

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Гребенюк Георгий Сергеевич

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

(01.04.04 – физическая электроника)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук,
Пронин И.И.

Санкт-Петербург – 2016

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Формирование тонких пленок силицидов 3d-металлов на поверхности кремния (обзор литературы)	9
§1.1. Силициды железа и магнитные пленки железа на кремнии	9
§1.2. Силициды кобальта	17
§1.3. Силициды марганца	21
§1.4. Синтез сплавов Гейслера	24
§1.5. Выводы из обзора и постановка задач исследования	29
Глава 2. Техника эксперимента	31
§2.1. Фотоэлектронная спектроскопия основных уровней	31
§2.2. Экспериментальные установки и методика измерений	34
§2.3. Методика исследования магнитных свойств с помощью эффекта МЛД	39
§2.4. Фотоэлектронная спектроскопия с разрешением по спину	42
Глава 3. Магнитные пленки кобальта и его силицидов на поверхности кремния	45
§3.1. Начальные стадии роста пленок Co на поверхности Si(111)7x7	45
§3.2. Рост пленок Co на поверхностях Si(100)2x1 и Si(110)16x2	52
§3.3. Реакции силицидообразования в системе Co/Si	56
§3.4. Магнитные свойства пленок кобальта и его силицидов	64
Глава 4. Сверхтонкие пленки железа, марганца и их силицидов на кремнии	70
§4.1. Пленки железа и силицидов железа	70
4.1.1. Рост пленок железа на кремнии	70
4.1.2. Реакции силицидообразования в системе Fe/Si	73
4.1.3. Магнитные свойства сверхтонких слоев железа на кремнии	75
§4.2. Сверхтонкие слои железа на vicинальных поверхностях кремния	80
§4.3. Рост пленок марганца на поверхностях Si(100)2x1 и Si(111)7x7	89
§4.4. Твердофазные реакции в системе Mn/Si	95
Глава 5. Синтез сверхтонких пленок ферромагнитных сплавов на поверхности кремния	102
§5.1. Рост пленок кремния на поверхности железа и кобальта	102

5.1.1. Формирование интерфейса Si/Co	102
5.1.2. Интерфейс Si/Fe	109
§5.2. Двухслойные пленки железа и кобальта на кремнии	113
§5.3. Формирование пленок Co_2FeSi на поверхности чистого кремния.....	120
§5.4. Формирование пленок Co_2FeSi на кремнии с барьерным слоем CaF_2	126
5.4.1. Синтез пленок Co_2FeSi и исследование их магнитных свойств	126
5.4.2. Анализ пленок методом фотоэмиссии с разрешением по спине	131
Заключение	136
Список литературы.....	138
Список публикаций по теме диссертации	150

Введение

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. 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 μB) может быть использован для создания магнето-электронных устройств, работающих при комнатной температуре. 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 основных 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 работы

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 .

Защищаемые положения:

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 .

Научная и практическая значимость работы.

Научная значимость работы состоит в том, что в ней проведено систематическое исследование процессов формирования реакционно-способных интерфейсов и начальных стадий роста пленок железа, кобальта и марганца на трех основных гранях монокристаллического кремния $\text{Si}(111)$, $\text{Si}(100)$ и $\text{Si}(110)$, а также наноструктур железа на vicинальных гранях $\text{Si}(111)$ и $\text{Si}(100)$. Установлена взаимосвязь фазового состава,

электронного строения и магнитных свойств исследованных систем. Обнаружено, что в случае сингулярных граней ферромагнитное упорядочение систем Fe/Si и Co/Si вдоль поверхности носит пороговый характер и наступает после нанесения на подложку 0,6 – 0,7 нм металла. Выявлена специфика ферромагнитного упорядочения пленок железа на вицинальных гранях кремния и продемонстрирована анизотропность магнитных свойств наноструктур железа, сформированных на ступенчатой поверхности Si(100). Определена последовательность формирования силицидных фаз в процессе твердофазного синтеза в системах Fe/Si, Co/Si, Mn/Si, установлены области термической стабильности силицидов, найдены условия синтеза сверхтонких ферромагнитных пленок Fe₃Si и Co₃Si на поверхности кремния.

Полученные результаты имеют и большое практическое значение, так как в работе 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 Co₂FeSi может быть применена для создания источников спин-поляризованных электронов, перспективных для использования в спинтронике.

Апробация работы.

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 научных статьях в рецензируемых журналах и тезисах 35 докладов.

Содержание 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.

Глава 1. Формирование тонких пленок силицидов 3d-металлов на поверхности кремния (обзор литературы)

Проблема формирования на поверхности кремния тонких пленок 3d-металлов и силицидов этих металлов имеет большое значение для развития твердотельной электроники и спинтроники. Работы в этом направлении активно ведутся уже на протяжении трех десятилетий [1, 2]. В данном обзоре будут кратко рассмотрены основные результаты, полученные для железа, кобальта, марганца и некоторых их сплавов, перспективных для использования в спинтронике. При этом основное внимание будет уделено проблемам силицидообразования и ферромагнитного упорядочения сверхтонких пленок.

§1.1. Силициды железа и магнитные пленки железа на кремнии

При изучении тонких пленок железа и силицидов железа, сформированных на поверхности монокристаллического кремния, в качестве кремниевых подложек обычно использовались реконструированные грани кремния - Si(100)2×1 и Si(111)7×7. Формирование силицидов железа при этом, как правило, осуществлялось с помощью метода твердофазной эпитаксии, при котором пленка металла сначала наносится на поверхность монокристаллического кремния при комнатной температуре, а затем образец подвергается отжигу. Протекающие при этом атомные процессы в приповерхностной области образца и микроскопические характеристики формирующихся на его поверхности структур изучались с помощью различных эмиссионных методов. Так, элементный состав поверхности определялся методами рентгено-электронной и оже-электронной спектроскопии. При этом анализировались линии основных Si 2p (~99 эВ), Fe 3p (50 – 54 эВ) и Fe 2p (721 и 708 эВ) электронов, а также оже-линий Si L_{2,3}VV (92 эВ), Fe M_{2,3}VV (50 – 54 эВ) и Fe L₃VV (702 эВ). Атомная структура обычно исследовалась методами дифракции медленных и быстрых электронов, а также дифракции электронов средней энергии. Достаточно широкое распространение получили также методы атомной силовой микроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. В некоторых работах использовалась просвечивающая электронная микроскопия и ряд других методов.

Электронное строение приповерхностной области изучалось главным образом методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, и, в меньшей степени, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. Получение искомой информации в этих случаях основывалось на том, что каждый силицид железа имеет свою форму линии фотовозбужденных валентных электронов и свои значения характеристических потерь энергии электронов. Иллюстрирующие это экспериментальные данные, полученные в работе [3], изображены на Рис. 1.1. Из него видно, что каждому силициду, действительно, свойственны

свои специфические особенности в спектре фотовозбужденных валентных электронов. Соответствующие данные по характеристическим потерям энергии электронов, обнаруженным в разных фазах силицидов железа, можно найти, например, в работе [4].

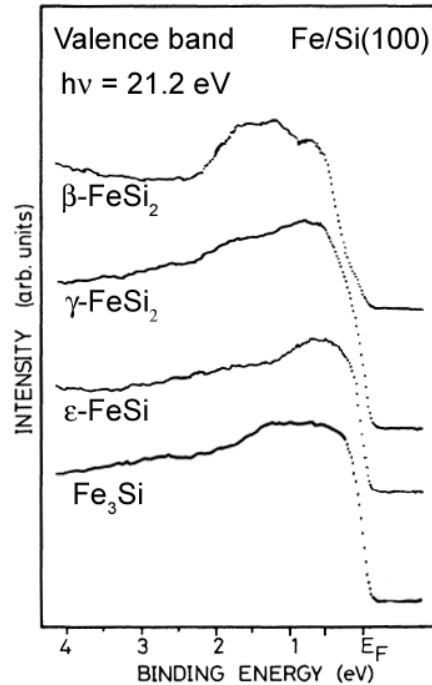


Рис. 1.1. Спектры фотовозбужденных валентных электронов силицидов железа [3].

Эффективным способом исследования процессов силицидообразования является также анализ спектров остовных Si 2p электронов, измеренных с высоким энергетическим разрешением при использовании синхротронного излучения [5]. Каждой группе атомов кремния, занимающих определенные позиции в поверхностном слое твердого тела, в этом случае свойственна своя мода спектра, что позволяет идентифицировать формирование разных силицидных фаз в приповерхностной области образца и изучать трансформацию одних фаз в другие.

В результате проведенных исследований установлено, что процесс твердофазной эпитаксии силицидов железа зависит от толщины нанесенной пленки железа. Если она достаточно толстая (100 нм и более) при повышении температуры кристалла наблюдается последовательное формирование лишь стабильных фаз силицидов железа. Так, было показано, что при отжиге пленки толщиной 150 нм, нанесенной на поверхность Si(100)2×1, образуются три стабильных силицида железа – Fe₃Si, ε-FeSi и β-FeSi₂ [6]. Более сложная ситуация наблюдается в случае грани Si(111). При отжиге нанесенных на нее пленок Fe толщиной 40 и 80 нм авторы работы [7] не наблюдали формирования силицида Fe₃Si. Однако, согласно данным работы [8], в которой толщина пленки Fe составляла 20 нм, происходит формирование всех

трех стабильных фаз силицидов железа. Кроме того, на поверхности пленки железа наблюдалась сегрегация кремния.

Рассмотрим теперь результаты исследования процесса роста тонких пленок железа на кремнии. Обратимся сначала к данным, полученным для системы Fe/Si(111), которая привлекала наибольшее внимание исследователей в последние годы [8-15]. Так, в работе [13], выполненной методом рассеяния ионов, было показано, что при нанесении железа на поверхность Si(111)7×7 при комнатной температуре в диапазоне доз до 50 монослоев растет однодоменная эпитаксиальная пленка Fe(111) с В-ориентацией относительно подложки. Что касается химического взаимодействия атомов Fe и Si, то согласно [13] оно наблюдается только на самом раннем этапе процесса при нанесении 0.5 монослоя (МС) железа, когда атомы металла частично проникают в кремниевую подложку.

В работе [14], выполненной методами дифракции медленных и быстрых электронов, а также сканирующей туннельной микроскопии, практически в том же интервале толщин нанесенных пленок железа (0.2 – 50 МС) были получены иные результаты. Авторы этой работы пришли к выводу о том, что при нанесении первых семи монослоев металла атомы Fe химически взаимодействуют с кремнием, в результате чего на поверхности образца образуется упорядоченная пленка метастабильного моносилцида железа FeSi, обладающего структурой типа CsCl. Слой чистого железа начинает расти на этой пленке лишь при больших покрытиях. Схематическая фазовая диаграмма системы Fe/Si(111) приведена на Рис. 1.2 [14].

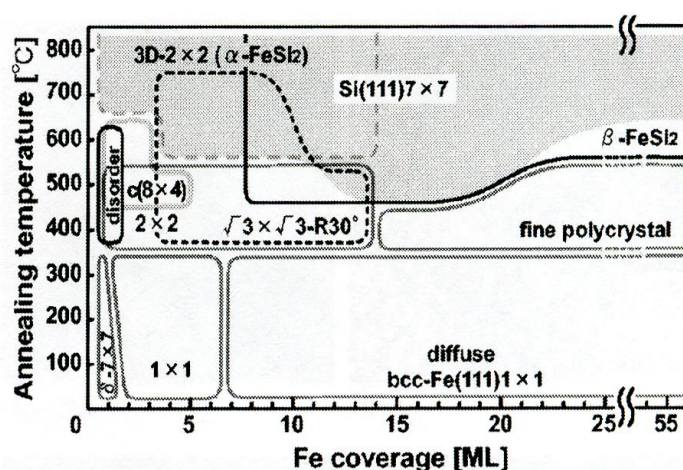


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма системы Fe/Si(111)7x7 [14].

Пленка метастабильного силицида FeSi со структурой типа CsCl на поверхности Si(111), была также обнаружена в работе [16] в области толщин напыленного железа примерно до 0.2 нм. При больших покрытиях происходило формирование кристаллитов Fe с растворенными в них атомами кремния. Сходные данные были получены и в работе [17]. Однако, в отличие от

авторов работы [16], после нанесения на грань Si(111) 0.1 – 0.2 нм Fe они обнаружили формирование тонкого слоя FeSi_2 и рост трехмерных островков железа. Согласно же данным работы [18], выполненной методом фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней с применением синхротронного излучения, при нанесении семи монослоев железа на кремниевую подложку на ней формируется неупорядоченная пленка силицида $\epsilon\text{-FeSi}$.

Наконец, в работе [15] было показано, что состав и строение слоя, образующегося при комнатной температуре в процессе нанесения железа на поверхность Si(111)7x7, в значительной мере определяются интенсивностью используемых потоков атомов Fe. Так, при малых потоках частиц (0.01 МС/мин) на поверхности кремния растет эпитаксиальная пленка Fe(111). В случае же существенно больших потоков (1 МС/мин) наблюдается формирование моносилицида FeSi.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные по росту пленок Fe на поверхности монокристаллического кремния при комнатной температуре в значительной мере неоднозначны. Большой разброс имеют также и литературные данные, полученные при отжиге тонких пленок железа на поверхности Si(111). Так, в ряде работ в процессе отжига кристаллов, на поверхность которых были нанесены пленки железа толщиной до 7 МС, наблюдалось образование метастабильного дисилицида $\gamma\text{-FeSi}_2$. В частности, в работах [19, 20] его формирование было обнаружено при толщине пленок железа, равных двум-трем монослоям, после последующего отжига кристалла до 300 – 450°C. В работе [21] рассматриваемый дисилицид формировался в интервале толщин 0.5 – 7 МС после нанесения пленок Fe при 120 К и отжига кристалла в области температур 470 – 620 °С. При более низких температурах отжига образца (20 – 320°C) наблюдалось образование метастабильного силицида FeSi со структурой типа CsCl. Однако, в работе [22] этот силицид возникал и при отжиге кристалла до 500°C с нанесенной на его поверхность пленкой железа толщиной 0.5 нм.

Процессы силицидообразования, сходные с рассмотренными в [21], описаны также в работе [4], в которой толщины нанесенных при комнатной температуре пленок железа составляли 0,3 – 0,7 нм. В диапазоне температур отжига 250 – 300°C авторы обнаружили формирование метастабильного силицида FeSi с CsCl структурой и дифракционной картиной (1×1). С ростом температуры отжига до 350 – 500°C силицид трансформировался в метастабильный дисилицид $\gamma\text{-FeSi}_2$ со структурой (2×2). Увеличение дозы железа до 0,8 – 1 нм, приводило к тому, что наряду с образованием $\gamma\text{-FeSi}_2$, при отжиге образца формировался также стабильный моносилицид $\epsilon\text{-FeSi}$. При еще больших дозах нанесенного железа наблюдалось образование дисилицида $\beta\text{-FeSi}_2$. Фазовая диаграмма системы Fe/Si(111), полученная в [4] представлена на Рис. 1.3.

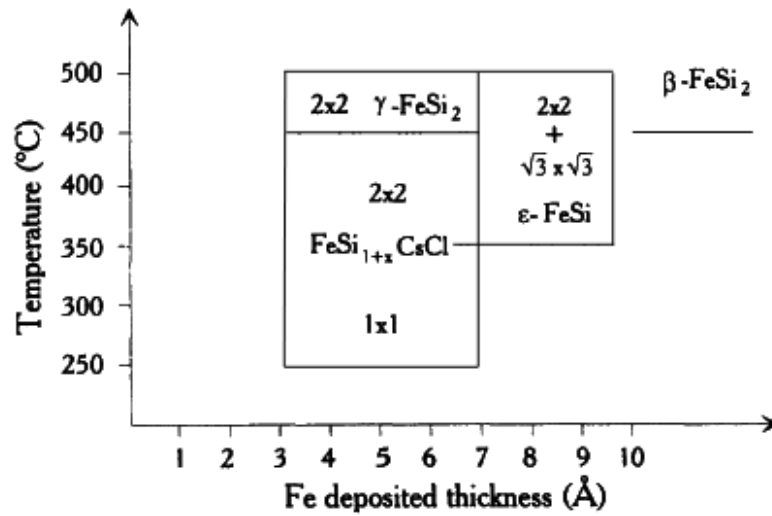


Рис. 1.3. Фазовая диаграмма системы Fe/Si(111)7×7 [4].

Отличный от полученного в [4] результат обнаружен авторами работы [23]. При прогреве кристалла кремния с нанесенными на его поверхность четырьмя монослоями железа они зафиксировали в его приповерхностной области несколько фазовых трансформаций. Так, при отжиге до 300°C наблюдалось образование смеси силицидов FeSi и α -FeSi₂. При повышении температуры отжига до 400 – 500°C на поверхности образца была обнаружена только фаза α -FeSi₂. И, наконец, результатом отжига при 600°C была частичная перестройка данной фазы в силицид β -FeSi₂. Изученный в [23] процесс силицидообразования для дозы напыления 4 МС Fe, описанный выше, схематически показан на Рис. 1.4.

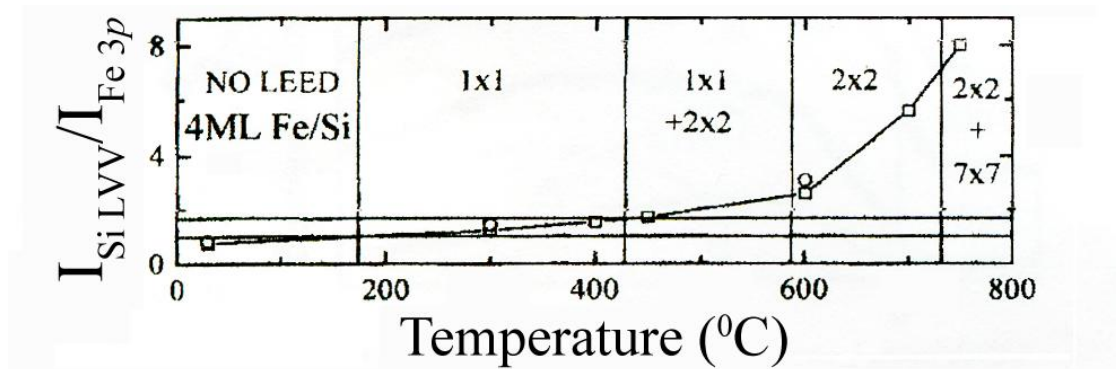


Рис. 1.4. Схема твердофазной эпитаксии системы Fe/Si(111) [23].

Все представленные выше данные демонстрируют высокую чувствительность процесса силицидообразования в системе Fe/Si(111) к условиям эксперимента.

Рассмотрим теперь результаты, полученные для системы Fe/Si(100). Они также во многом неоднозначны и противоречивы. В частности, это относится к проблеме химического

взаимодействия атомов железа и кремниевой подложки на самом раннем этапе нанесения на нее пленки железа при комнатной температуре. Так, согласно работам [24, 25] такое взаимодействие отсутствует, и силициды железа не возникают, а наблюдается только послойный рост пленки Fe. В то же время, в более поздней работе [3] утверждается, что напыление первых же доз железа сопровождается химическим взаимодействием атомов металла с кремниевой подложкой с образованием силицида Fe_3Si , богатого железом. Пленка металла при этом возникает лишь после нанесения пяти монослоев Fe. Вместе с тем, в соответствии с результатами работы [26], при напылении первых же доз железа наблюдается рост пленки металла с растворенными в ней атомами кремния, а силицид Fe_3Si образуется только после нанесения четырех монослоев железа. Его рост происходит и при последующем нанесении металла до 10 МС. При больших дозах Fe возникает пленка чистого металла. Экспериментальные данные, подтверждающие эти выводы, представлены на Рис. 1.5. Из него видно, что типичный для Fe_3Si (см. Рис. 1.1) спектр с плоской вершиной, действительно, обнаруживается лишь после нанесения 4 МС Fe. Он наблюдается и при последующем росте покрытия до 10 МС металла.

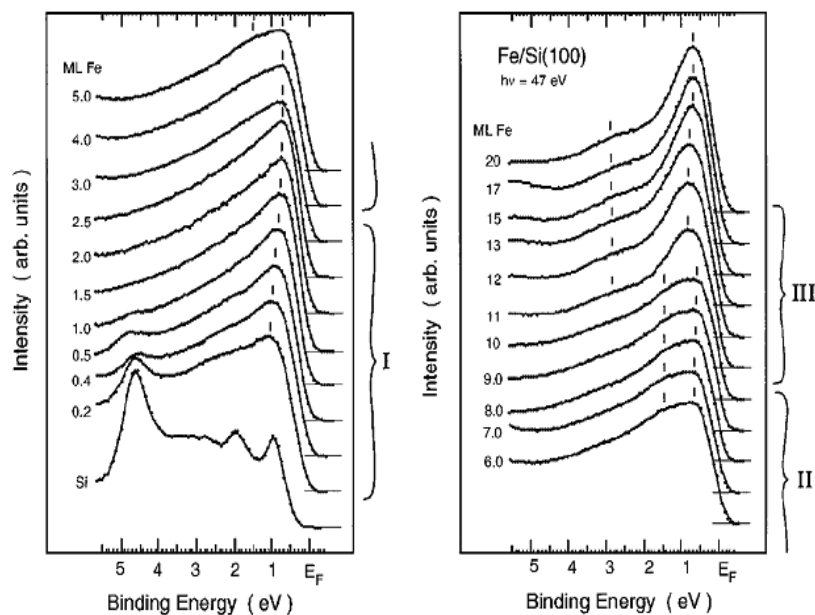


Рис. 1.5. Спектры фотовозбужденных валентных электронов, измеренные при нанесении возрастающих доз железа на $Si(100)2 \times 1$ [26].

