роста пленок железа на гранях кремния Si(100) и Si(111), а также реакций силицидообразования, протекающих при повышенных температурах. Установлена взаимосвязь изменений элементного и фазового состава пленок, их электронного строения и магнитных свойств.

5. Исследовано влияние морфологии поверхности кремния на процессы роста сверхтонких пленок железа и самоорганизации наноструктур на ступенчатых (вицинальных) поверхностях Si(556), модифицированных поверхностной фазой Ag/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. Выявлены специфические магнитные свойства этих структур, изучена магнитная анизотропия пленок железа, выращенных на ступенчатых подложках Si(100).

6. Изучены начальные стадии роста пленок марганца на основных реконструированных поверхностях кремния и твердофазные реакции силицидообразования, протекающие в системах Mn/Si при повышенных температурах. Показано, что ростовые процессы на поверхностях Si(100)2×1 и Si(111)7×7 разыгрываются по сценарию, который сходен с картиной роста пленок в системах Co/Si. Выявлены области температурной стабильности различных силицидов марганца.

7. Установлены закономерности формирования межфазных границ Si/Co и Si/Fe. Исследованы особенности роста сверхтонких двухслойных пленок железа и кобальта на поверхности Si(100)2×1 при нанесении их на кремний в разной последовательности. Показано, что такие пленки образуют единую магнитную систему и, меняя последовательность нанесения слоев Fe и Co, можно изменять свойства формируемой пленки.

8. Проведен цикл экспериментов, демонстрирующих возможность синтеза сверхтонких пленок сплава Гейслера Co₂FeSi на поверхности Si(100)2×1 методом реактивной эпитаксии с послеростовым отжигом образца при температуре 240°C. Разработана методика формирования сверхтонких пленок этого сплава, перспективных для использования в спинтронике, на поверхности монокристаллического кремния, покрытого барьерным слоем CaF₂.

ЛИТЕРАТУРА, ЦИТИРУЕМАЯ В АВТОРЕФЕРАТЕ

- [1] M.M. Khalaf. Nanostructured Materials: Importance, Synthesis and Characterization-A Review. // Chemistry Journal - 2012 - V. 02 - N 03 - P. 118-125.
- [2] S. Yamada, K. Hamaya, K. Yamamoto, T. Murakami, K. Mibu, and M. Miyao. Significant growth-temperature dependence of ferromagnetic properties for Co₂FeSi/Si(111) prepared by low-temperature molecular beam epitaxy. // Appl. Phys. Lett. - 2010 - V. 96 - P. 082511.
- [3] D. Arnold. The BESSY electron storage ring as a standard radiation source for X-radiation and the determination of photon emission probabilities of radionuclides // Dissertation, TU Berlin - 1991.
- [4] A. Ishizaka, Y. Shiraki, J. Low. Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE. // Electrochim. Soc. - 1986 - V. 133 - P. 666 - 671.
- [5] Ch. Roth, F.U. Hillebrecht, H.B. Rose, E. Kisker. Linear magnetic dichroism in angular resolved Fe 3p core level photoemission. // Phys. Rev. Lett. - 1993 - V. 70 - P. 3479-3482.
- [6] P. Castrucci, R. Gunnella, R. Bernardini, P. Falcioni, M. de Crescenzi. Magnetic force microscopy study of perpendicular magnetization reorientation for Fe grown on Cu/Si(111). // Phys. Rev. B - 2002 - V. 65 - P. 235435.
- [7] S. Hong, U. Kafader, P. Wetsel, G. Gewinner, S. Pirri. High-resolution x-ray-photoemission study of metastable Fe silicide core-electron states. // Phys. Rev. B - 1995 - V. 51 - P. 17667.
- [8] Thoene J., Chadov S., Fecher G., Felser C., Kübler J. Exchange energies, Curie temperatures and magnons in Heusler compounds // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2009 - V. 42 - N. 8 - P. 084013 (6).

[9] J.-P. Wustenberg, M. Cinchetti, M. Sanchez Albaneda, M. Bauer, M. Aeschlimann. Spin- and time-resolved photoemission studies of thin Co_2FeSi Heusler alloy films. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials - 2007 - V. 316 - P. e411–e414.

СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[A1] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин, С.М. Соловьев, Д.Е. Марченко, Д.В. Вялых. Формирование сверхтонких магнитных пленок железа на вихриальной поверхности кремния. ФТТ, т. 53, № 3, с. 564-568 (2011).

[A2] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Формирование сверхтонких магнитных пленок кобальта на поверхности $\text{Si}(111)7\times7$. ЖТФ, т. 81, №6, с. 120-124 (2011).

[A3] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И.Пронин. Формирование тонких пленок сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности монокристаллического кремния. ЖТФ, т.81, №11, с. 130-134 (2011).

[A4] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Энергии связи $2p$ электронов кремния и $3p$ электронов кобальта в силицидах кобальта. Письма в ЖТФ, т. 37, № 23, с. 76-81 (2011).

[A5] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин, С.М. Соловьев, О.Ю. Вилков, Д.В. Вялых. Формирование и магнитные свойства интерфейса кремний-кобальт. ФТТ, т.55, №2, с. 392-397 (2013).

[A6] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, К.М. Попов, И.И. Пронин. Формирование интерфейса $\text{Co}/\text{Si}(110)$: фазовый состав и магнитные свойства. ЖТФ, т. 83, №6, с. 78-84 (2013).

[A7] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, К.М. Попов, И.И. Пронин. Начальные стадии формирования интерфейса кремний-железо. Письма в ЖТФ, т. 39, в.8, с.1-8 (2013).

[A8] С.Н. Варнаков, М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников и И.И. Пронин. Начальные стадии роста пленок марганца на поверхности $\text{Si}(100)2\times1$. ФТТ, т. 56, в. 2, с. 375-379 (2014).

[A9] С.Н. Варнаков, М.В.Гомоюнова, Г.С.Гребенюк, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, И.И. Пронин. Твердофазный синтез силицидов марганца на поверхности $\text{Si}(100)2\times1$. ФТТ, т. 56, в.4, с. 779-782 (2014).

[A10] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк и И.И. Пронин. Формирование силицидов в двухслойных сверхтонких пленках железа и кобальта на кремнии. ЖТФ, т. 84, № 10, с. 73-78 (2014).

[A11] М. В. Гомоюнова, Г. С. Гребенюк, И. И. Пронин, Б. В. Сеньковский, Д. В. Вялых. Формирование силицидов марганца на поверхности $\text{Si}(111)7\times7$. ФТТ, т. 57, № 3, с. 609-615 (2015).

[A12] G.S. Grebenyuk, M.V. Gomoynova, I.I. Pronin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. Formation and investigation of ultrathin layers of Co_2FeSi ferromagnetic alloy synthesized on silicon covered with a CaF_2 barrier layer. Applied Surface Science, v. 365, p. 88–92 (2016).