Еще один сценарий протекания атомных процессов в системе Fe/Si(100) предложен в работе [27]. В соответствии с ним нанесение первых монослоев железа сопровождается лишь перемешиванием атомов Fe и Si. О перемешивании атомов адсорбата и подложки в данной системе с образованием пленки со средним составом FeSi утверждают также авторы работы [28]. И, наконец, следует отметить, что все изложенные выше результаты противоречат данным

работы [29]. Ее авторы считают, что на самом раннем этапе нанесения металла (1,5 МС Fe) образуется силицид Fe_5Si_3 . Подчеркнем, что кроме данной работы об этом силициде вообще нет упоминаний в литературе, касающейся проблемы твердофазной эпитаксии силицидов железа.

Рассмотрим теперь результаты, полученные для системы Fe/Si(100)2×1 в процессе отжига кристалла с нанесенными на его поверхность пленками железа. Основная часть имеющихся по этому вопросу данных получена методами фотоэлектронной спектроскопии и оже-спектроскопии. Главный акцент сделан на исследовании зависимостей интенсивности сигналов железа и кремния от температуры отжига образца.

Типичная зависимость интенсивности сигнала высокоэнергетичного оже-пика Fe от температуры отжига образца, на поверхность которого было нанесено 30 МС Fe, показана на Рис. 1.6 [30]. Она является падающей кривой с четко выраженными тремя плато, в пределах которых элементный состав исследуемой приповерхностной области практически остается постоянным и, следовательно, на этих участках наблюдаются силициды определенного состава. В рассматриваемом случае они соответствуют трем стабильным силицидам железа - Fe_3Si , ϵ -FeSi и β -FeSi₂, формирующимся при повышении температуры образца и трансформирующимся друг в друга с ее ростом.

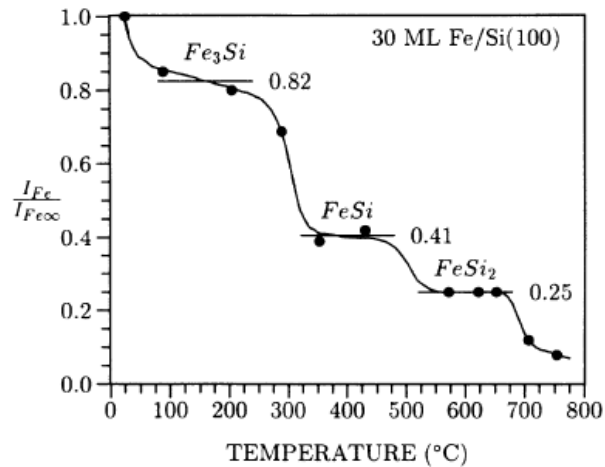


Рис. 1.6. Зависимость интенсивности линии Fe 3р от температуры отжига, нормированная на исходное значение фототока для чистого железа [3].

Результаты, полученные для более тонких пленок железа, приведены на Рис. 1.7. На нем показаны зависимости отношения интенсивностей линий Fe 3р и Si 2р от температуры отжига кристаллов, на поверхность которых были нанесены пленки Fe толщиной 21.1 МС, 6.7 МС и 3.4 МС [31]. Из приведенных данных следует, что для самой толстой пленки Fe на зависимости имеются только два пологих участка, которые соответствуют образованию силицидов ϵ -FeSi и β -FeSi₂. Что касается богатого железом силицида Fe_3Si , то он в этом случае не обнаружен. Его формирование, по-видимому, происходит на глубинах, превосходящих толщину

анализируемого в нашем случае приповерхностного слоя. Аналогичные рассмотренным результатам были получены и в работах [3, 32] при нанесении на поверхность монокристаллического кремния пленок железа толщиной 10 – 20 МС. Их иллюстрирует Рис. 1.10 [3]. Наблюдаемое сходство общего хода показанных на рисунках 1.7 и 1.8 кривых свидетельствует об общности протекающих в этих двух случаях атомных процессов, состоящих в формировании и трансформации друг в друга различных силицидов Fe.

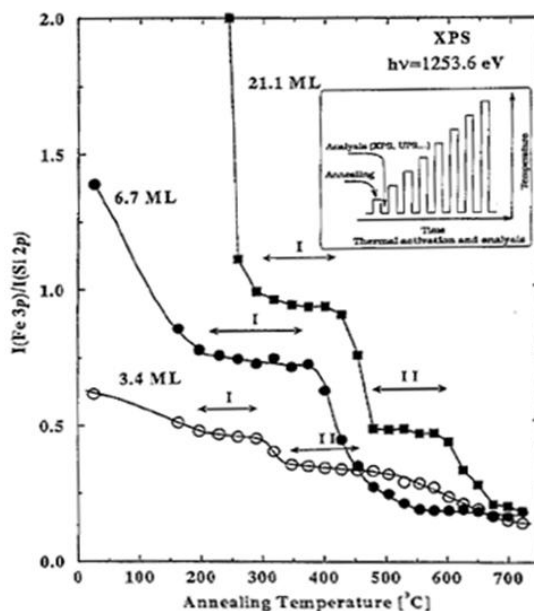


Рис. 1.7. Зависимости отношения интенсивностей Fe 3p и Si 2p линий от температуры отжига для различных доз напыленного железа, полученные в работе [31]. Стрелками показаны области существования силицидов (полки).

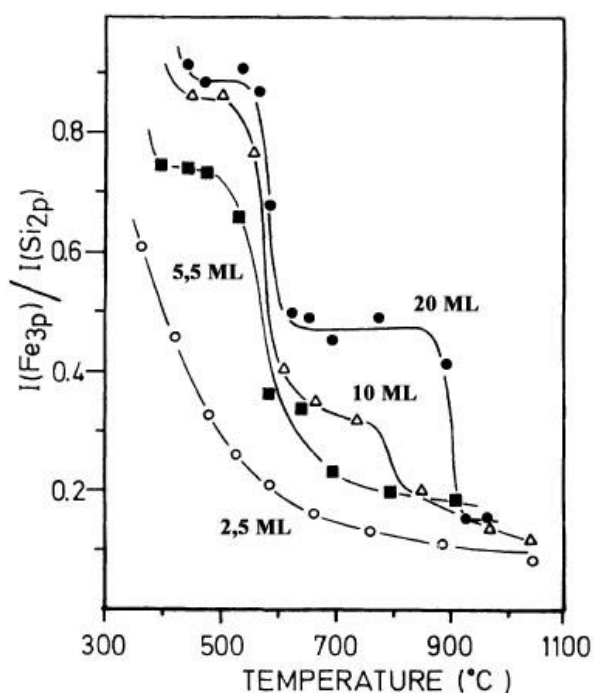


Рис. 1.8. Зависимости отношения интенсивностей Fe 3p и Si 2p линий от температуры отжига для различных доз напыленного железа, полученные в работе [3]. Стрелками показаны области существования силицидов (полки).

Обратимся теперь к магнитным свойствам сверхтонких слоев железа и силицидов железа на кремнии. Они исследовались лишь в нескольких работах [26, 33-38]. Авторы первой из них исследовали магнитные свойства формирующегося интерфейса Fe/Si(100)2x1, анализируя спиновую поляризацию фотоэлектронов. Ферромагнитное упорядочение интерфейса было обнаружено после нанесения 4 МС Fe. Это покрытие соответствовало началу формирования силицида Fe₃Si. При этом величина остаточной намагниченности пленки оказалась заметно ниже значения, полученного для пленки железа толщиной 20 МС. Ферромагнитное упорядочение интерфейса Fe/Si(111)7x7 исследовалось в работе [33], в которой было показано, что при низкой температуре подложки (100 К) оно наступает при меньшей толщине нанесенной пленки железа (3,6 МС), чем в случае ее нанесения при комнатной температуре (5,5 МС). Кроме того, было также установлено, что при низкой температуре возникает ферромагнитное упорядочение перпендикулярно поверхности, а при комнатной температуре в плоскости поверхности. Наконец, в серии работ [34-38] изучались магнитные свойства эпитаксиальных пленок Fe(001), выращенных на поверхности Si(100)2x1 с использованием барьерных слоев, которыми являлись эпитаксиальные пленки CoSi₂ и FeSi₂ толщиной до 1 нм. Толщины исследованных пленок железа варьировались в диапазоне до 20 нм. Из полученных данных следует, что, несмотря на наличие на поверхности барьерных слоев, нанесение первых двух монослоев Fe при комнатной температуре сопровождается появлением на поверхности образцов слоя Fe₃Si, а эпитаксиальные пленки железа начинают расти лишь при дальнейшем нанесении металла. Ферромагнитное упорядочение сформированных пленок Fe(001) в плоскости поверхности образца было обнаружено после нанесения четырех монослоев железа. Что же касается термической стабильности сформированных структур и влияния температуры отжига на их магнитные свойства, то такие данные, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Таким образом, магнитные свойства образующихся интерфейсных силицидов железа к настоящему времени не изучены.

§1.2. Силициды кобальта

В ранних работах, посвященных исследованию системы кобальт/кремний, основное внимание исследователей было сосредоточено на проблеме формирования дисилицида кобальта на грани Si(111)7x7. Это было обусловлено тем, что данная поверхность оказалась оптимальной для выращивания на кремнии эпитаксиальных пленок CoSi₂ с атомно-резкой межфазовой границей с подложкой [39-41]. При этом было установлено, что в процессе отжига достаточно толстых пленок Co, сформированных на поверхности Si(111)7x7, наблюдается последовательное образование трех стабильных фаз силицидов кобальта - Co₂Si, CoSi и CoSi₂. Так, в случае пленки кобальта толщиной 33 монослоя эти фазы синтезировались при

температурах 400°C, 500°C и 600°C [42]. При меньших толщинах пленок силицидные фазы синтезировались при более низких температурах [43], а для пленок толщиной менее 8 монослоев вообще формировался только дисилицид кобальта [44]. Изучению особенностей синтеза этого соединения посвящено наибольшее число исследований. При их проведении использовались различные эмиссионные методы, однако наиболее часто применялся метод фотоэлектронной спектроскопии. Важным его достоинством является возможность идентификации различных силицидных фаз на основе анализа энергий связи основных Si 2p электронов. Так, в работах [45, 46] было показано, что для твердого раствора кремния в кобальте эта линия имеет отрицательный энергетический сдвиг относительно линии объемного кремния. В то же время для дисилицида кобальта со структурой типа CaF₂ этот сдвиг является положительным.

В ранних работах много внимания уделялось элементному составу поверхности пленок CoSi₂, сформированных на грани Si(111). Оказалось, что он зависит от температуры синтеза. При температурах 400 – 500°C на поверхности образца образуется триада слоев Si-Co-Si, и такие пленки дисилицида кобальта, обогащенные кобальтом, стали обозначать CoSi₂-C [45, 46]. При температурах синтеза выше 600°C на поверхности пленок наблюдалась сегрегация двух монослоев Si, обычно обозначаемая как CoSi₂-S [47-50].

Исследовалась и кристаллическая структура пленок. Так, например, было показано, что эпитаксиальные пленки CoSi₂(111) могут иметь две преимущественные ориентации относительно кремниевой подложки. Ориентацию, совпадающую с ориентацией грани кремния, на которой сформирована пленка, принято называть ориентацией типа А, а противоположную ей - ориентацией типа В. С точки зрения термодинамической устойчивости более предпочтительной является ориентация В-типа [51]. Однако ориентация зародышей CoSi₂(111) определяется их локализацией в элементарной ячейке реконструированной поверхности кремния [52]. Если зародыш возникает на дефектной половине ячейки, то он имеет ориентацию типа В. Если же зародыш формируется на недефектной половине, то он приобретает ориентацию А-типа. При напылении кобальта на поверхность кремния при комнатной температуре вероятность диффузии по ней атомов Со достаточно мала, и в этом случае обе ориентации пленок возникают примерно с одинаковой частотой. Формирующиеся при этом пленки силицидов состоят из зерен с А и В ориентациями. Если же силицид CoSi₂ синтезируется на нагретой подложке, то наблюдается преимущественный рост кристаллов, обладающих ориентацией В-типа [53].

Важную роль при формировании системы Co/Si(111)7×7, как показали исследования, играет взаимодействие атомов Со с поверхностью монокристалла кремния на самых ранних этапах напыления металла. Обычно считают, что нанесение первых доз кобальта на

поверхность кристалла кремния приводит к возникновению кластеров CoSi_2 -подобного соединения, и они мешают последующему протеканию реакции Co с кремниевой подложкой [54]. В результате рост фазы CoSi_2 становится более медленным, и на поверхности образца начинает формироваться твердый раствор кремния в кобальте. Однако после нанесения нескольких монослоев Co на поверхности обнаруживается рост пленки металла. Описанный процесс схематически иллюстрирует Рис.1.9.

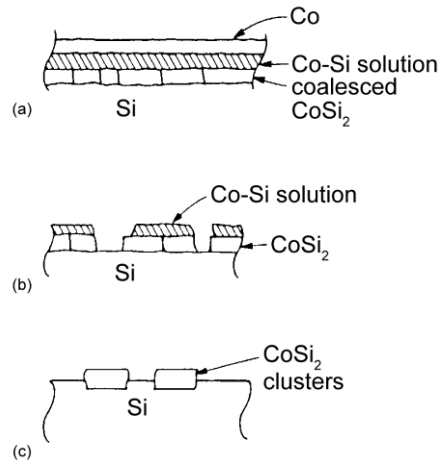


Рис. 1.9. Схематическое изображение процесса роста пленки CoSi_2 на поверхности кремния при нанесении атомов кобальта [55].

Процессы формирования тонких пленок дисицида кобальта на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$ изучены в меньшей степени, и имеющиеся результаты более противоречивы. В частности, обнаружено, что на данной грани кремния главным образом формируются кристаллиты дисицида кобальта $\text{CoSi}_2(221)$, ориентированные параллельно подложке. Кроме того, на ней наблюдается рост доменов $\text{CoSi}_2(100)$ [55-58]. Установлено также, что большую роль для данной системы может играть исходное состояние грани кремния, на которую наносится кобальт, и рост пленки оказывается существенно зависящим от предварительной обработки подложки. Так, согласно [59], при выращивании пленки Co на поверхности $\text{Si}(100)$, подвергнутой в одном случае химической обработке с последующим отжигом в вакуумной камере, а в другом - ионному травлению с прогревом, измеренные зависимости интенсивности оже-пика кремния от дозы кобальта, заметно различаются между собой. Они приведены на Рис. 1.10. Как видно из рисунка, в первом случае указанная зависимость состоит из четырех участков, характеризуемых разной скоростью уменьшения оже-сигнала, тогда как во втором случае оже-сигнал падает, во-первых, заметно медленнее и, во-вторых, более равномерно, что свидетельствует о существенных различиях в характере формирования межфазовой границы, обусловленных разным исходным состоянием подложки.

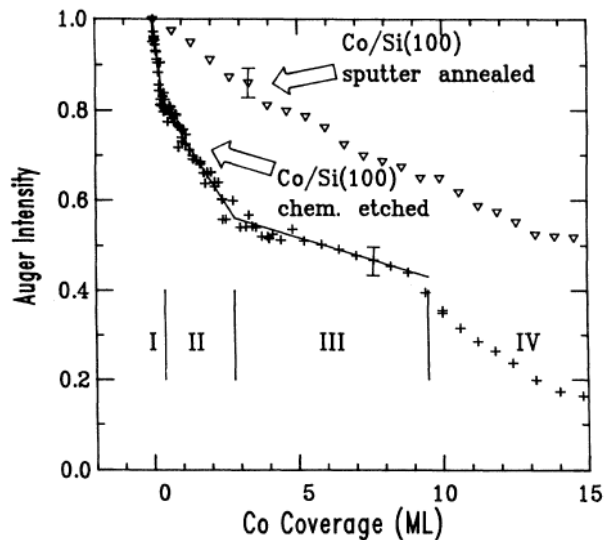


Рис. 1.10. Зависимости тока оже-электронов Si от толщины пленки Co [59].

Серьезные разногласия имеются и в ответе на вопрос о химическом взаимодействии адатомов Co с поверхностью Si(100) 2×1 при комнатной температуре. Так, в нескольких работах было показано, что атомы кобальта на поверхности Si(100) 2×1 сразу же вступают в химическую реакцию с подложкой, формируя CoSi₂. По данным работы [45] этот процесс протекает лишь при нанесении первого монослоя. При последующем увеличении покрытия происходит рост пленки кобальта с растворенными в ней атомами Si. Вместе с тем согласно результатам работы [60] наносимые атомы Co начинают активно взаимодействовать с кремниевой подложкой, образуя CoSi₂, только после нанесения двух-трех монослоев кобальта.

В то же время в работе [61] было показано, что при напылении двух первых монослоев Co на поверхность Si(100) 2×1 адатомы металла последовательно адсорбируются на трех различных адсорбционных местах, характеризующихся высокой координацией. При этом дисилицид кобальта не образуется. Наконец, согласно теоретической работе [62] атомы кобальта на данной поверхности также локализуются на местах с высокой координацией. Однако приводимые в ней значения энергий связи адатомов Co с кремниевой подложкой противоречат последовательности заполнения мест адсорбции в соответствии с [61]. Подводя итоги изложенному, можно сказать, что к настоящему времени нет четкой картины взаимодействия атомов кобальта с поверхностью монокристаллического кремния.

Следует также отметить, что различные силициды кобальта можно идентифицировать на основе анализа энергий связи основных Si 2p электронов. Так, для твердого раствора кремния в кобальте эта линия имеет отрицательный энергетический сдвиг относительно линии объемного кремния [45, 46]. В то же время для CoSi₂ со структурой типа CaF₂ этот сдвиг является положительным.

В последние годы вследствие интенсивного развития спинтроники повысился интерес к проблеме формирования сверхтонких магнитных слоев кобальта на поверхности кремния. К моменту начала настоящей работы в литературе имелось 4 публикации на эту тему [63-66]. В работах [63, 64], выполненных с помощью магнито-оптического эффекта Керра, была измерена размерная зависимость намагниченности сверхтонких пленок Co на чистой поверхности Si(111)7×7 и покрытой тонким буферным слоем CoSi₂. В области покрытий, меньших 2.8 монослоя Co, авторы обнаружили существование «мертвого» магнитного слоя, который они объяснили формированием сплава Co-Si. В работе [64] было также показано, что толщина немагнитного слоя уменьшается с понижением температуры, при которой проводится рост пленки. При 300 К толщина немагнитного слоя составляет 2,1 МС, однако при 120 К она становится уже равной 1,4 МС. Кроме того, в рассматриваемой работе была выявлена зависимость ориентации оси легкого намагничивания пленки от температуры подложки в процессе роста. При температуре 120 К эта ось была ориентирована перпендикулярно подложке, тогда как при комнатной – параллельно ей.

В работах [65, 66] было показано, что на магнитные свойства пленок зависят от морфологии поверхности подложки. Кроме того, в них была предложена другая интерпретация «мертвого» магнитного слоя, который, по мнению авторов, представляет собой дисилицид кобальта. Следует, однако, отметить, что химический и фазовый состав формирующихся пленок кобальта в данных работах не исследовался. Поэтому проблема влияния этих факторов на магнитные свойства пленок остается неизученной.

§1.3. Силициды марганца

Силициды марганца, обладающие разнообразными свойствами, представляют значительный научный и практический интерес. Работы по синтезу тонких пленок силицидов марганца на поверхности кремния начались более 30 лет назад и активно ведутся в настоящее время [67-72]. Новый импульс исследованиям системы Mn/Si дали необычные магнитные свойства соединений марганца. Взаимодействие атомов марганца с поверхностью монокристаллического кремния носит довольно сложный характер, и данные разных авторов не во всем согласуются между собой. Так, в соответствии с результатами работ [73-76], атомы Mn, нанесенные на поверхность Si(111) при комнатной температуре, не вступают в химические реакции с атомами подложки. В пользу этого, в частности, свидетельствует обнаруженное в ряде работ сохранение реконструкции поверхности кремния при нанесении на нее атомов Mn. В то же время по данным работ [77-79] химическое взаимодействие атомов Mn с кремниевой подложкой обнаруживается даже при комнатной температуре. Существенную роль при этом играет толщина нанесенного слоя Mn. Так, после напыления трех монослоев марганца на

кремниевую подложку, находящуюся при комнатной температуре, в работе [80] наблюдалось формирование псевдоморфной структуры, состоящей как из атомов Mn, так и Si. В случае же нанесения 30 монослоев начало перемешивания атомов Mn с атомами подложки, демонстрирующее протекание химической реакции, было обнаружено только при нагревании образца до 100°C. По мнению авторов работы [81] критическим параметром является скорость нанесения Mn, которая влияет на кинетическую энергию наносимых атомов. При низких скоростях напыления (1,3 МС/мин) часть наносимых на поверхность Si(111)7x7 атомов Mn вступает в химическое взаимодействие с подложкой, и формируется силицид марганца. При скорости же нанесения 2,4 МС/мин возрастает диффузионная длина атомов Mn на поверхности Si(111), и успевает сформироваться покрытие из кластеров Mn, которое экранирует кремниевую подложку от взаимодействия с адсорбируемыми атомами Mn. Согласно данным других работ [73, 75, 82] химическое взаимодействие Mn с Si начинается только при температуре ~ 260°C. В соответствии же с [76] это происходит при еще более высокой температуре, превосходящей 400°C. Таким образом, результаты, полученные для системы Mn/Si(111), являются неоднозначными и в ряде случаев даже противоречивыми.

Что касается взаимодействия атомов Mn с поверхностью Si(100)2x1, то в работе [83] при нанесении одного монослоя атомов Mn на эту поверхность при комнатной температуре было обнаружено формирование интерфейсного силицида со стехиометрией, близкой к MnSi. Установлено также, что при дальнейшем напылении металла на поверхности образца формируются кластеры, состоящие либо из Mn, либо из богатой марганцем силицидной фазы. Результаты работы [83] однако плохо согласуются с данными, полученными в [84], согласно которым химическое взаимодействие адсорбированных атомов Mn с поверхностью Si(100)2x1 было обнаружено только при температурах, превышающих 450°C.

Обратимся теперь к экспериментальным данным по синтезу пленок силицидов марганца на поверхности монокристаллического кремния. Основное внимание исследователей привлекала проблема формирования на кремнии эпитаксиальных пленок моносилицида марганца. В большей части этих работ пленки MnSi синтезировались методом твердофазной эпитаксии, при котором пленки Mn на поверхность монокристаллического кремния наносятся при комнатной температуре, а затем подвергаются отжигу. Температура отжига образцов с напыленными пленками в этих работах варьировалась в диапазоне 250-800°C.

Грани Si(111)7x7 и MnSi(111) характеризуются наименьшими различиями их постоянных решеток. При кристаллизации моносилицида кремния в стабильной В20 структуре эти различия составляют около 3 %, что позволяет в принципе реализовать рост таких эпитаксиальных пленок этого силицида на данной грани. Однако, типичным для рассматриваемой системы, в особенности на начальной стадии процесса, является рост островковых пленок, состоящих из

3D островов MnSi с реконструированной поверхностью $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ [74, 78-79, 81, 84-88]. В ряде работ исследовалась морфология поверхности таких островков силицида марганца, и определялись их размеры. Так, в [79] было показано, что в субмонослойном диапазоне покрытий Mn (0,3-0,5 МС) после отжига образца до 450°C размеры островков составляют около 10 nm. При толщине напыленной пленки Mn, равной 2 МС, согласно [72] они достигают 50 nm, а их высота равна примерно 1.5 nm. В соответствии с [69] при дозах Mn, больших 4 МС, и температурах отжига 325-450°C, размеры островков равны ~ 35 nm. Таким образом, для системы Mn/Si(111)7x7 в процессе твердофазного синтеза характерно формирование островков с размерами в десятки нанометров.

Детально процесс формирования силицидов марганца на грани Si(111)7x7 исследовался в работах [76, 82]. Взаимодействие атомов Mn с атомами кремниевой подложки в процессе отжига образца согласно данным этих работ начинается только при температуре 400°C и проявляется в возникновении трехмерных островков силицидов, богатых марганцем, и плоских двумерных островков моносилицида марганца. Оба типа островков сосуществуют на поверхности кристалла до 500°C. При более высоких температурах отжига все трехмерные островки трансформируются в двумерные. И, наконец, при температурах отжига, больших 600°C, они перестраиваются в 3D островки полупроводникового силицида марганца, богатого кремнием – MnSi_{1,7}.

Интересной особенностью роста пленок MnSi на Si(111)7x7 при увеличении количества наносимого на поверхность кристалла марганца является трансформация островкового механизма роста в послойный [78, 89-90]. Следует отметить, что около полутора десятка лет не удавалось реализовать синтез сплошных пленок MnSi с атомно-плоской поверхностью на Si(111)7x7 [84, 91-92]. В результате проведенных исследований было показано, что существенным моментом для формирования таких пленок является их отжиг в узком диапазоне температур. Так, в [93] их удалось синтезировать при покрытиях Mn, больших двух монослоев, при отжиге образца в интервале температур 250-300°C, а в [94] при напылении трех монослоев и отжиге при 250°C.

При формировании более толстых пленок MnSi(111) со структурой типа B20 методом твердофазной эпитаксии, в частности, при нанесении 30 МС Mn на Si(111)7x7, как было показано в [80], необходим отжиг образца при температуре 400°C, хотя начало реакции наблюдалось уже при 100°C. О синтезе пленки MnSi(111) сообщается также в работе [95].

Обратимся теперь к формированию пленок MnSi на поверхности Si(100)2x1. Характерной особенностью синтеза данного соединения и в этом случае является образование островковых пленок [83, 84, 91], препятствующее образованию сплошных пленок MnSi. Причиной этого являются большие различия постоянных решеток Si(100) и MnSi(100). Следует отметить, что

при синтезе MnSi на Si(100) с большой вероятностью реализуется рост пленки данного моносилцида в метастабильной фазе B2. В этом случае несоответствие в постоянных решеток гораздо меньше и составляет всего около двух процентов [96]. В частности, авторами работы [96] была выращена такая метастабильная ультратонкая пленка MnSi на Si(100) в диапазоне толщин 0,35 – 4 нм. Подробно теоретически возможность выращивания пленок MnSi на грани Si(100) рассмотрена в работах [97-98].

Много внимания при изучении MnSi уделялось также анализу энергий связи остовных электронов этого соединения, в частности, уровням Si 2p, Mn 3p и Mn 3s. Показано, что для MnSi энергии связи остовных электронов Si и Mn меньше, чем для чистых кремния и марганца. Согласно [85] энергия связи Si 2p электронов в MnSi на 0,27 эВ меньше, чем в кремнии.

Большой интерес в последние годы вызывает тетрагональный силицид марганца MnSi_{1.7}. Стандартным способом получения пленок этого соединения на поверхности кремния является отжиг пленок MnSi, сформированных на кремнии, при температуре выше 600°C. Впервые такая возможность была продемонстрирована в работе [67]. В ней также были измерены постоянные кристаллической решетки этого соединения: $a = 5,531 \text{ \AA}$ и $c = 65,311 \text{ \AA}$.

Трансформация MnSi в MnSi_{1.7} может происходить и при более низких температурах, но при увеличении продолжительности отжига. Так, авторы [95] сформировали силицид MnSi_{1.7} путем отжига MnSi при температуре 400°C. Однако, продолжительность отжига в этом случае составляла 16 часов. В работе [99] сообщается о синтезе смеси силицидов MnSi_{1.7} и Mn₄Si₇ на подложке Si(100) методом магнетронного распыления с последующим отжигом образцов в атмосфере азота при температурах 700°C, 800°C и 900°C в течение пяти минут. Рост температуры отжига сопровождался увеличением количества синтезированного Mn₄Si₇. Толщины сформированных пленок составляли при этом около 2,8 мкм, а неровности поверхности 5-10 нм.

Много внимания также уделялось проблеме формирования нанопроволок MnSi_{1.7} [73, 100, 101]. Показано, что нанопроволоки с упорядоченной структурой можно выращивать на различных гранях монокристаллического кремния в режиме реактивной эпитаксии при температурах 500 - 550°C. При этом проволоки преимущественно ориентированы вдоль направлений $\langle 101 \rangle$.

§1.4. Синтез сплавов Гейслера

Сплавы Гейслера – это ферромагнитные тройные интерметаллические соединения, состоящие из X и Y элементов, являющихся переходными металлами, и Z элементов, принадлежащих III-V группам периодической системы. Известны два разных семейства этих

сплавов - полные сплавы Гейслера со стехиометрическим составом X_2YZ (Рис. 1.11) и неполные с составом XYZ .

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.40	Au 1.90	Hg 1.80	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Рис. 1.11. Периодическая таблица элементов. Сплавы Гейслера могут быть образованы путем комбинации различных элементов в соответствии с цветовой гаммой.

Соединения Гейслера X_2YZ первого семейства кристаллизуются в кубической пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (пространственная группа №225) со структурой типа Cu_2MnAl (L21) [102, 103]. Атомы X в этих соединениях занимают положение $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), а атомы Y и Z расположены на местах $4a$ ($0, 0, 0$) и $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$), соответственно. Такую структуру можно рассматривать как состоящую из четырех взаимопроникающих ГЦК подрешеток, две из которых заняты атомами X. Данная структура также может быть описана как решетка сульфида цинка, созданная одним атомом X и одним атомом Z, в то время как второй атом X занимает оставшиеся тетраэдрические дырки, а атом Y находится в октаэдрической дырке. Обе структуры показаны на Рис. 1.12(a, b). В литературе сплавы Гейслера часто описываются также с помощью суперструктуры типа CsCl. Сочетание двух ГЦК решеток, состоящих из атомов X, приводит к формированию простой кубической решетки, центры которой занимают атомы Y и Z. Такой подход приводит к возможности интерпретации рассматриваемой кристаллической структуры с помощью суперструктуры типа CsCl. Сдвинутая ячейка сплава Гейслера, а также структура типа CsCl показаны на Рис. 1.12(c-d). Это описание дает интуитивное понимание для следующего правила: сочетание двух бинарных сплавов, кристаллизующихся со структурой типа CsCl, приводит к образованию соединений Гейслера [104].

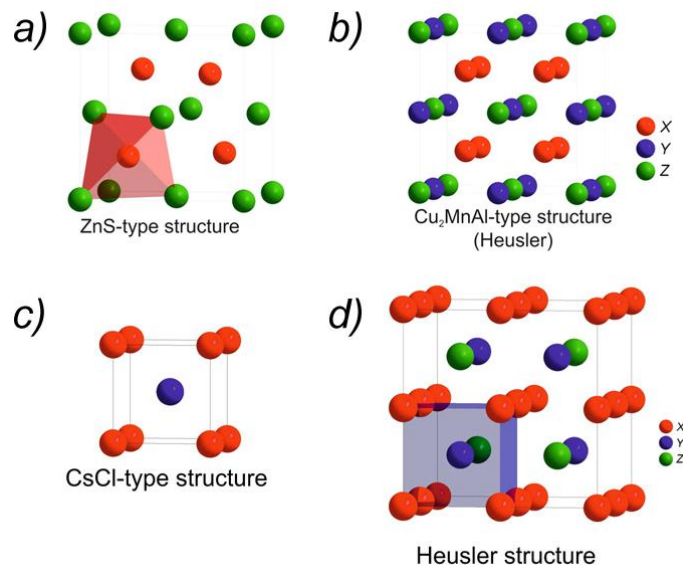


Рис. 1.12. Структура сульфида цинка (a) и ее связь со структурой сплава Гейслера (b). Структура хлорида цезия (c) и структура сплава Гейслера, сдвинутая на $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ по сравнению со стандартной ячейкой для показа суперструктуры CsCl(d)

Неполные сплавы Гейслера XYZ кристаллизуются в нецентросимметричной кубической структуре $F43m$, $C1_b$ (пространственная группа №216), которая является упорядоченным вариантом CaF_2 структуры и может быть получена из тетрагональной структуры ZnS-типа путем заполнения октаэдрических мест решетки. Особенности этой структуры неполного сплава Гейслера могут быть получены рассмотрением взаимопроникновения трех ГЦК решеток, каждую из которых занимают атомы X, Y и Z, находящиеся на местах 4a (0, 0, 0) и 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) и 4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), соответственно.

Интерес к этим материалам обусловлен целым рядом их уникальных свойств. К ним относятся, в частности, гигантская деформация, сверхпластичность, магнитный эффект памяти формы и др., благодаря чему эти сплавы обещают стать важным классом новых функциональных материалов [105-107]. Ряд сплавов Гейслера обнаруживает полуметаллическое поведение [108-110]. Оно проявляется в том, что на уровне Ферми в них присутствуют электронные состояния только для одной ориентации спина, в то время как для противоположной ориентации возникает щель, что приводит к 100% поляризованной металлической проводимости. Такое поведение делает данные соединения идеальными кандидатами для решения проблемы инъекции спин-поляризованных электронов в полупроводники [108-112] и определяет их исключительную перспективность для использования в спинтронике.

Изучению электронной структуры и магнитных свойств сплавов Гейслера посвящено большое число теоретических работ, в особенности выполненных в последние годы. Расчеты

проводились из первых принципов в основном с использованием метода функционала электронной плотности с учетом спина (LSDA), а также в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA). Обзор этих работ приведен в [109]. Показано, что для объяснения полуметаллического поведения сплавов Гейслера необходимо учесть локальные электронные корреляции, что было реализовано по схеме LSDA + U. Выявлена сильная зависимость полуметаллического состояния сплавов Гейслера от качества кристаллической структуры. При этом показано, что роль точечных дефектов, создаваемых атомами разных элементов, не одинакова. Так, например, если дефекты в локализации атомов Co разрушают полуметаллическое состояние сплава Co_2MnSi , то дефекты, связанные с атомами Mn, влияют на него слабо. В имеющихся работах для многих сплавов вычислены температуры Кюри (T_C) и магнитные моменты атомов, которые оказались в хорошем согласии с результатами экспериментов.

По сравнению с другими полуметаллами сплавы Гейслера обладают очень высокими значениями T_C , что необходимо для создания новых магнито-электронных устройств, способных работать при комнатной температуре. Особый интерес в этом плане представляют сплавы Гейслера на основе кобальта (Co_2YZ). Именно они обладают наиболее высокими значениями T_C и магнитных моментов атомов. В частности, сплав Co_2MnAl имеет температуру Кюри, равную 697 К, соединение Co_2MnSi - 985 К, а сплав Co_2FeSi демонстрирует рекордное значение T_C , равное 1100 К [113, 114]. Магнитные моменты атомов этих соединений (в расчете на химическую формулу) равны соответственно 4.1, 4.9 и 6.0 магнетонов Бора [114].

В значительно меньшей степени по сравнению с объемными свойствами исследованы поверхность сплавов Гейслера, тонкие пленки этих соединений, а также границы раздела их с полупроводниками. Поверхность может утрачивать полуметаллическое состояние, свойственное объему материала. Такой вывод, в частности, сделан для поверхности $\text{Co}_2\text{FeSi}(100)$ на основании расчетов, проведенных в работе [115]. Исчезновение полуметаллического состояния может происходить и в интерфейсных слоях между сплавом Гейслера и полупроводником. Это было продемонстрировано в теоретических работах для межфазовых границ между сплавами NiMnSb и Co_2MnSi и полупроводниками $\text{InP}(001)$ и $\text{GaAs}(001)$ [116], а также для гетероструктуры $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(001)$ [115].

Процессы рассеяния поляризованных электронов на таких интерфейсах при инжекции из ферромагнетика в полупроводник приводят к значительному уменьшению степени поляризации электронов и резко ухудшают характеристики приборов. Поскольку формирование интерфейсов происходит на самых ранних стадиях нанесения пленок, необходимо детально исследовать эти процессы с целью минимизации реакций, протекающих на границе раздела. Крайне важно также изучить механизм роста пленок и проследить эволюцию изменения их

кристаллической структуры, электронного строения и магнитных свойств с увеличением толщины пленки сплава. Однако таких исследований до сих пор фактически не проводилось. Существует лишь одна работа на эту тему, в которой исследовалась система $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{GaAs}(001)$ [117]. Показано, что ферромагнитное упорядочение пленки имеет пороговый характер и обнаруживается при толщинах пленок, превышающих 1,1 нм. Зависящей от толщины пленки оказалась и спиновая поляризация электронов на уровне Ферми, составившая 8% при толщине 1,7 нм и 10% для слоя толщиной 4,5 нм. В большинстве же работ изучались лишь достаточно толстые пленки, толщиной более 10 нм.

Значительная часть этих исследований посвящена пленкам Co_2FeSi . Синтез данного соединения проводился с помощью магнетронного напыления [110, 118, 119], молекулярно-пучковой эпитаксии [120, 121] и лазерного осаждения [122]. В качестве подложек использовались поверхности диэлектриков $\text{Mg}(001)$ [110, 118, 119, 123], $\text{Al}_2\text{O}_3(1120)$ [118, 122] и SiO_2 [110], а также полупроводников, главным образом $\text{GaAs}(001)$ [112, 117, 120, 122, 124]. Выбор данной подложки был обусловлен тем, что постоянная решетки GaAs наиболее близка к таковой для Co_2FeSi , и это обеспечивает благоприятные условия для роста эпитаксиальных пленок данного сплава Гейслера. Показано, что качество формируемых пленок в сильной степени зависит от температуры подложки. При ее увеличении улучшается дальний порядок в пленках, но вместе с тем более интенсивно протекают и межфазовые реакции. При низких температурах роста наряду с фазой, характеризующейся структурой L21, возникают и аморфные фазы соединения [123, 124]. Оптимальные же значения температуры лежат в диапазоне 200-300°C. При использовании этого режима были выращены достаточно совершенные эпитаксиальные пленки Co_2FeSi . Хотя магнитные моменты атомов этого соединения в пленке оказались ниже, чем для объемных образцов, степень спиновой поляризации электронов достигала 50%.

Что же касается формирования пленок сплавов Гейслера на поверхности кремния, то этой проблеме до сих пор уделялось очень мало внимания. В работе [112] пленки сплава Co_2MnSi , а также других соединений, содержащих атомы Mn, удалось вырастить на подложках $\text{Si}(100)$ и $\text{Si}(111)$. Однако толщины пленок составляли 30-100 нм, и процессы формирования интерфейса, а также начальные стадии роста пленок не исследовались. Следует также отметить, что в пользу возможности выращивания на поверхности кремния эпитаксиальных пленок другого сплава Гейслера - Co_2FeSi свидетельствуют результаты исследования процессов формирования силицидов железа на поверхности $\text{Si}(001)2 \times 1$ [125]. При повышенных температурах в этой системе образуется кристаллическая фаза Fe_3Si , постоянная решетки которой (3,65 Å) практически совпадает с аналогичной величиной для Co_2FeSi (3,64 Å).

Проблема формирования полуметаллического интерфейса между сплавом Гейслера и кремниевой подложкой исследовалась лишь в недавней теоретической работе [126]. В ней рассмотрена граница раздела неполного сплава Гейслера CoFeSi с поверхностью $\text{Si}(110)$. Это соединение, согласно расчетам, должно иметь постоянную кристаллической решетки, почти совпадающую с постоянной решетки кремния. Поэтому авторы приходят к заключению, что пленка CoFeSi может быть сформирована на поверхности $\text{Si}(110)$ за счет псевдоморфного роста.

Следует отметить, что анализ синтезированных материалов в большинстве работ проводился стандартными методами физики твердого тела после переноса сформированных образцов через атмосферу. Поэтому имеющаяся информация характеризует главным образом объемные свойства материалов, и до сих пор почти ничего не известно об особенностях строения и магнитных свойствах ультратонких слоев полуметаллических сплавов Гейслера.

§1.5. Выводы из обзора и постановка задач исследования

Из приведенного обзора литературных данных следует, что результаты исследования начальных стадий формирования силицидов 3d-металлов на поверхности кремния, полученные в разных работах, во многом противоречивы. Имеющиеся разногласия касаются как процессов нанесения пленок на поверхность кремния, так и процессов силицидообразования при их отжиге. Особенно много спорных вопросов связано с исследованием системы $\text{Co}/\text{Si}(100)$. Явно недостаточно изучены и магнитные свойства рассмотренных систем, которые представляют непосредственный интерес для развития спинтроники. Что касается синтеза пленок сплавов Гейслера, то к настоящему моменту в литературе нет сообщений об успешном формировании наноразмерных слоев перспективного сплава Co_2FeSi .

Отмеченные разногласия в значительной степени обусловлены тем, что исследуемые процессы разыгрываются в неравновесных системах, в которых большую роль играет кинетический фактор. Его проявления зависят от процедуры подготовки поверхности подложек, скорости нанесения металлов, режима отжига образцов и других трудноконтролируемых факторов. Поэтому для создания целостной картины явления необходимо провести комплексное исследование процессов формирования силицидов в системах 3d-металл/кремний, выполненное одними и теми же методами в строго идентичных условиях эксперимента для всех основных реконструированных поверхностей кремния – $\text{Si}(100)2 \times 1$, $\text{Si}(111)7 \times 7$ и $\text{Si}(110)16 \times 2$. При этом необходимо одновременное получение информации об элементном (фазовом) составе формирующегося покрытия, его структуре, электронном строении и магнитных свойствах. Проведение таких экспериментов и было первоочередной целью настоящей работы. Второй задачей исследования, имеющей не только

фундаментально научную, но и практическую значимость, было исследование процесса формирования ультратонких слоев полуметаллических сплавов Гейслера. Для реализации поставленных задач были использованы метод дифракции медленных электронов и наиболее информативный в настоящее время метод фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с применением синхротронного излучения.

Глава 2. Техника эксперимента

§2.1. Фотоэлектронная спектроскопия остовных уровней

Главным методом исследования, применявшимся в настоящей работе, была фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения. В этом методе исследуемый образец подвергается воздействию монохроматизированного синхротронного излучения (энергия квантов которого обычно варьируется в диапазоне от нескольких десятков эВ до нескольких кэВ) и регистрируется с высоким разрешением энергетический спектр фотовозбужденных электронов. Выделяют два варианта ФЭС. В первом из них анализируются спектры фотоэлектронов, эмитируемых при возбуждении внутренних оболочек атома (остовных уровней). Во втором методе регистрируются фотоэлектроны, эмитируемые при возбуждении валентной зоны. Спектр фотовозбужденных валентных электронов является непрерывным, и при использовании ультрафиолетового излучения показывает зависимость плотности состояний этих электронов от энергии, т.е. дает информацию об электронном строении материала.

В свою очередь остовные электроны имеют дискретный спектр, причем каждая его линия характеризует возбуждение фотоэлектронов с конкретных атомных уровней. Энергии связи (E_i) остовных электронов специфичны для каждого химического элемента, что позволяет установить, из каких элементов состоит приповерхностная область исследуемого образца. Кроме того, величина E_i зависит и от других параметров атома, в частности, его химического состояния, и поэтому измерение энергетического положения остовных уровней используется также для определения химических соединений. Регистрация химических сдвигов обычно не требует наличия у прибора очень высокой разрешающей способности и, как правило, выполняется с помощью коммерческих рентгено-электронных спектрометров.

Более тонкий эффект сдвига энергетических уровней наблюдается для атомов, расположенных в приповерхностной области образца толщиной в несколько монослоев [127]. Атомное окружение таких атомов отличается от окружения атома в объеме, что приводит к смещению остовных уровней на величины от долей эВ до $\sim 0,5$ эВ. Анализ таких энергетических сдвигов стал возможным благодаря появлению мощных источников синхротронного излучения. Они значительно расширили возможности метода спектроскопии остовных уровней, превратив его в эффективный метод исследования поверхности твердого тела [5, 127]. Данный метод весьма перспективен и для изучения формирования межфазовых границ, в частности, в системах Fe/Si и Co/Si.

Рассмотрим кратко физические основы метода. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая процесс фотоэмиссии остовного электрона, представлена в левой части Рис. 2.1. Энергия связи E_i остовного электрона в твердом теле отсчитывается относительно уровня

Ферми, а не относительно уровня вакуума как в свободном атоме. Поэтому кинетическая энергия электрона (E), возбужденного с i -го уровня фотоном с энергией $h\nu$, равна:

$$E = h\nu - E_i - e\phi, \quad (2.1)$$

где $e\phi$ – это работа выхода материала, а величина E рассчитывается относительно уровня вакуума.

Из этой формулы видно, что энергия связи E_i основного фотоэлектрона определяется только его кинетической энергией при заданной величине $h\nu$ и известном значении $e\phi$. В экспериментальных условиях, кроме того, возникает контактная разность потенциалов $U_{\text{крп}}$ между эмиттером и спектрометром, которая влияет на энергию возбужденных электронов, и изменяет ее значение на величину $eU_{\text{крп}}$. Данная величина определяется как разница между работой выхода материала образца и работой выхода материала спектрометра ($e\phi_{\text{сп}}$). Принимая во внимание данный фактор, из формулы (2.1) получается следующее выражение для расчета энергии связи основного фотоэлектрона:

$$E_i = h\nu - E_{\text{кин}} - e\phi_{\text{сп}}, \quad (2.2)$$

где $E_{\text{кин}}$ – измеряемое значение кинетической энергии фотоэлектрона (см. Рис. 2.1).

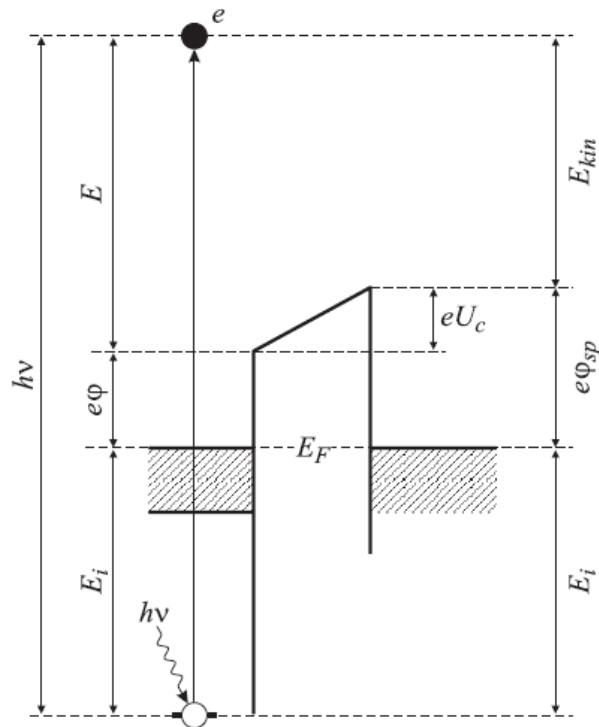


Рис. 2.1. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая процесс возбуждения основного электрона.

Таким образом, для того чтобы определить энергию связи фотоэлектрона нет необходимости знать работу выхода исследуемого образца. Требуется только рассчитать значение $\phi_{\text{сп}}$, которое находят при калибровке спектрометра с использованием эталонного образца. Легко видеть, что в случае металла энергия связи основного электрона может быть

также определена из сопоставления его кинетической энергии и кинетической энергии возбужденного с уровня Ферми металла валентного электрона.

В рамках представленной на Рис. 2.1 модели, предполагается, что электроны, выходя из образца, не испытывают неупругих потерь энергии. Это происходит, если фотоэлектроны возбуждаются в относительно тонком приповерхностном слое толщиной меньшей, чем средняя длина свободного пробега (λ) до момента неупругого рассеяния. Величина длины свободного пробега зависит от энергии электрона, а эта зависимость имеет сходный вид для всех материалов (Рис. 2.2) с минимумом в области энергий порядка нескольких десятков эВ [128].

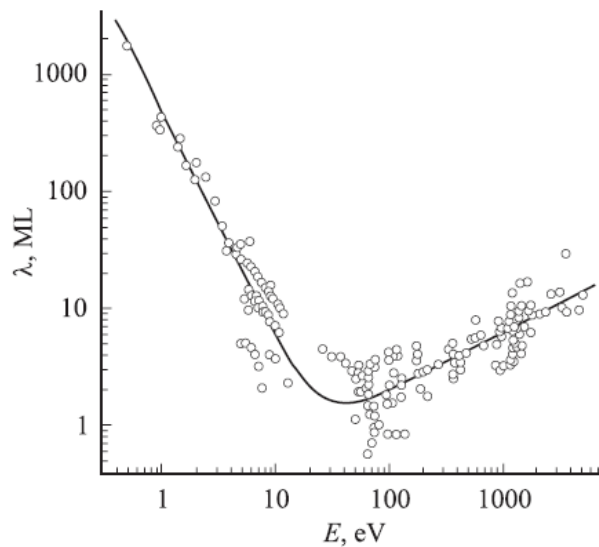


Рис. 2.2. Зависимость средней длины свободного пробега электрона от энергии.

Если глубина выхода фотоэлектрона без потерь энергии значительно превышает толщину приповерхностного слоя, то главный вклад в линию спектра вносят фотоэлектроны, эмитируемые атомами из объема, а спектр при этом называется объемно-чувствительным. Если же эти параметры имеют сопоставимые величины, то электроны, испускаемые атомами приповерхностной области, вносят значительный вклад в линию спектра, и такой спектр является поверхностно-чувствительным. Ясно, что для того, чтобы спектр был наиболее чувствительным к состоянию поверхности, энергии фотоэлектронов должны соответствовать минимуму зависимости $\lambda(E)$. Как правило, этого можно достигнуть выбором энергии фотонов. Объемно-чувствительный спектр принято измерять при энергиях, которые находятся на ниспадающей части зависимости $\lambda(E)$, где величина λ сильно понижается при увеличении энергии. В таком случае для того, чтобы перейти от объемно-чувствительного спектра к поверхностно-чувствительному, достаточно понизить энергию фотонов лишь на несколько десятков электрон-вольт. Чтобы дополнительно усилить вклад приповерхностной области в спектре, необходимо увеличить полярный угол вылета исследуемых фотоэлектронов. Чем

больше значение этого угла (отсчитываемое от нормали к поверхности), тем меньше глубина выхода электронов, и тем более значительный вклад в общий спектр дают поверхностные атомы.

Как уже было отмечено, для практической реализации метода требуется применение синхротронного источника излучения, который имеет высокую плотность потока фотонов, а также дает возможность изменять их энергию. Кроме того, требуется наличие электронного спектрометра, обладающего достаточно высоким энергетическим разрешением. При этом разрешающая способность данного энергоанализатора плюс степень монохроматизации синхронного излучения являются определяющим фактором суммарного разрешения такого прибора. Обычно эти показатели не должны иметь значение хуже, чем 0,1 эВ. В противном случае, возникает существенное уширение анализируемых линий спектра. Их изначальную ширину определяет время жизни возбужденного состояния. Существенное значение может иметь и фоновое уширение линии. Например, естественная ширина линия кремния Si 2p, которая определяется первым фактором, равна 70 – 80 мэВ, а фоновое уширение лежит в диапазоне от 140 до 350 мэВ. В итоге можно сопоставить исходную ширину линий с показателями энергетических сдвигов уровня атомов поверхности. Для выявления различных поверхностных мод в спектрах их раскладывают на составляющие посредством компьютерного моделирования.

Необходимо также отметить, что спектры остовных уровней обычно приводят в виде зависимости интенсивности фотоэлектронов от энергии связи. При этом за ноль шкалы энергий принимают либо энергию на уровне Ферми изучаемого образца, либо энергию связи электронов из атомов объема. Во втором случае атомы поверхности, остовные уровни которых имеют бóльшую энергию связи, чем атомы объема, имеют положительный энергетический сдвиг. Как правило, при этом приводят лишь узкий участок спектра вблизи выбранной линии.

§2.2. Экспериментальные установки и методика измерений

Основные эксперименты, результаты которых обсуждаются в настоящей работе, проводились в Российско-Германской лаборатории на синхротроне BESSY II (г. Берлин). Общий вид рабочей станции показан на Рис. 2.3.

Сверхвысоковакуумная экспериментальная установка была подключена к монохроматору синхротронного излучения и состояла из камеры подготовки образцов (верхняя камера) и аналитической камеры.

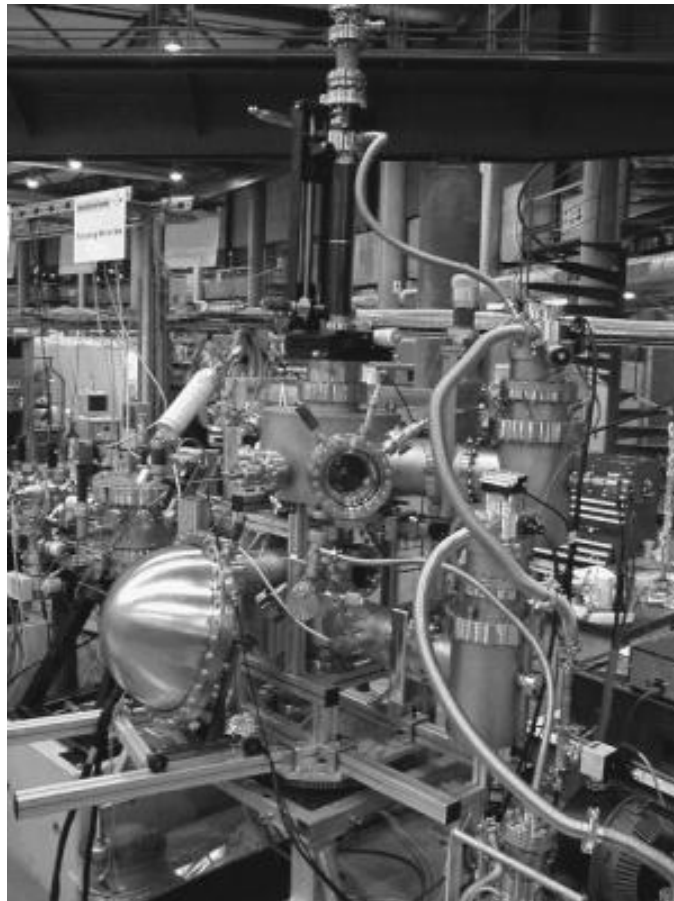


Рис. 2.3. Общий вид экспериментальной установки в российско-германской лаборатории на синхротроне BESSY II.

Измерения проводились с помощью фотоэлектронного спектрометра CLAM-4. Энергетическое разрешение данного прибора совместно с монохроматором обычно составляло $\sim 0,1$ эВ. Эмитируемые фотоэлектроны регистрировались в конусе с полным раствором 10° , который был ориентирован вдоль нормали к поверхности образца. Большинство экспериментов было проведено с использованием синхротронного излучения с энергией $h\nu = (130 - 140)$ эВ, при которой спектры Si 2p электронов обладают наибольшей поверхностной чувствительностью. Для получения дополнительной информации на различных этапах эксперимента были сняты также объемно-чувствительные спектры при $h\nu = 112$ эВ, а для анализа элементного состава приповерхностной области – при $h\nu = 600$ эВ.

Рассмотрим кратко процедуру подготовки поверхности кремниевых подложек. Они вырезались из стандартных монокристаллических пластин Si(100), Si(111) и Si(110) n-типа, легированных фосфором, и имели линейные размеры $20 \times 4 \times 0,3$ мм³. Их удельное сопротивление составляло 10 Ом·см. До помещения образцов в рабочую камеру они проходили стандартную процедуру приготовления и очистки по методу Ширази [129]. Метод состоит в химическом травлении слоя естественного окисла SiO₂ с поверхности кремния и в создании тонкого защитного окисного слоя SiO_x, который впоследствии легко удаляется при прогреве

образца в вакууме. Кристаллографическая ориентация поверхности образцов определялась с помощью рентгеновской дифракции. Точность выведения граней Si(100), Si(111) и Si(110) для всех образцов была не хуже 6 угловых минут.

Ориентированные, отполированные, прошедшие обработку по методу Ширази и тщательно промытые образцы устанавливались на держателе и помещались в вакуумную камеру. Окончательная очистка поверхности кремниевых подложек от углерода, серы, кислорода и других загрязнений проводилась после достижения рабочего вакуума 2×10^{-8} Па. Для получения атомно-чистой поверхности образцы подвергались кратковременному (порядка 10 секунд) прогреву в вакууме до температуры 1200°C и, далее, медленному охлаждению до комнатной температуры. При этом давление в камере не поднималось выше 3×10^{-7} Па. Элементный состав поверхности образцов, как уже отмечалось выше, контролировался методом ФЭС при $h\nu = 600$ эВ.

Напыление металлов на поверхность образцов в зависимости от метода проводилось при комнатной или повышенной до $150\text{-}200^\circ\text{C}$ температуре. Для напыления железа и кобальта использовались тщательно обезгаженные источники атомов этих металлов, в которых нагрев испаряемого вещества (стержня из особо чистого металла) производился с помощью электронной бомбардировки. Скорость напыления железа и кобальта составляла $\sim 0,1$ нм/мин. Марганец на поверхность кремния наносился из обезгаженного источника, в котором тигель с испаряемым металлом нагревался электронной бомбардировкой. Скорость напыления Mn составляла примерно $0,05$ нм/мин. Для напыления кремния в экспериментах по исследованию систем Si/Me и сплавов Гейслера, использовалась полоска беспримесного кремния, которая нагревалась прямым пропусканием тока. Скорость напыления кремния составляла $0,03$ нм/мин. Все измерения проводились при комнатной температуре в вакууме не хуже, чем $1,2 \times 10^{-8}$ Па.

Типичный фотоэлектронный спектр, полученный после напыления кобальта на кремниевый образец, приведен на Рис. 2.4. В нем имеются пики основных электронов Si 2p и Co 3p, пики оже-электронов Co MVV и Si LVV, а также максимум, соответствующий эмиссии электронов из валентной зоны.

Наибольшей чувствительностью к химическому составу приповерхностной области обладают Si 2p спектры. Поэтому их анализу уделялось наибольшее внимание. С помощью компьютерного разложения на составляющие из этих спектров выделялись компоненты, соответствующие различным поверхностным фазам.

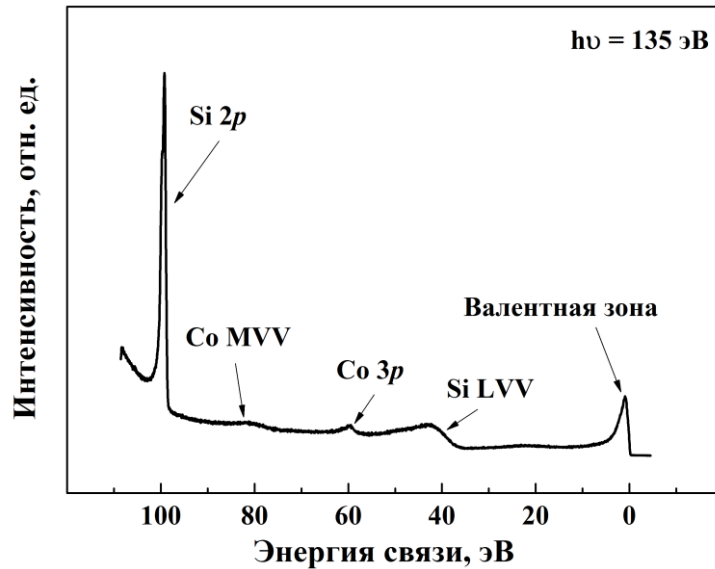


Рис. 2.4. Спектр фотоэлектронов, полученный после напыления 0,2 нм Co на поверхность Si(111)7x7.

При обработке спектров вначале необходимо отделить пик, соответствующий непосредственно 2p электронам кремния от других составляющих. Первая из этих составляющих, соответствующая фотоэлектронам, потерявшим часть своей энергии при выходе из образца, и возбужденным ими вторичным электронам, аппроксимируется полиномиальным методом, при котором фон вокруг пика представляется полиномом второй или третьей степени (в зависимости от того, какая функция дает лучший результат). Вторая часть, соответствующая самим Si 2p электронам, испытавшим небольшие потери энергии, определяется методом Ширли. Вначале необходимо задать две точки – начала и конца спектральной области, для которой планируется определить фон. Величина фона в точке x спектрального массива, состоящего из n точек, расположенных на одинаковом расстоянии h (шаг), равна:

$$B(x) = \frac{(a - b) \times Q}{P + Q} + b, \quad (2.3)$$

где a – начальная точка, b – конечная точка, Q – площадь пика от точки x до точки n за вычетом фона, $(P+Q)$ – суммарная площадь пика после вычитания фона. Выражение для Q можно получить, используя, например, метод трапеций:

$$Q = h \times \left[\left(\sum_{i=x}^n y_i \right) - 0,5 \times (y_x + y_n) \right] \quad (2.4)$$

Затем площади вычисляются методом последовательных итераций. Вначале при постоянном линейном фоне (b). Подстановка результатов в уравнение 2.3 приводит к фону B_2 , который затем используется для вычисления новых площадей, приводящих к фону B_3 . Этот процесс повторяется до тех пор, пока P не становится равным Q и последующие итерации не

приводят к заметному изменению этого равенства. Пример, иллюстрирующий данный способ вычитания фона, представлен на Рис. 2.5.

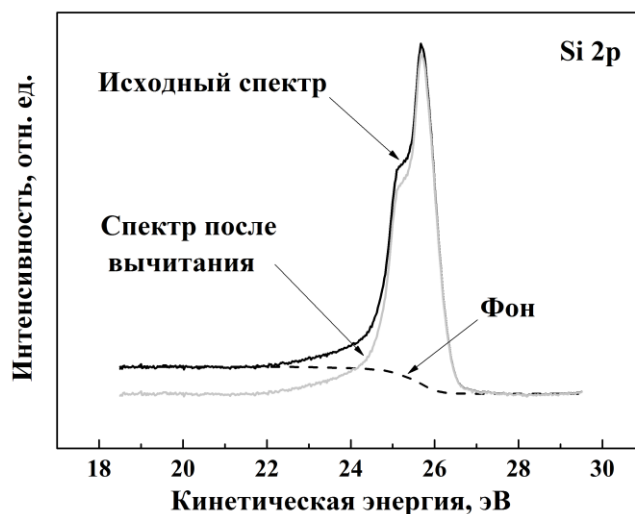


Рис.2.5. Вычитание фона методом Ширли.

Известно, что спектры Si 2p электронов представляют собой спин-орбитальные дублеты, состоящие из подуровней $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$. Интенсивность подуровня $2p_{3/2}$ в два раза выше, чем у подуровня $2p_{1/2}$, а их энергетическое расщепление равно 0,61 эВ. Кроме того, каждой группе атомов кремния, находящихся в одинаковых позициях в анализируемом слое, соответствует определенная компонента в Si 2p спектре. Однако из-за того, что собственные ширины этих компонент сопоставимы с величиной их энергетических сдвигов, достаточно сложно наблюдать напрямую эти линии в спектре. Поэтому нахождение и интерпретация отдельных компонент Si 2p спектра является достаточно сложной задачей.

В данной работе все моды Si 2p спектра описывались Voigt-функциями, которые представляют собой суперпозицию функций Гаусса и Лоренца. Первая из них характеризует энергетическое разрешение измерительной аппаратуры и фоновое уширение линий, а вторая – собственную форму линий.

Процедура разложения спектров на составляющие состояла в следующем: на первом этапе было использовано минимальное количество мод с определенными значениями полуширины, энергии связи и интенсивности. Выбор этих параметров был основан на визуальном анализе спектров, физических соображениях, а также имеющихся литературных данных. На следующем этапе полученные функции складывались, и результат сравнивался с экспериментом. Затем, для получения наилучшего соответствия между смоделированными и экспериментальными кривыми, проводилось варьирование параметров отдельных мод. При этом в качестве критерия соответствия использовалось значение невязки. Если в итоге оно оказывалось неудовлетворительным, то в разложение добавлялась еще одна мода, и моделирование

начиналось сначала. Главным критерием правильности и надежности полученных разложений являлось самосогласование всех параметров мод при моделировании нескольких спектров, соответствующих различным этапам одного эксперимента. Кроме того, энергетическое положение и полуширина Voigt-функции не должна зависеть от энергии падающих фотонов. Идентификация найденных мод была проведена с помощью анализа спектров валентных электронов и литературных данных.

§2.3. Методика исследования магнитных свойств с помощью эффекта МЛД

Магнитные свойства пленок в работе изучались с помощью эффекта магнитного дихроизма в фотоэмиссии остовных электронов. Данный эффект проявляется в зависимости формы фотоэмиссионной линии атомов магнитных металлов от направления намагниченности образца [130]. Для проведения измерений необходимы интенсивные потоки поляризованного электромагнитного излучения, для получения которых обычно используется синхротроны [131].

Типичная схема эксперимента показана на Рисунке 2.6. [132].

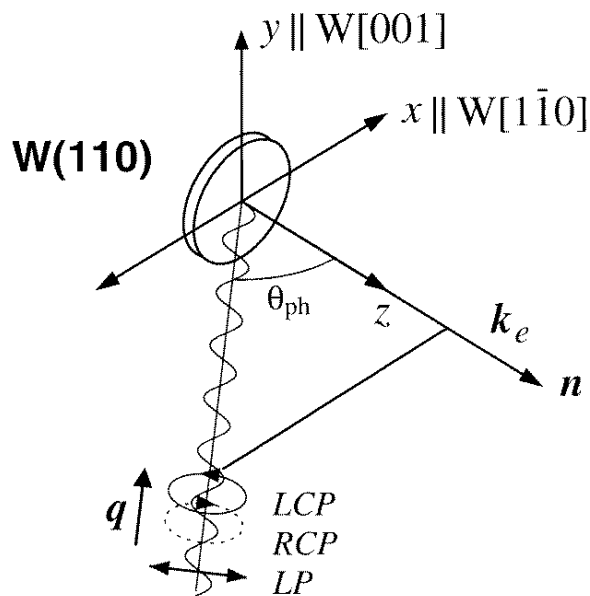


Рис. 2.6. Схема эксперимента для изучения эффекта магнитного дихроизма [132].

Фотоэлектроны, эмитируемые в направлении, нормальном к поверхности образца, регистрируются с помощью фотоэлектронного спектрометра. Угол падения фотонов составляет приблизительно 60° . Для измерений кругового дихроизма при нормальной эмиссии, по крайней мере, один компонент вектора намагниченности \mathbf{M} должен быть направлен вдоль направления пучка фотонов. Напротив, для линейного дихроизма намагничивание должно быть перпендикулярным как пучку фотонов, так и направлению нормальной эмиссии.

Намагничивание образца выполняется пропусканием импульса тока через две катушки, расположенные в непосредственной близости от образца.

Поскольку обычные каналы синхротронного излучения дают линейно поляризованный свет, наиболее простым методом (с точки зрения практической реализации) является магнитный линейный дихроизм.

Известно, что спин-орбитальное взаимодействие приводит к тонкому расщеплению энергетических уровней атома. Рисунок 2.7. показывает энергетические положения подуровней p оболочки атома в зависимости от напряженности магнитного поля H_s (в единицах ζ) [130]. Когда $H_s = 0$ основной уровень расщепляется на $2P_{3/2}$ и $2P_{1/2}$ состояния, относительные энергии связи которых равны соответственно $-\zeta/2$ и ζ . В слабых магнитных полях, когда $H_s/\zeta \ll 1$, каждый из уровней, соответствующих $j = 3/2$ и $1/2$, расщепляется на $2j+1$ подуровня. Уровень, соответствующий $j = 3/2$, содержит четыре подуровня, а уровень $j = 1/2$ – два подуровня. При этом для $j = 3/2$ магнитные квантовые числа m_j имеют значения $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$, а для $j = 1/2$ – $m_j = 1/2, -1/2$.

В сильных полях ($H_s/\zeta \gg 1$) подуровни разделяются на состояния со спином «вверх» и со спином «вниз», между которыми возникает энергетический зазор $\zeta/2$. В промежуточной области, где $H_s/\zeta \sim 1$, подуровень $m_j = 3/2$ постепенно перемещается по шкале энергий ближе к $2P_{1/2}$ уровню.

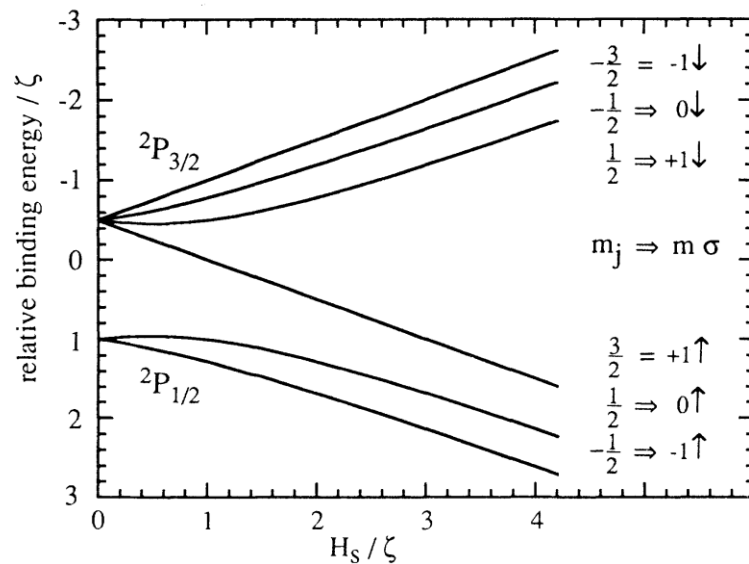


Рис. 2.7. Энергетическое положение основных p уровней в зависимости от величины магнитного поля H_s [130].

Атомная модель магнитного линейного дихроизма, описанная в работе [130] предполагает, что электроны возбуждаются с основных уровней в высокоэнергетическую зону свободных электронов. В действительности в фотоэмиссии также возможны многоэлектронные

процессы возбуждения. Однако, в первом приближении, можно предположить, что конечное состояние содержит только одну дырку на основном уровне, для которой применима атомная модель. Тогда характерный параметр эффекта магнитного дихроизма W , равный разности энергетических положений пиков (будем называть его ширина) (Рис. 2.8), определяется расщеплением между $m_j = +3/2$ и $-3/2$ орбиталями электронных состояний на основном уровне (Рис. 2.7). Таким образом, параметр W является мерой величины H_0/ζ . Поскольку фотоэмиссия с основных уровней является элементарно-чувствительным методом, она позволяет по измерению W узнать вклад магнитных моментов от каждого элемента в сплаве [133]. Однако было замечено, что ширина W разностного сигнала дихроизма в зависимости от концентрации сплава меняется незначительно (порядка 10%). Другими словами, в этих условиях $3p_{3/2}$ подуровни не испытывают существенного сдвига по энергии.

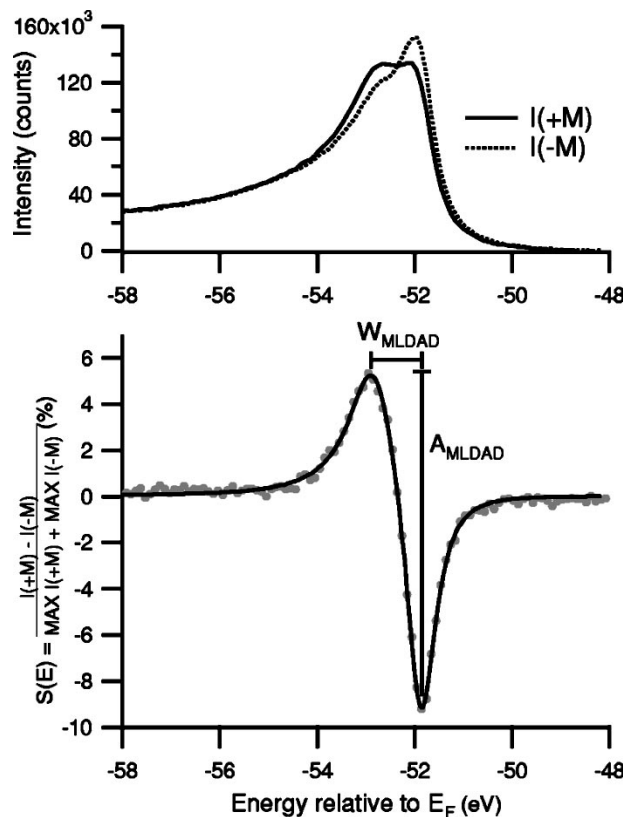


Рис. 2.8. Характерные параметры эффекта МЛД [133].

Амплитуда дихроизма A_{MLDAD} (Рис. 2.8) зависит от ряда других факторов, таких как энергия фотонов, ориентация оси намагничивания и геометрия эксперимента. Она показывает вероятность линейно поляризованного фотона возбудить электрон с $m_j = -3/2, -1/2, +1/2$ и $+3/2$ подорбиталей из-за частичной поляризации спина m_j подуровней вдоль оси намагничивания образца. Поскольку в ферромагнетиках спины соседних атомов направлены в одну сторону (в антиферромагнетиках - в противоположную), их вклады в асимметрию разностного спектра

$S(E)$ (см. Рис. 2.8) суммируются (вычитаются). Поэтому, амплитуда дихроизма является мерой магнитного порядка исследуемого вещества.

Намагничивание образца проводилось с помощью двух катушек Гельмгольца, находившихся непосредственно внутри экспериментальной установки, что позволяло исследовать магнитные свойства без переноса образцов через атмосферу. За счет пропускания через эти катушки импульсов тока создавалось вертикальное магнитное поле, параллельное поверхности образца. Для достижения насыщения остаточной намагниченности использовалось магнитное поле, напряженность которого была равна примерно 1000 Ое. Магнитная асимметрия фотоэмиссии Fe 3р электронов анализировалась путем сравнения спектров, измеренных для двух противоположных направлений намагниченности образца, ориентированных соответственно вверх (M_{\uparrow}) и вниз (M_{\downarrow}).

§2.4. Фотоэлектронная спектроскопия с разрешением по спину

Часть экспериментов, о которых пойдет речь в данной работе были выполнены с помощью фотоэлектронной спектроскопии с разрешением по спину. Данные эксперименты были проведены в Техническом Университете г. Дрездена, Германия. Экспериментальная установка состояла из двух камер – аналитической и препаративной. Препаративная камера использовалась для очистки подложек, а также для создания и намагничивания металлических пленок. В аналитической камере находились двуханодный источник рентгеновского излучения (Al-K α и Mg-K α), источник ультрафиолетового излучения (гелиевая лампа UVS 300 с линией HeI) и энергетический анализатор PNOIBOS 150 со спиновым мини-детектором Мотта (MCD-6/spin). Образцы намагничивались путем пропускания импульсов тока через пару катушек Гельмгольца.

Общая схема эксперимента по фотоэмиссии с разрешением по спину показана на рисунке 2.9. Спин-поляризованные электроны возбуждаются в образце с помощью ультрафиолетового излучения и попадают в полусферический энергетический анализатор, где они разделяются по энергиям и, наконец, поступают в мини-детектор Мотта. В данном эксперименте для возбуждения электронов валентной зоны использовалась линия излучения HeI (21,2 эВ) из источника UVS 300. Угол между ультрафиолетовым излучением и поверхностью образца составлял 20°, в анализатор попадали электроны, эмитированные вдоль нормали к поверхности.

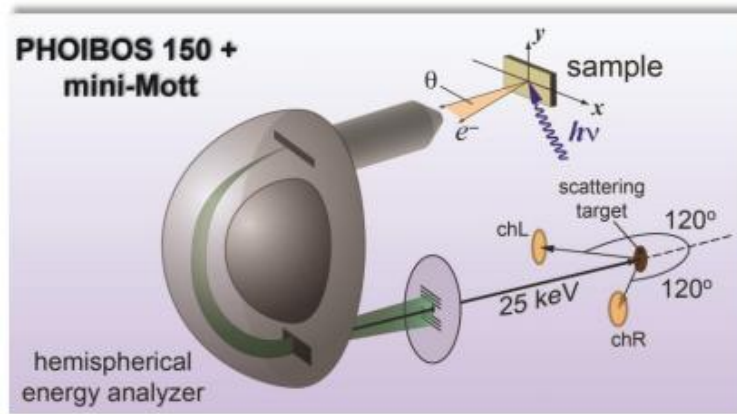


Рис. 2.9. Схема работы энергоанализатора с детектором Мотта.

Детектор состоит из 6 передних каналных умножителей, которые позволяют измерить общий спин-интегрированный сигнал, и спин-детектора для измерений с разрешением по спину. В спин-детекторе электроны ускоряются до энергии 25 кВ и рассеиваются на ториевой мишени. Из-за высокой кинетической энергии падающих электронов рассеивающий потенциал ядер не является симметричным, что является результатом спин-орбитального взаимодействия в процессе рассеяния. Например, для электронов со спином вверх вероятность рассеивания налево выше по сравнению с вероятностью рассеивания направо. Расчеты показывают, что максимальная асимметрия рассеяния, которая рассчитывается по формуле $A=IL/IR$, достигается при угле рассеяния равном 120° по отношению к направлению входящего пучка.

Упруго рассеянные электроны детектируются 2 парами каналных умножителей, которые расположены в вертикальной и горизонтальной плоскостях, что позволяет одновременно измерять две независимые компоненты электронного спина. Два основных фактора, которые определяют эффективность спинового детектора, это энергетическое окно вокруг пика упруго рассеянных электронов и энергия рассеяния. Так называемая эффективная функция Шермана S_{eff} определяет чувствительность детектора к электронам с различными спинами, в то время как показатель качества (FOM) характеризует эффективность спинового детектора.

Одним из главных источников ошибок в расчете спиновой поляризации на основе экспериментальных данных является асимметрия, вызванная конструкцией экспериментальной установки. Для того чтобы избавиться от этой ошибки, измерения с разрешением по спину для ферромагнитных образцов должны быть выполнены два раза при двух противоположных направлениях намагниченности. Соответствующая поляризация как функция энергии связи в таком случае вычисляется по формуле:

$$P = \frac{1}{S_{eff}} \frac{\sqrt{I_L^+ I_R^-} - \sqrt{I_R^+ I_L^-}}{\sqrt{I_L^+ I_R^-} + \sqrt{I_R^+ I_L^-}} \quad (2.5)$$

где I_L и I_R два набора интенсивностей, измеренных в «левом» и «правом» каналах для «+» и «-» направлений намагниченности. При этом интенсивности сигналов электронов со спином «вверх» и «вниз» рассчитываются как:

$$I_{\uparrow} = I_0(1 + P), I_{\downarrow} = I_0(1 - P) \quad (2.6)$$

где I_0 – суммарная интенсивность от всех каналов. Статистическая погрешность расчета поляризации при этом:

$$\Delta P = \frac{1}{S_{eff} \sqrt{4I_0}} \quad (2.7)$$

Все спектры были измерены при комнатной температуре, которая намного ниже температуры Кюри исследованных ферромагнитных пленок. Энергетическое и угловое разрешения анализатора составляли 100 мэВ и 2°, соответственно.

Глава 3. Магнитные пленки кобальта и его силицидов на поверхности кремния

Система Co/Si, как уже отмечалось выше, обладает высокой реакционной способностью, и получение надежной информации о ее формировании и свойствах, включая магнитные, является довольно сложной задачей, требующей проведения исследований *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума. В данной главе описаны результаты такого исследования, проведенного в идентичных экспериментальных условиях для трех основных граней кремния – Si(111), Si(100) и Si(110).

§3.1. Начальные стадии роста пленок Co на поверхности Si(111)7x7

Основная информация о механизме формирования интерфейса Co/Si и начальных стадий роста пленок кобальта на кремнии извлекалась из анализа спектров фотоэлектронов, снятых после напыления различных доз кобальта на подложку, находящуюся при комнатной температуре. Полученные результаты иллюстрируются данными, представленными на рисунках 3.1-3.3. На первом из них приведено несколько типичных спектров Si 2p электронов. Нижний спектр с дублетной структурой характеризует исходную реконструированную поверхность подложки Si(111)7x7. Напыление кобальта приводит к затуханию линии Si 2p, а также к изменению ее формы и значительному энергетическому сдвигу в сторону меньших энергий связи. Все эти изменения протекают в диапазоне покрытий примерно до 1,2 нм Co. Они подтверждают высокую реакционную способность данной системы и свидетельствуют о формировании в области интерфейса новых фаз с участием атомов Si и Co.

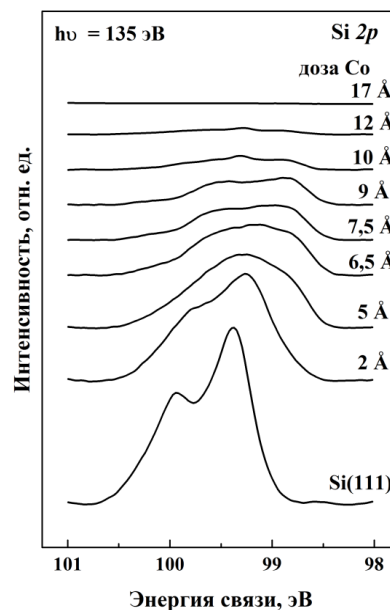


Рис. 3.1. Спектры 2p-электронов кремния, полученные для разных доз напыления кобальта на поверхность Si(111)7x7 при комнатной температуре.

Этот вывод подтверждается и динамикой изменения спектров Co 3p электронов (Рис. 3.2). С ростом покрытия наблюдается систематический сдвиг максимума Co 3p электронов в сторону меньших энергий. При переходе от 0,2 к 1,7 нм Co он составляет 0,3 эВ. Так как данная линия является мультиплетной и имеет значительно бóльшую ширину, чем линия Si 2p, изменение ее формы и положения не столь велики, как в случае кремния. Тем не менее, наблюдаемый сдвиг свидетельствует об изменениях состояния атомов кобальта, происходящих в анализируемом приповерхностном слое образца с ростом толщины нанесенного слоя Co.

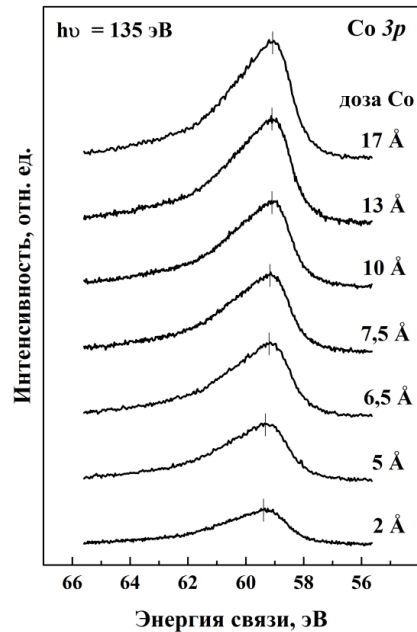


Рис. 3.2. Спектры 3p-электронов кобальта, полученные для разных доз напыления кобальта на поверхность Si(111)7×7 при комнатной температуре.

Как видно из Рис. 3.3, к напылению кобальта чувствительны и спектры валентных электронов. Нанесение пленки толщиной 0,2 нм сопровождается сильным ростом эмиссии электронов из состояний вблизи уровня Ферми. Это демонстрирует существенное увеличение плотности электронных состояний в данном интервале энергий. Значительное возрастание эмиссии валентных электронов наблюдается в энергетическом диапазоне до ~2 эВ. При этом с увеличением дозы напыления энергия, соответствующая максимуму кривой, уменьшается. Указанные изменения интенсивности эмиссии валентных электронов обусловлены главным образом вкладом в эмиссию d-электронов кобальта. При покрытиях, выше 0,75 нм Co, спектр приобретает вид, типичный для образцов массивного кобальта. Более детальную информацию об электронных состояниях из полученных данных удалось получить с помощью компьютерного разложения спектров Si 2p электронов на поверхностные и объемные составляющие. Такие данные приведены на Рис. 3.4. для различных количеств кобальта, нанесенного на поверхность Si(111)7x7. Для удобства их сопоставления из спектров был

вычтен непрерывный фон неупруго рассеянных электронов, и полученные зависимости были нормированы на максимумы кривых.

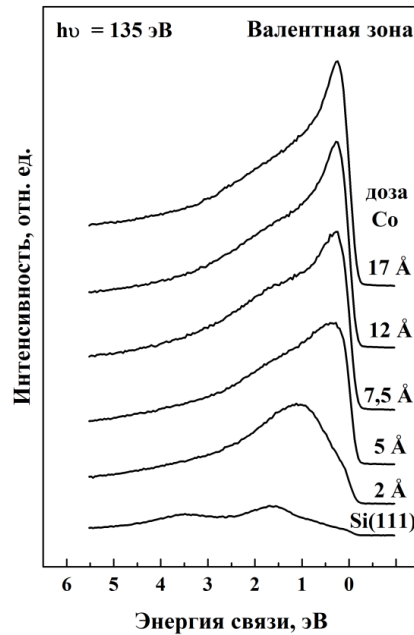


Рис. 3.3. Спектры валентных электронов, полученные для разных доз напыления кобальта на поверхность Si(111)7×7 при комнатной температуре.

Верхняя кривая Рис. 3.4 характеризует реконструированную поверхность чистого кремния. В соответствии с литературными данными [5, 134] спектр состоит из объемной моды В и четырех поверхностных составляющих, которыми являются моды адатомов (S1), “rest” атомов (S2), атомов пьедестала (S3) и димеров (S4). Схематическое строение элементарной ячейки (7×7) реконструированной грани Si(111) приведено на Рис. 3.5. Нанесение 0,2 нм Co приводит к исчезновению всех поверхностных мод в Si 2p спектре, что свидетельствует о том, что на поверхности подложки отсутствуют оголенные участки кремния с реконструкцией типа (7×7). Вместо рассмотренных мод в спектре появляются три новые составляющие – I, C и S с энергиями связи, равными соответственно 99,54 эВ, 98,96 эВ и 98,72 эВ. Мода I обусловлена интерфейсным силицидом, возникающим из-за химического взаимодействия нанесенных атомов Co с кремнием [125]. В соответствии с данными [135] этот силицид имеет состав CoSi. Что касается моды C, то согласно данным [46, 54, 136] она соответствует атомам кремния, растворенным в пленке кобальта. Образование раствора авторы объясняют диффузией атомов Si в слой нанесенного кобальта. Дальнейшее увеличение интенсивности моды C, наблюдаемое с ростом дозы напыленного кобальта, свидетельствует об образовании слоя твердого раствора кремния в кобальте на интерфейсном силициде CoSi. При этом довольно слабое изменение интенсивности моды I по сравнению с компонентой C свидетельствует об островковом механизме роста пленки твердого раствора.

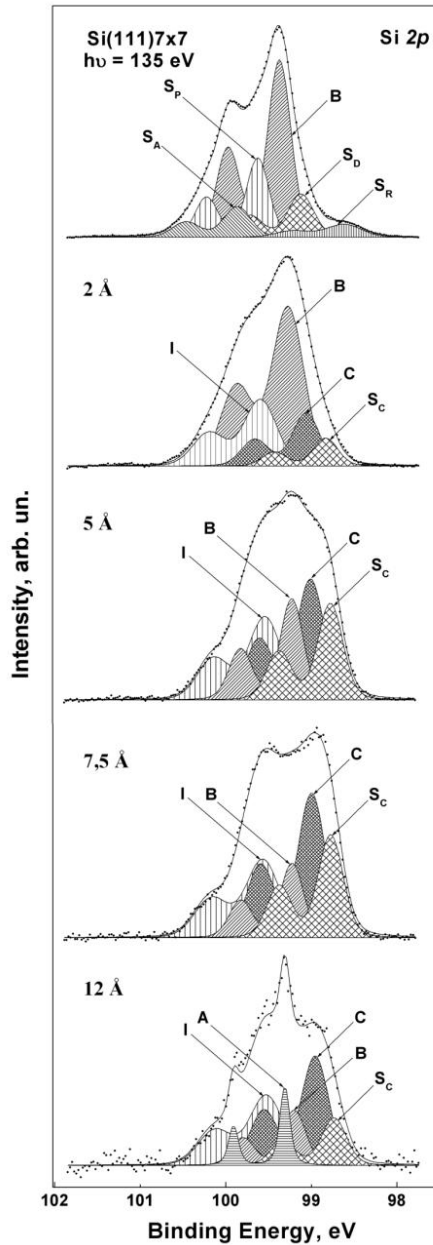


Рис. 3.4. Спектры фотовозбужденных Si 2p электронов для чистой и покрытой кобальтом поверхности кремния, а также результаты разложения спектров на составляющие.

Мода S, появляющаяся в Si 2p спектре после нанесения 0,2 нм Co и усиливающаяся с дальнейшим ростом покрытия в некотором его диапазоне, соответствует поверхностной моде фазы твердого раствора. Обращает на себя внимание, что интенсивность этой моды при покрытии 0,5 нм Co становится практически равной интенсивности моды C. Это можно объяснить сегрегацией кремния на поверхности пленки раствора Co-Si. Заметим, что сегрегация кремния типична для системы 3d-металл/кремний, и она объясняется низким значением свободной энергии поверхности кремния [137].

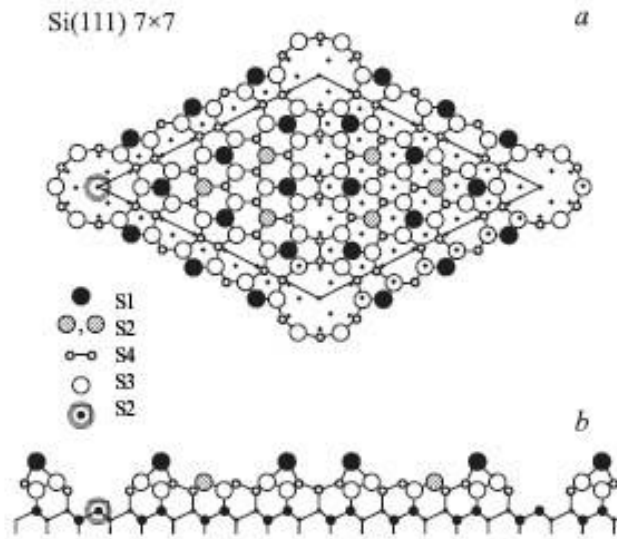


Рис. 3.5. Схема, иллюстрирующая атомное строение реконструированной поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$. а – вид сверху; б – вид сбоку.

Усиление в спектре кремния мод С и S наблюдается в диапазоне покрытий примерно до 0,7 нм Со. При больших дозах напыления они ослабляются из-за начала роста пленки металлического кобальта. О формировании этой пленки также свидетельствуют рассмотренные выше изменения, наблюдаемые в спектрах валентных электронов, показанных на Рис. 3.3. При покрытиях, больших 0,75 нм Со, эти спектры приобретают вид, характерный для образцов массивного кобальта. При этом для покрытий, превышающих примерно 1 нм, в спектре появляется новая мода А с энергией связи, равной 99,31 эВ, обладающая необычно малой полушириной (0,15 эВ). В соответствии с результатами работы [23] ее можно трактовать как моду, отвечающую атомам кремния, адсорбированным на поверхности сформированной пленки кобальта.

Таким образом, нанесение атомов кобальта на поверхность $\text{Si}(111)7\times 7$ приводит сначала к формированию тонкого слоя интерфейсного силицида CoSi , затем росту островковой пленки твердого раствора кремния в кобальте и, наконец, к образованию металлической пленки кобальта, покрытой адсорбированными атомами Si.

Для получения количественных данных о толщинах различных слоев, образующих интерфейс $\text{Co}/\text{Si}(100)$, были построены зависимости интенсивностей всех мод Si 2p спектров, соответствующих этим слоям, от дозы напыления кобальта (они показаны на Рис. 3.6). Далее эти зависимости были сопоставлены с результатами численных расчетов, основанных на стандартной модели интенсивности фотоэмиссии, широко используемой в количественном анализе поверхности методом ФЭС [138].

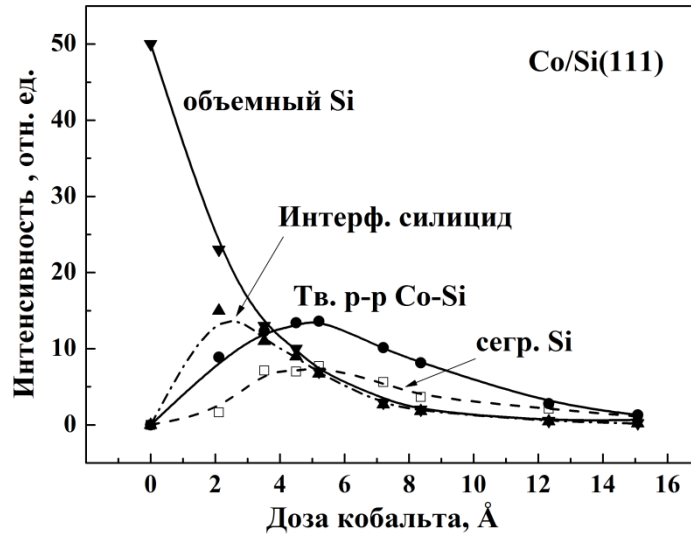


Рис. 3.6. Зависимости интенсивностей сигналов от различных химических фаз, образующихся в области интерфейса, от величины покрытия для грани Si(111).

В соответствии с этой моделью общее выражение для регистрируемого сигнала фотоэлектронов, возникающих при ионизации основного уровня элемента i , может быть записано в следующем виде:

$$I_i = J_0 \sigma_i(h\nu) T \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} L_i(\gamma) \int_{z=0}^{\infty} n_i(z) e^{\frac{-z}{\lambda_i \cos \theta}} dz d\gamma d\varphi \quad (3.1)$$

где J_0 - интенсивность первичного рентгеновского пучка;

γ - угол между направлением первичного рентгеновского пучка и направлением выхода фотоэлектрона;

$L_i(\gamma)$ - угловая зависимость фотоэмиссии;

$\sigma_i(h\nu)$ - сечение фотоионизации основного уровня К фотоном с энергией $h\nu$;

$n_i(z)$ - концентрация атомов элемента i , как функция глубины z ;

T - характеризует пропускание анализатора (светосилу);

$e^{\frac{-z}{\lambda_i \cos \theta}}$ - описывает вероятность выхода электрона с глубины z без потерь энергии;

λ_i - длина свободного пробега фотоэлектрона.

Для наиболее простого случая тонкой гомогенной пленки, состоящей из элементов А и В, на подложке А интенсивности пиков фотоэлектронов, измеренных вдоль нормали к поверхности, могут быть записаны в следующем виде:

$$I_{film} = I_A^\infty X_A (1 - e^{\frac{-d_A}{\lambda_A}}) \quad (3.2)$$

$$I_{bulk} = I_A^\infty e^{\frac{-d_A}{\lambda_A}} \quad (3.3)$$

где I_A^∞ - коэффициент элементной чувствительности элемента А (то есть интенсивность сигнала от «полубесконечного» объемного образца);

d_A - толщина пленки;

X_A - атомная доля элемента А в пленке;

В настоящей работе искомые значения d_A и X_A были получены с помощью упрощенной слоистой модели строения приповерхностной области, в которой верхнее положение занимала пленка сегрегированного кремния, а за ней следовали слои кобальта, твердого раствора и интерфейсного силицида. Значения λ были получены на основе данных работы [139], а величина I_A^∞ принималась равной интенсивности сигнала от чистого кремниевого образца до напыления кобальта. Атомная доля кремния в сегрегированном слое и в объеме кремния полагалась равной единице, в слое твердого раствора – 0.9, а в интерфейсном силициде – 0.5.

В рамках данной модели строения интерфейса, выражения для интенсивностей мод Si 2р спектра от каждого из слоев – сегрегированного Si (I_{segr}), твердого раствора кремния в кобальте (I_{Co-Si}), интерфейсного силицида CoSi (I_{CoSi}) и объемного кремния (I_{Bulk}) – имеют следующий вид:

$$I_{segr} = I_{Si}^\infty (1 - e^{\frac{-d_{segr}}{\lambda}}) \quad (3.4)$$

$$I_{Co-Si} = 0.9 I_{Si}^\infty (1 - e^{\frac{-d_{Co-Si}}{\lambda}}) e^{\frac{-(d_{segr} + d_{Co})}{\lambda}} \quad (3.5)$$

$$I_{CoSi} = \frac{1}{2} I_{Si}^\infty (1 - e^{\frac{-d_{CoSi}}{\lambda}}) e^{\frac{-(d_{segr} + d_{Co} + d_{Co-Si})}{\lambda}} \quad (3.6)$$

$$I_{Bulk} = I_{Si}^\infty e^{\frac{-(d_{segr} + d_{Co} + d_{Co-Si} + d_{CoSi})}{\lambda}} \quad (3.7)$$

Из этой системы уравнений определялись зависимости толщин различных слоев (d_{segr} , d_{Co} , d_{Co-Si} и d_{CoSi}), формирующих интерфейс, от дозы напыления кобальта. Система уравнений решалась с помощью алгоритма Левенберга-Марквардта [140] в специализированной программной среде Mathcad. Полученные результаты показаны на Рис. 3.7.

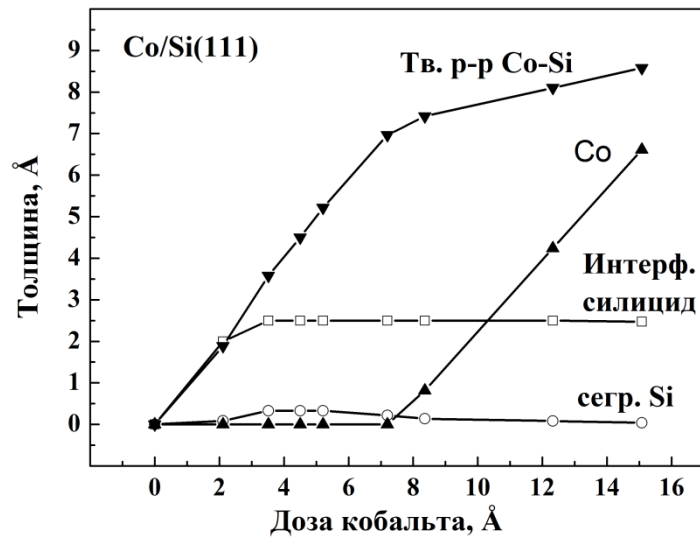


Рис. 3.7. Зависимости эффективной толщины слоев различных химических фаз, образующихся в области интерфейса, от величины покрытия для грани Si(111).

Как видно из рисунка, на первой стадии нанесения кобальта на поверхности кремния образуется тонкий слой интерфейсного силицида CoSi. Толщина этого слоя составляет 0.2 нм и не меняется в области покрытий более 0.2 нм Co. На этом слое сразу же образуется островковая пленка твердого раствора кремния в кобальте (Co-Si). При покрытии около 0.6 нм она становится сплошной. Далее рост пленки Co-Si замедляется из-за начала формирования пленки чистого кобальта. При этом в диапазоне покрытий до ~ 1.2 нм поверхность кобальта покрыта субмонослойной пленкой сегрегированного кремния.

В заключение данного раздела отметим, что описанная картина формирования интерфейса Co/Si(111) хорошо согласуется с рассмотренной выше динамикой изменения спектров валентных электронов (Рис. 3.3).

§3.2. Рост пленок Co на поверхностях Si(100)2x1 и Si(110)16x2

Обратимся теперь к данным, полученным при нанесении кобальта на две другие реконструированные грани кремния – Si(100)2x1 и Si(110)16x2. Типичные спектры Si 2p электронов, относящиеся к первой из этих поверхностей, показаны на Рис. 3.8. На этом же рисунке приведены и результаты их компьютерного разложения на составляющие.

Исходный спектр чистого кремния состоит из объемной составляющей (B) и ряда поверхностных мод, обусловленных реконструкцией поверхности Si(100)2x1. Схематически ее строение показано на Рис. 3.9. Поверхностными модами являются моды верхних и нижних атомов димеров (S_u и S_d), атомов первого слоя (S_1) и атомов второго слоя (S'_2 и S''_2) [141, 142]. Представленные на Рис. 3.8 результаты разложения измеренного спектра на указанные моды хорошо согласуются с литературными данными.

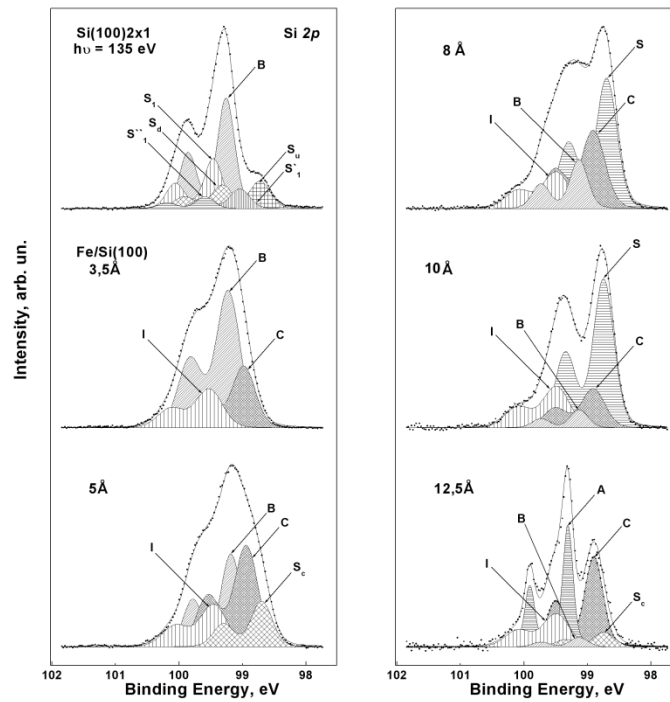


Рис. 3.8. Спектры фотовозбужденных Si 2p электронов для чистой и покрытой кобальтом поверхности кремния, а также результаты разложения спектров на составляющие для грани Si(100).

Нанесение на поверхность подложки 0,35 нм кобальта приводит к исчезновению всех поверхностных мод, что свидетельствует об утрате поверхностью кремния ее реконструкции. Вместо этих мод в спектре возникают две новые составляющие – *I* и *C*, которые уже наблюдались для грани Si(111). Третья мода *S* сегрегированного кремния появляется в спектре только после напыления 0,5 нм Co, однако уже после нанесения 0,8 нм она становится доминирующей в спектре. Это свидетельствует о том, что в данном случае сегрегация кремния выражена значительно сильнее, чем в системе Co/Si(111).

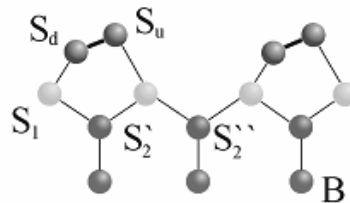


Рис. 3.9. Схематическое строение реконструированной поверхности кремния Si(100)2x1.

Далее по методике, описанной в предыдущем параграфе, из экспериментальных зависимостей интенсивности различных мод Si 2p спектров от покрытия, были рассчитаны эффективные толщины слоев, формирующих интерфейс Co/Si(100). Полученные результаты показаны на Рис. 3.10. Толщина интерфейсного силицида CoSi, образующегося на ранней стадии нанесения кобальта, оказалась меньше, чем для грани Si(111), и в области покрытий 0,4

– 1,4 нм Co она достигает лишь 0,15 нм. На интерфейсном силициде сразу же образуется твердый раствор кремния в кобальте. Однако его рост замедляется при меньшей дозе напыления кобальта, чем в случае грани Si(111), что связано с более ранним началом формирования в рассматриваемой системе пленки чистого кобальта. В данном случае это происходит при дозе нанесенного металла, равной 0,5 нм. Поверхность образца также покрывается субмонослойной пленкой сегрегированного кремния, однако, в отличие от грани Si(111), она появляется только после нанесения 0,5 нм металла, когда начинается рост пленки кобальта. Все эти факторы говорят о том, что диффузия кремния в случае грани Si(100) оказалась выраженной слабее, чем для грани Si(111).

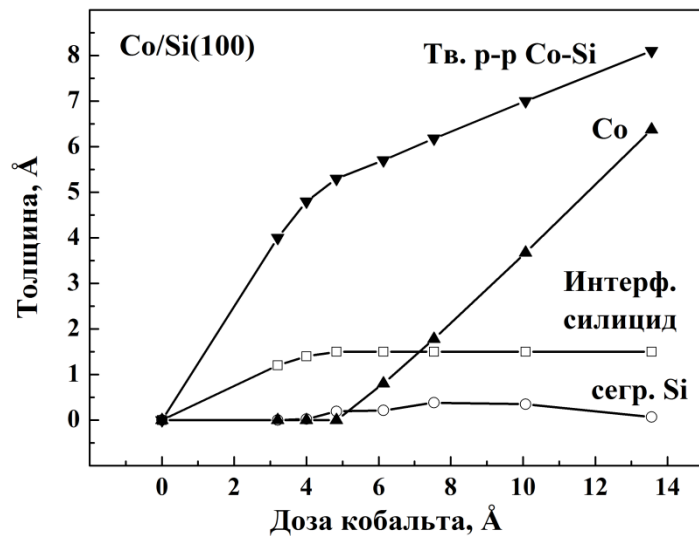


Рис. 3.10. Зависимости эффективной толщины слоев различных химических фаз, образующихся в области интерфейса, от величины покрытия для грани Si(100).

Результаты, полученные для третьей реконструированной грани кремния Si(110), иллюстрируются рисунком 3.11. Спектр чистой поверхности кремния в согласии с [143] состоит из объемной моды В и четырех поверхностных составляющих S1 - S4. Напыление 0,3 нм Co приводит к затуханию моды объемного кремния, исчезновению всех поверхностных мод и появлению компонент - I, С, S с энергиями связи 99,52, 98,93 и 98,73 эВ, которые уже наблюдались для интерфейсов Co/Si(100) и Co/Si(111).

Для системы Co/Si(110) также были рассчитаны толщины слоев интерфейса, соответствующих различным модам. Полученные результаты представлены на Рис. 3.12.

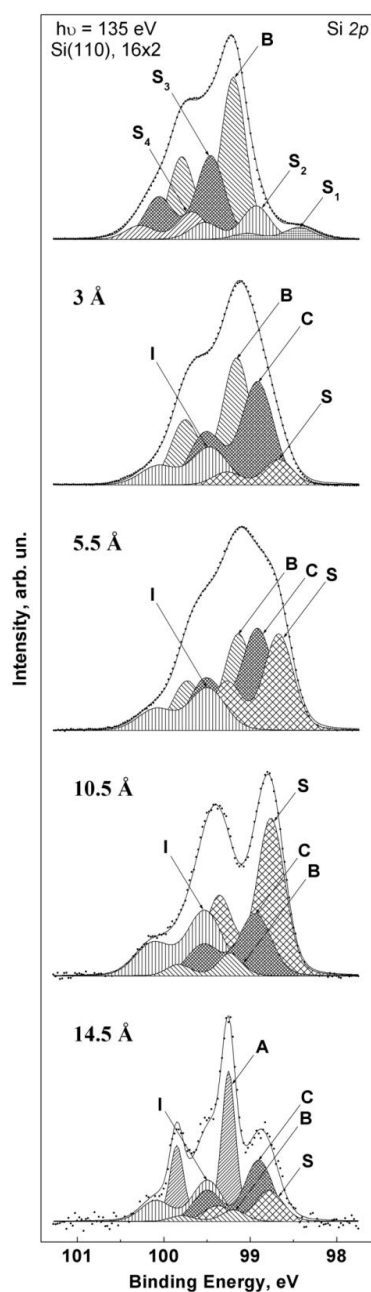


Рис. 3.11. Спектры фотовозбужденных Si 2p электронов для чистой и покрытой кобальтом поверхности кремния, а также результаты разложения спектров на составляющие для грани Si(110).

Подводя итоги рассмотрению атомных процессов, протекающих при нанесении кобальта на три основные реконструированные поверхности кремния, можно сказать, что в целом сценарии процессов весьма сходны. На всех гранях рост пленок начинается с формирования интерфейсного моносилицида кобальта. Толщина этого слоя для граней Si(100) и Si(110) составляет 0,15 нм, а для грани Si(111) – 0,25 нм. Почти одновременно с формированием интерфейсного силицида на всех гранях образуется островковая пленка твердого раствора кремния в кобальте. Увеличение ее толщины замедляется после начала роста пленки чистого кобальта. В случае грани Si(100) это обнаруживается после нанесения 0,5 нм Co, для грани

Si(110) – 0,6 нм и, наконец, для Si(111) - после 0,7 нм. Различие значений пороговых доз видимо связано с разной скоростью диффузии атомов Si из подложки в пленку для разных граней. Общей закономерностью является также сегрегация кремния на поверхности образцов, достигавшая максимальных значений при 0,5-0,7 нм Co.

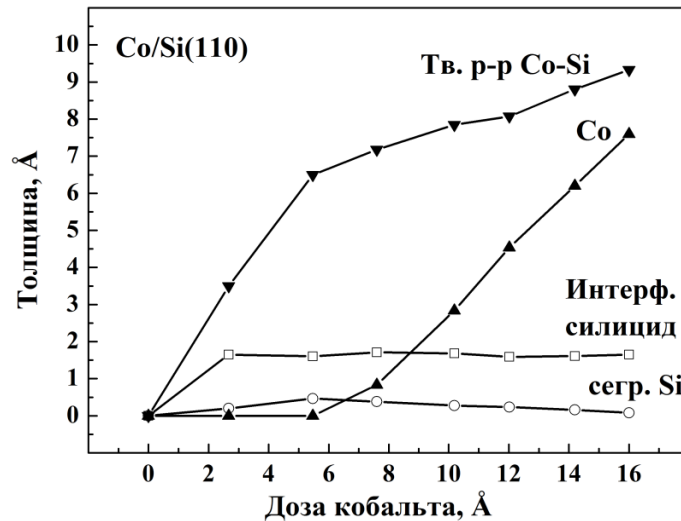


Рис. 3.12. Зависимости эффективной толщины слоев различных химических фаз, образующихся в области интерфейса, от величины покрытия для грани Si(110).

Наконец, следует отметить практически полное совпадение энергий связи всех компонент спектров, наблюдавшихся для разных граней кремния. Это свидетельствует о том, что различия в атомной структуре поверхности Si слабо влияют на образование различных химических фаз, а определяющую роль в данных системах играют парные взаимодействия атомов кобальта и кремния.

§3.3. Реакции силицидообразования в системе Co/Si

Следующей задачей работы было исследование процессов силицидообразования на поверхности кремния. Рассмотрим сначала результаты, полученные для системы Co/Si(100)2x1. Динамика изменения спектров валентных электронов с увеличением температуры отжига пленки кобальта иллюстрируется Рис. 3.13. На нем можно увидеть три типа кривых. Кривые первого типа соответствуют низким температурам отжига (до 340°C). Они мало отличаются от спектра, измеренного непосредственно после напыления пленки кобальта. Кривые второго типа были получены после отжигов образца в диапазоне температур 360 - 420°C. По своему виду они очень близки к эталонным спектрам стабильного моносилцида кобальта ϵ -CoSi [144]. И наконец, последний спектр, измеренный после отжига при 600°C, типичен для силицида CoSi₂ со структурой типа CaF₂ [145].

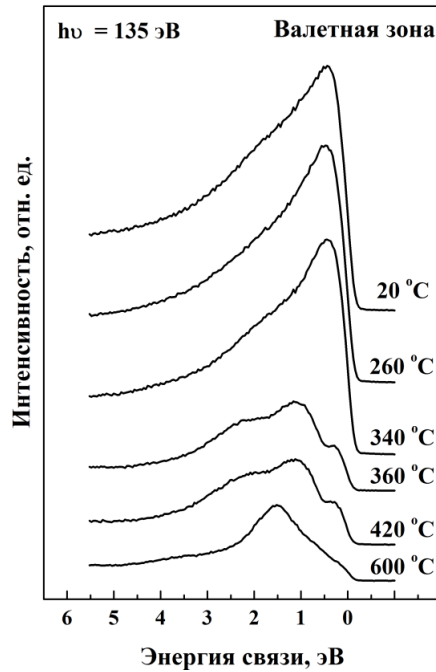


Рис. 3.13. Спектры валентных электронов, полученные после отжига образца Si(100) с напыленной пленкой кобальта толщиной 1.6 нм.

Более детальная информация о ранних стадиях протекания твердофазных термостимулированных реакций была получена из анализа Si 2р спектров, снятых параллельно со спектрами валентных электронов. Эти данные приведены на Рис. 3.14. После нанесения на кремний 1.6 нм кобальта на поверхности образца образуется пленка металлического кобальта толщиной 0.8 – 0.9 нм. Ее появление приводит к полному затуханию линии Si 2р в спектре фотоэлектронов, возбуждаемых фотонами с энергией 135 эВ. Обнаружение этой линии после отжига образца является четким индикатором протекания твердофазных термостимулированных реакций в анализируемом приповерхностном слое толщиной около 1.5 нм.

В данных экспериментах длительность отжигов составляла пять минут, и линия кремния вновь начинала обнаруживаться в спектрах после прогрева образца при температуре $\sim 260^\circ\text{C}$. Соответствующий спектр представлен на Рис. 3.14. Он состоит из пяти мод: А, S, М, Е, F, две из которых (А и S) ранее уже наблюдались в процессе нанесения пленки кобальта. Повышение температуры отжига в диапазоне до 420°C приводит к ослаблению и исчезновению мод А и F. При этом доминирующей становится мода М, которая соответствует моносилициду кобальта, который дает основной вклад в спектр валентных электронов, наблюдавшийся после отжига образца при 420°C . Менее интенсивная мода Е с энергией связи 99,19 эВ согласно литературным данным соответствует силициду Co_2Si .

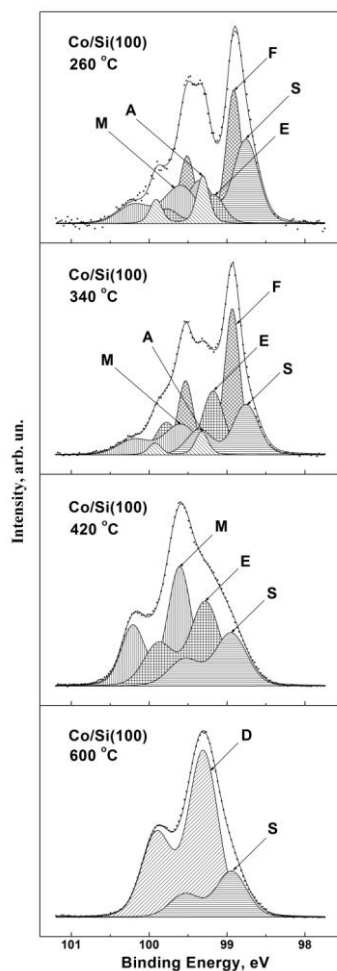


Рис. 3.14. Спектры фотовозбужденных Si 2p электронов, измеренные после отжига образца до различных температур, а также результаты разложения спектров на составляющие для грани Si(100).

Особый интерес представляет не наблюдавшаяся в работах других авторов мода *F*. Ее энергетическое положение близко к значению, характерному для твердого раствора кремния в кобальте. Однако, ширина данной линии (250 мэВ) значительно меньше ширины моды твердого раствора (420 мэВ), что свидетельствует о формировании иной более упорядоченной фазы. Мы полагаем, что данная мода соответствует богатому кобальтом силициду Co_3Si [146]. Это соединение имеется в фазовой диаграмме системы кобальт-кремний, однако оно стабильно лишь в узком температурном интервале вблизи 1200°C . В нашем же случае из-за неравновесных условий формирования силицидов, эта фаза существует в метастабильном состоянии. В научной литературе мы не нашли упоминаний о формировании данного силицида на поверхности кремния методом твердофазной эпитаксии. По-видимому, это связано с тем, что выделить моду Co_3Si среди остальных компонентов этой многофазной системы без использования фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения очень сложно. Особенно, если учесть, что данный силицид формируется в узком температурном интервале.

Дальнейшее повышение температуры отжига образца до 600°C приводит к трансформации мод *M* и *E* в новую моду *D*. Помимо нее остается слабая мода *S* сегрегированного кремния. Что касается спектра валентной зоны, то в этом случае он имеет форму, характерную для дисилицида кобальта. Это позволяет сделать вывод о том, что мода *D* также соответствует фазе CoSi_2 .

Таким образом, совместный анализ спектров электронов валентной зоны и Si 2p электронов позволяет надежно идентифицировать различные силицидные фазы, формирующиеся в системе Co/Si(100)2x1 . Каждому силициду кобальта свойственна определенная мода Si 2p спектра и характерный спектр валентных электронов, представленный на Рис. 3.15. Увеличение содержания кремния в силициде, как видно из рисунка, приводит к систематическому изменению формы спектра и его интенсивности. Четко проявляется сдвиг максимума спектра валентных электронов, находящегося при 0,44 эВ для Co_3Si , к 1,52 эВ для CoSi_2 . Это можно объяснить уменьшением вклада в фотоэмиссию d-электронов кобальта. С этим же фактором связано и уменьшение интенсивности эмиссии фотоэлектронов.

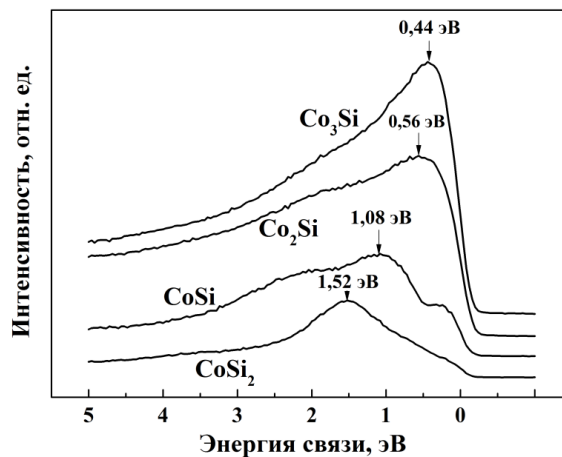


Рис. 3.15. Спектры валентных электронов, соответствующие различным силицидам кобальта.

Рассмотрим теперь результаты, полученные для системы Co/Si(111)7x7 . Они иллюстрируются спектрами Si 2p электронов (Рис. 3.16). В данной системе начало твердофазных реакций было обнаружено при температуре 320°C. При этом спектры состояли из тех же мод, что и для системы Co/Si(100) . Однако относительные интенсивности мод заметно отличались. Так, интенсивность моды *E*, соответствующей силициду Co_2Si , оказалась значительно больше, а мода *F* силицида Co_3Si , наоборот, меньше. Следует также отметить и отсутствие моды *A* адатомов кремния.

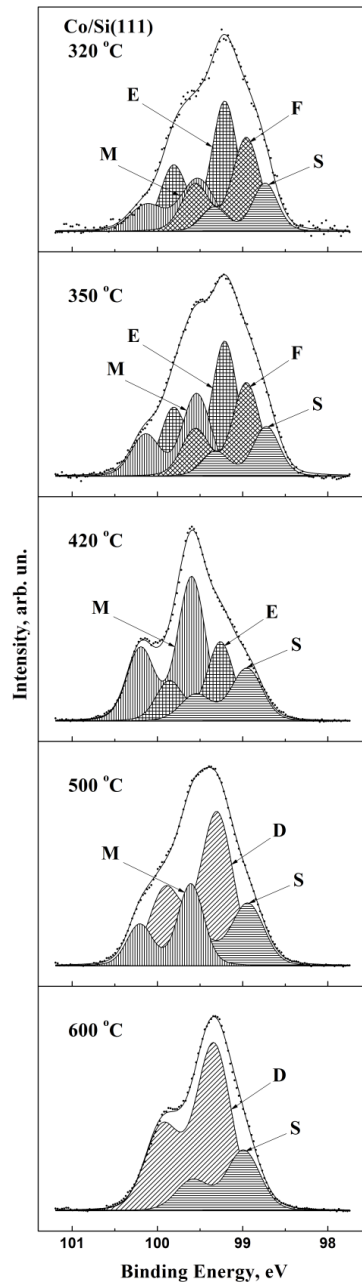


Рис. 3.16. Спектры фотовозбужденных Si 2p электронов, измеренные после отжига образца до различных температур, а также результаты разложения спектров на составляющие для грани Si(111).

Заметные изменения в спектрах обнаруживались после повышения температуры до 420°C, когда из них исчезала мода *F* и менялись интенсивности мод *E* и *M*. В итоге спектры, полученные для обеих систем после отжигов при температурах 420°C и 600°C, оказались очень сходными. Спектр же измеренный после отжига образца до 500°C отражает промежуточную ситуацию, когда мода дисилицида кремния уже появилась, а мода моносилицида еще полностью не исчезла. Таким образом, после отжига при данной температуре в приповерхностной области существуют оба силицида – CoSi и CoSi₂.

Результаты, полученные для третьей исследованной системы – Co/Si(110), показаны на Рис. 3.17. Он иллюстрирует динамику изменения Si 2p спектров с повышением температуры отжига пленки кобальта толщиной 2 нм. Начало протекания твердофазных реакций в приповерхностной области образца обнаруживается при 270°C. Начиная с этой температуры и до 380°C, спектр складывается из пяти мод – *A*, *E*, *F*, *M*, *S* и имеет такую же форму линии, как и в случае грани Si(100). Дальнейшее повышение температуры приводит к изменениям спектров, сходным с описанным для других систем. Отжиг при 450°C существенно уменьшает интенсивность моды *E* и резко усиливает моду *F*. При 630°C эти моды трансформируются в моды *M* и *D*.

Сравнение процессов силицидообразования в исследованных системах показывает, что, несмотря на общее сходство, сценарии их протекания обнаруживают некоторые существенные различия. Так, хотя для систем Co/Si(100) и Co/Si(110) термостимулированные реакции начинаются при близких температурах (260 и 270°C), заметные изменения в фазовом составе поверхности наступают при разных температурах, равных соответственно 360 и 450°C. Для Co/Si(111) начало твердофазных реакций наблюдается при 320°C, а существенные изменения состава поверхности – при 420°C.

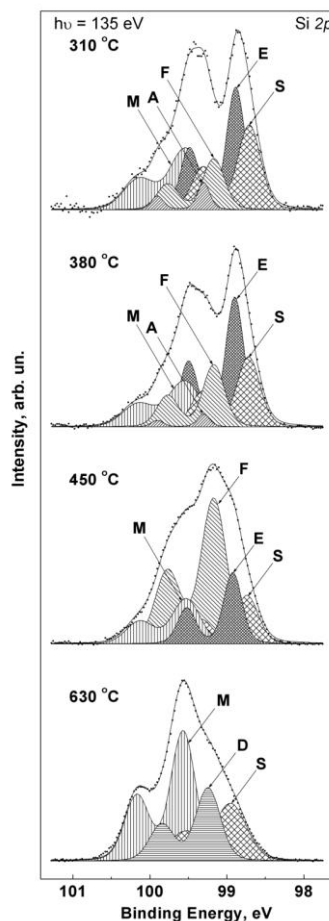


Рис. 3.17. Спектры фотовозбужденных Si 2p электронов, измеренные после отжига образца до различных температур, а также результаты разложения спектров на составляющие для грани Si(110).

Вместе с тем, во всех трех системах обнаружено формирование одних и тех же стабильных силицидов кобальта (Co_2Si , CoSi и CoSi_2) и новой метастабильной фазы Co_3Si . Каждому из этих соединений соответствует своя мода в Si 2p спектре. Значения их энергий связи, полученные для всех исследованных систем, представлены на Рис. 3.18. Видно, что для всех силицидов они хорошо согласуются и имеют следующие значения: 98,91 эВ для Co_3Si ; 99,16 эВ для Co_2Si ; 99,55 эВ для CoSi и 99,28 для CoSi_2 . Наименьшее значение энергии связи характерно для сегрегированного кремния. Увеличение содержания кремния в силициде приводит к росту энергии связи. При переходе от Co_3Si к CoSi оно составляет более 0,6 эВ. Однако для CoSi_2 энергия связи оказывается меньше, чем для CoSi на 0,3 эВ.

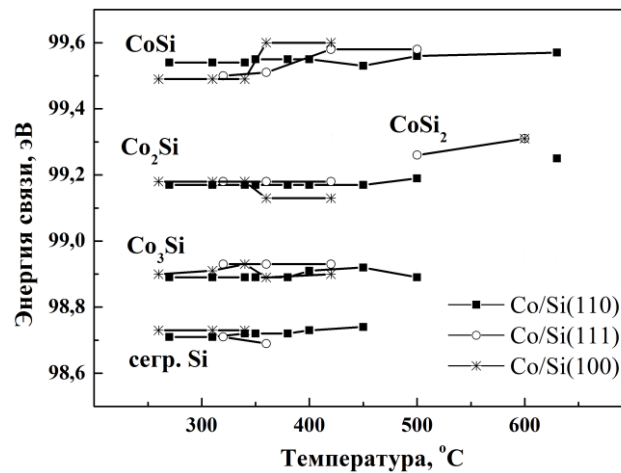


Рис. 3.18. Зависимости энергий связи различных мод в Si 2p спектре от температуры отжига для 3-х граней кремния.

Более детальная информация о строении приповерхностной области образцов после их отжига при различных температурах может быть получена на основе анализа интенсивности мод Si 2p спектров, сходного с анализом, описанным в §3.1. При его проведении использовалась слоистая модель строения приповерхностной области образца, включавшая пленку кобальта и 4 слоя различных силицидов (Co_3Si , Co_2Si , CoSi и CoSi_2). Полагалось, что силициды с более высоким содержанием кремния локализованы в более глубоких слоях. Полученные результаты приведены в Таблице 3.1, где указаны эффективные толщины силицидных слоев, формирующихся при разных температурах.

Из первой таблицы видно, что для системы Co/Si(100) термостимулированные реакции, протекающие при 260°C, приводят к формированию следующих слоев: 0,3 нм Co_3Si , 0,15 нм Co_2Si , а также пленки CoSi толщиной более 0,4 нм (некоторая часть ее может находиться за пределами анализируемого приповерхностного слоя). Указанные слои силицидов покрыты пленкой кобальта толщиной 0,4 нм. После следующего отжига образца при 310°C толщины слоев Co_3Si и Co_2Si увеличиваются, а пленка Co исчезает. После отжига при 340°C слои

силицидов Co_3Si и Co_2Si достигают максимальных толщин равных соответственно 0,4 и 0,5 нм. Повышение температуры до 360°C приводит к полной перестройке Co_3Si в моносилицид кремния и уменьшению толщины слоя Co_2Si до 0,2 нм. При температурах выше 600°C силициды Co_2Si и CoSi перестраиваются в CoSi_2 .

Si(100)

T, °C	260 °C	310 °C	340 °C	360 °C	420 °C	600 °C
Co	4	1	0	0	0	0
Co_3Si	3	3,5	4	0	0	0
Co_2Si	1,5	4	5	2	2	0
CoSi	>6	>6	>6	>13	>13	0
CoSi_2	-	-	-	-	-	>15

Si(111)

T, °C	320 °C	350 °C	420 °C	500 °C	600 °C
Co	5	0	0	0	0
Co_3Si	2	2	0	0	0
Co_2Si	4	4,5	2	0	0
CoSi	>4	>8	>13	2	0
CoSi_2	-	-	-	>13	>15

Si(110)

T, °C	310 °C	340 °C	350 °C	380 °C	400 °C	450 °C	500 °C	630 °C
Co	0,6	0,45	0,35	0,25	0,2	0,1	0	0
Co_3Si	0,25	0,3	0,3	0,25	0,2	0,1	0	0
Co_2Si	0,15	0,2	0,2	0,25	0,3	0,5	0,2	0
CoSi	>0,5	>0,55	>0,65	>0,75	>0,8	>0,8	>1,3	0,35
CoSi_2	-	-	-	-	-	-	-	>1,15

Табл. 3.1. Эффективные толщины (в нм) слоев кобальта и его силицидов, образующихся в процессе отжига трех образцов при различных температурах.

Термостимулированные реакции в системе $\text{Co/Si}(111)$ начинаются при более высокой температуре (320°C) и приводят к формированию 0,2 нм Co_3Si , 0,4 нм Co_2Si и 0,4 нм CoSi , покрытых пленкой металлического кобальта толщиной 0,5 нм. После следующего отжига при 350°C металлическая пленка исчезает, толщины слоев Co_3Si и Co_2Si изменяются незначительно, а толщина пленки CoSi существенно увеличивается. Рост температуры до 360°C приводит к

исчезновению силицида Co_3Si . После отжига образца до 420°C приповерхностная область состоит из 0,2 нм Co_2Si и толстой пленки CoSi . При температурах выше 500°C силицид Co_2Si уже не обнаруживается, а перестраивается в CoSi_2 . Фаза CoSi полностью исчезает после отжига при 600°C .

На грани $\text{Si}(110)$ реакции силицидообразования начинаются при 270°C , но пленка кобальта существует в довольно широком температурном интервале вплоть до 500°C . В этом же диапазоне температур существует и метастабильная фаза Co_3Si , толщина пленки которой мало меняется с ростом температуры. Максимальная толщина (0,28 нм) наблюдается после отжига образца при $340 - 350^\circ\text{C}$. Силициды с более высоким содержанием кремния обнаруживаются в более широком диапазоне температур. Сказанное, по-видимому, справедливо и для соединения CoSi_2 , данные о формировании которого при температурах ниже 600°C не удалось получить из-за высокой поверхностной чувствительности использованного метода.

Таким образом, твердофазные реакции силицидообразования, протекающие в данной системе с повышением температуры, в целом могут быть описаны следующей схемой:



Видно, что с ростом температуры отжига образца происходит перестройка богатых кобальтом силицидов в силициды с меньшим его содержанием. Это свидетельствует о том, что термостабильность силицидов возрастает с увеличением содержания в них кремния. Наиболее устойчивой фазой является CoSi_2 .

§3.4. Магнитные свойства пленок кобальта и его силицидов

Магнитные свойства пленок кобальта и его силицидов изучались с помощью метода магнитного линейного дихроизма (МЛД) в угловом распределении фотоэлектронов при облучении образцов линейно поляризованным светом. Эффект состоит в том, что форма максимума линий фотоэмиссии с остовных уровней атомов магнитных металлов, измеренных в узком телесном угле, зависит от направления намагниченности образца. Магнитная асимметрия в фотоэмиссии $3p$ электронов Co анализировалась путем сравнения спектров, полученных после намагничивания образца в двух противоположных направлениях, лежащих в плоскости поверхности. Назовем эти направления условно «вверх» (M_\uparrow) и «вниз» (M_\downarrow).

Экспериментальные данные, полученные при напылении кобальта на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$, иллюстрирует Рис. 3.19. На ранних стадиях нанесения кобальта (до 0,5 нм включительно) эффект магнитного линейного дихроизма не наблюдается. Спектры $3p$ электронов, измеренные для M_\uparrow и M_\downarrow , полностью совпадают, что свидетельствует об отсутствии ферромагнитного упорядочения интерфейса в плоскости поверхности образца. Вместе с тем

следует отметить, что в данных условиях на поверхности образца уже имеется слой твердого раствора Co-Si толщиной около 0,5 нм, который, как известно, в объемной фазе является ферромагнитным материалом с температурой Кюри T_C , значительно выше комнатной. Отсутствие ферромагнитного упорядочения в плоскости поверхности образца в этом случае может быть связано либо с резким изменением в направлении намагниченности ферромагнитного слоя Co-Si с увеличением его толщины (из перпендикулярного плоскости образца к параллельному ей), либо с размерной зависимостью температуры Кюри, которая типична для тонких пленок [147, 148]. Эффект МЛД был обнаружен после нанесения 0,65 нм Co, когда, как видно из Рис. 3.19, Co 3p спектры становятся чувствительными к изменению направления намагниченности образца. Максимум спектра, соответствующий M_{\uparrow} , в этом случае оказывается сдвинутым к меньшим энергиям связи и является более острым, чем пик спектра, измеренный при M_{\uparrow} .

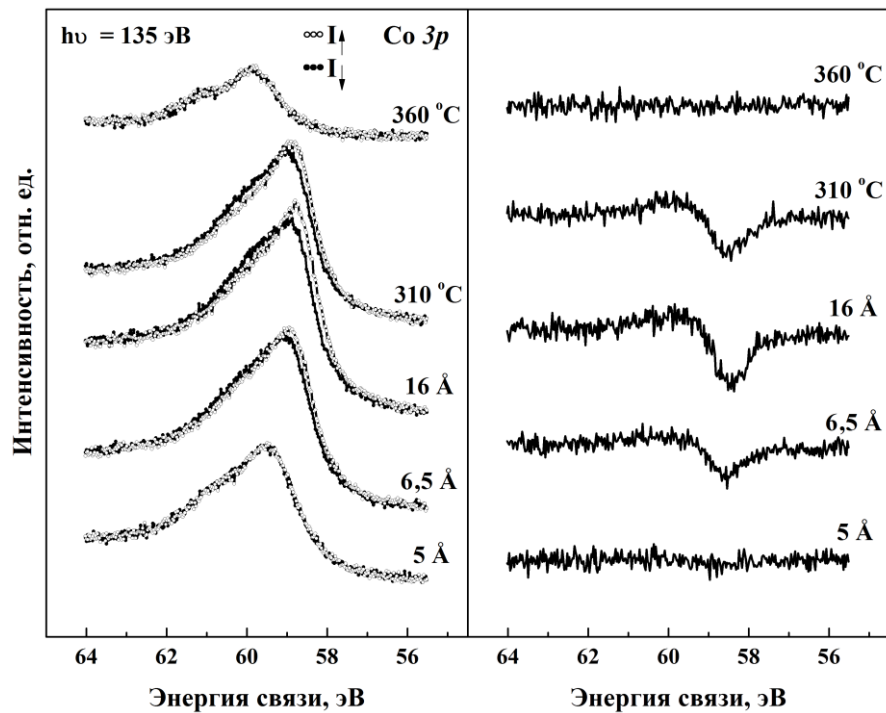


Рис. 3.19. Спектры 3p-электронов кобальта для двух противоположных направлений намагниченности образца и соответствующие им разностные спектры.

Для более наглядного выявления обнаруженных различий были построены разностные кривые. С этой целью сначала из измеренных Co 3p спектров был исключен непрерывный фон неупруго рассеянных электронов, маскирующий эффект МЛД. Сами же разностные спектры, вычисленные по формуле $I_{\uparrow} - I_{\downarrow}$ (где I_{\uparrow} и I_{\downarrow} - интенсивности фотоэмиссии Co 3p электронов в спектрах, соответствующих M_{\uparrow} и M_{\downarrow} при энергии E), показаны в правой части рисунка 3.19. Для покрытия 0,5 нм Co полученные значения с точностью до шумов равны нулю во всем диапазоне энергий. Ситуация меняется в случае нанесения 0,65 нм Co, когда на кривой возникает четкий

минимум при энергии 58,4 эВ, где I_{\downarrow} наиболее значительно превышает I_{\uparrow} , а также максимум при энергии 59,7 эВ. Эти особенности разностного спектра соответствуют подуровням $m_j = \pm 3/2$ мультиплета $Co\ 3p$, на которые он расщепляется обменным взаимодействием. Величина расщепления W , равная в данном случае 1,15 эВ, отражает силу зависящего от спина взаимодействия валентных и остовных электронов и является мерой среднего магнитного момента атомов приповерхностного слоя вещества [133, 149].

Для оценки асимметрии разностного спектра обычно используется величина S , определяемая следующим выражением:

$$S(E) = (I_{\uparrow} - I_{\downarrow}) / (I_{\uparrow} + I_{\downarrow}) \quad (3.8)$$

Нормировка разностного спектра на сумму интенсивностей $I_{\uparrow} + I_{\downarrow}$ делает величину S независимой от содержания кобальта в анализируемом слое. Количественной характеристикой эффекта МЛД является амплитуда A магнитной асимметрии, определяемая следующей формулой:

$$A = \{MAX[S(E)] - MIN[S(E)]\} \times 100\% , \quad (3.9)$$

где значения $MAX[S(E)]$ и $MIN[S(E)]$ соответствуют подуровням $m_j = \pm 3/2$. Величина A является непосредственной мерой магнитного упорядочения интерфейса и характеризует величину его остаточной намагниченности [133, 150, 151].

Зависимость амплитуды магнитной асимметрии от толщины нанесенного слоя кобальта для грани $Si(100)$ показана на Рис. 3.20. Видно, что в диапазоне толщин 0,6 – 0,8 нм она резко возрастает от нуля до ~11 %. Дальнейшее увеличение покрытия сопровождается более медленным ростом амплитуды магнитной асимметрии. Это увеличение A , по-видимому, связано с ростом пленки металлического кобальта на поверхности образца. Увеличению остаточной намагниченности пленки может также способствовать и постепенное уменьшение количества кремния, сегрегированного на поверхности образца. На Рис. 3.20. также представлены зависимости амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыленного кобальта, определенные для двух других граней кремния – $Si(111)$ и $Si(110)$. Видно, что пороги ферромагнитного упорядочения для всех трех систем совпадают и наблюдаются при 0,6-0,7 нм Co . Однако величины амплитуды магнитной асимметрии при дозах напыления, равных 1,4-1,8 нм, заметно отличаются. Для граней $Si(100)$ и $Si(110)$ эти амплитуды составляют примерно 14-16%, тогда как для грани $Si(111)$ – 9-11%. Возможно, эти различия связаны с разной морфологией формирующихся пленок.

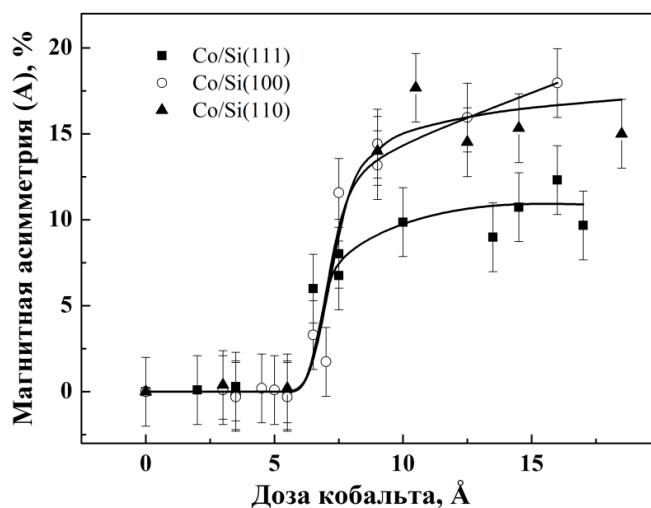


Рис. 3.20. Зависимость амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления кобальта для трех граней кремния.

Влияние твердофазных реакций, протекающих при отжиге образца, на магнитные свойства систем иллюстрируется данными, представленными на Рис. 3.21. Видно, что величина A для всех трех граней не меняется до 250-300 °С, и это обусловлено тем, что в данной области температур термостимулированные реакции еще не протекают. Дальнейшее повышение температуры, однако, приводит к снижению амплитуды магнитной асимметрии, что объясняется началом их протекания. При этом если трансформация пленки кобальта в силицид Co_3Si в соответствии с результатами, приведенными выше, приводит к относительно небольшому снижению амплитуды магнитной асимметрии, то появление фаз немагнитных силицидов Co_2Si , CoSi и CoSi_2 существенно ее понижает. Утрата ферромагнитного упорядочения интерфейса коррелирует с полным исчезновением фаз металлического кобальта и силицида Co_3Si , обусловленным их трансформацией в немагнитные фазы.

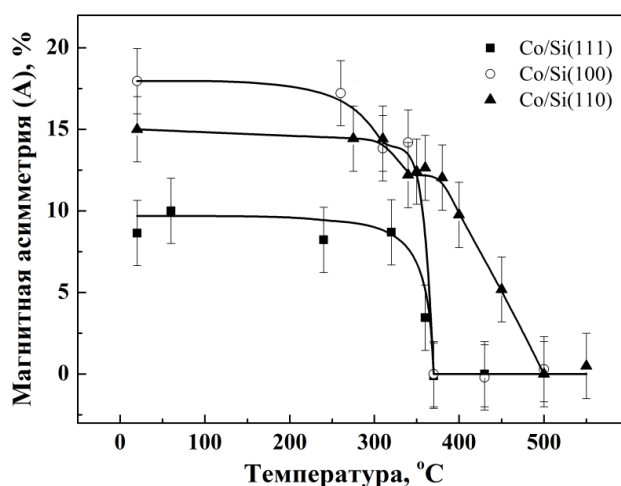


Рис. 3.21. Зависимость амплитуды магнитной асимметрии от температуры отжига образцов для трех граней кремния.

Рассмотрим более подробно процессы, протекающие в системе Co/Si(110) . Из рисунка 3.21 видно, что величина A практически не меняется в диапазоне температур до 300°С.

Повышение температуры до 350°C приводит к ее снижению с 15% до ~12%, и, наконец, в диапазоне температур 400 ÷ 500°C она уменьшается почти до нуля. Исчезновение эффекта МЛД, очевидно, вызвано рассмотренными выше твердофазными реакциями, превращающими магнитные фазы в немагнитные. Для проверки правильности этого вывода было проведено численное моделирование зависимости амплитуды магнитной асимметрии от температуры отжига образца. Оно базировалась на результатах исследования данной системы, представленных в Таблице 1.1. Интенсивности эмиссии 3р-электронов кобальта были рассчитаны по формулам аналогичным использованным в параграфе 3.1:

$$I_{Co} = I_{Co}^{\infty} (1 - e^{-\frac{d_{Co}}{\lambda}}) \quad (3.10)$$

$$I_{Co_3Si} = \frac{3}{4} I_{Co}^{\infty} (1 - e^{-\frac{d_{Co_3Si}}{\lambda}}) e^{-\frac{d_{Co}}{\lambda}} \quad (3.11)$$

$$I_{Co_2Si} = \frac{2}{3} I_{Co}^{\infty} (1 - e^{-\frac{d_{Co_2Si}}{\lambda}}) e^{-\frac{(d_{Co} + d_{Co_3Si})}{\lambda}} \quad (3.12)$$

$$I_{CoSi} = \frac{1}{2} I_{Co}^{\infty} (1 - e^{-\frac{d_{CoSi}}{\lambda}}) e^{-\frac{(d_{Co} + d_{Co_3Si} + d_{Co_2Si})}{\lambda}} \quad (3.13)$$

$$I_{CoSi_2} = \frac{1}{3} I_{Co}^{\infty} (1 - e^{-\frac{d_{CoSi_2}}{\lambda}}) e^{-\frac{(d_{Co} + d_{Co_3Si} + d_{Co_2Si} + d_{CoSi})}{\lambda}} \quad (3.14)$$

Далее эти значения нормировались на общую интенсивность линии кобальта (что позволяло не учитывать величину I_{Co}^{∞}):

$$I'_x = \frac{I_x}{I_{CoSi_2} + I_{CoSi} + I_{Co_2Si} + I_{Co_3Si} + I_{Co}} \quad (3.15)$$

Суммарная величина A_{sum} принималась равной сумме соответствующих значений A для ферромагнитных пленок кобальта и силицида Co_3Si , взятых со статистическими весами, равными вкладу каждого из этих слоев в измеряемый сигнал Co 3р электронов:

$$A_{sum} = I'_{Co_3Si} * A_{Co_3Si} + I'_{Co} * A_{Co} \quad (3.16)$$

Значения A_{Co} и A_{Co_3Si} в соответствии с описанными выше результатами эксперимента принимались равными 15,2 % и 11 %. Результаты расчетов представлены на Рис. 3.22.

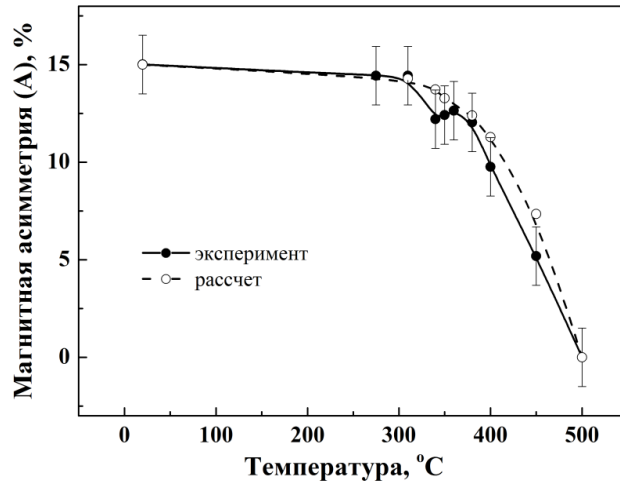


Рис. 3.22. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии от температуры отжига образца для грани Si(110), смоделированная и полученная из эксперимента.

Видно, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом. Отсюда следует, что увеличение температуры отжига, действительно, приводит к постепенной трансформации магнитных фаз в немагнитные. Отмеченное согласие результатов расчета и эксперимента также свидетельствует в пользу правильности выявленной в настоящей работе эволюции строения исследованной системы с повышением температуры.

Глава 4. Сверхтонкие пленки железа, марганца и их силицидов на кремнии

§4.1. Пленки железа и силицидов железа

В данном параграфе будут рассмотрены результаты исследования начальных стадий роста пленок железа на реконструированных поверхностях Si(100)2x1 и Si(111)7x7, а также процессов силицидообразования, протекающих в данных системах при повышенных температурах. В этих же экспериментах проводились и магнитные измерения, что позволило выявить корреляции в изменениях фазового состава, электронного строения и магнитных свойств изученных систем.

4.1.1. Рост пленок железа на кремнии

Динамика изменения Si 2p спектров с увеличением дозы напыления железа на поверхность Si(111)7x7, находящуюся при комнатной температуре, иллюстрируется данными Рис. 4.1. Видно, что форма линии спектров весьма чувствительна к напылению железа. Более детальная информация была получена с помощью процедуры компьютерного разложения спектров на составляющие, результаты которой представлены на этом же рисунке. После напыления пленки железа толщиной 0,2 нм все поверхностные моды атомов кремния исчезают, а вместо них появляются новые компоненты *A* и *J*.

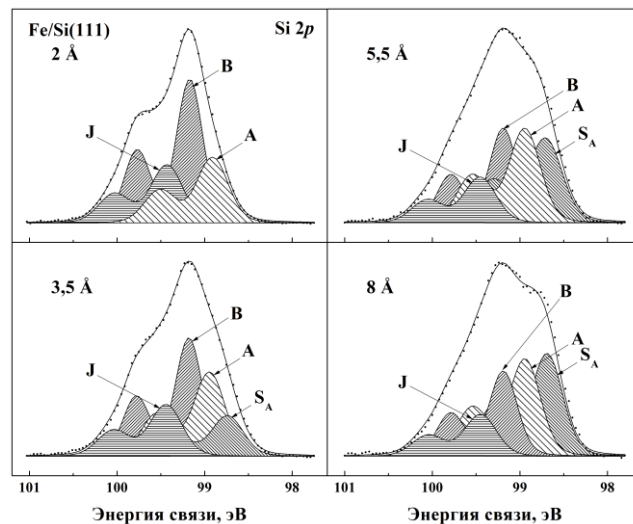


Рис. 4.1. Результаты разложения спектров Si 2p-электронов на элементарные составляющие для чистой и покрытой железом грани кремния Si(111).

При увеличении количества напыленного железа уменьшаются интенсивности компонент *B* и *J*, а мода *A*, наоборот, усиливается. Это говорит о том, что фаза, соответствующая моде *A*, расположена ближе к поверхности, чем фаза, отвечающая компоненте *J*. Поэтому можно сделать вывод о том, что мода *J* обусловлена сверхтонким слоем атомов

кремния, перемешанных с атомами железа, на котором формируется уже другая фаза, за которую отвечает компонента *A*. Величина энергии связи, соответствующей моде *J*, равная 99,43 эВ, характерна для силицида железа FeSi со структурой типа CsCl [3]. Соответствующая величина моды *A* (98,93 эВ), близка к значениям, типичным как для силицида Fe₃Si, так и для твердого раствора кремния в железе. Однако анализ полученных в том же эксперименте спектров валентных электронов (Рис. 4.2) показывает, что моду *A* следует идентифицировать как фазу твердого раствора Fe-Si, так как в спектре отсутствует плоский максимум в области энергий 0,4 – 1,5 эВ, характерный для Fe₃Si.

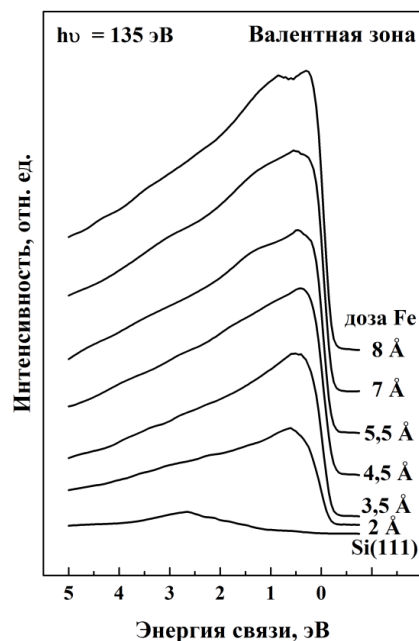


Рис. 4.2. Спектры валентных электронов для чистой и покрытой железом поверхности кремния Si(111).

При дальнейшем напылении железа в Si 2p спектре появляется и усиливается мода *S* (98,72 эВ), которая соответствует кремнию, сегрегированному на поверхности образца (см. §3.1). Наконец, при дозах напыления, превышающих 1 нм Fe, на поверхности образца начинает расти пленка железа, и спектр валентной зоны приобретает вид, характерный для чистого железа.

Перейдем теперь к данным, полученным для грани кремния Si(100) (Рис 4.3). Напыление 0,1 нм Fe на поверхность Si(100)2x1, как и в случае грани Si(111), приводит к исчезновению реконструкция поверхности кремния и появлению мод *I* интерфейсного силицида и *A* твердого раствора кремния в железе. Зависимости интенсивности этих мод от дозы напыления *A* показывают, что твердый раствор Fe-Si формируется в диапазоне покрытий до 0,35 нм Fe. Однако нанесение следующего монослоя (когда покрытие достигает 0,45 нм) приводит к спонтанной перестройке пленки

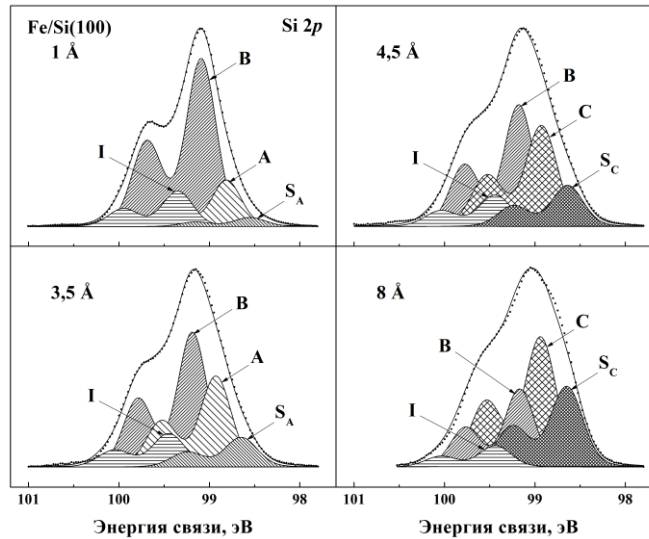


Рис. 4.3. Результаты разложения спектров Si 2p-электронов на элементарные составляющие для чистой и покрытой железом грани кремния Si(100).

твердого раствора Fe-Si в силицид Fe_3Si . Это наглядно видно из спектра валентных электронов, снятого после нанесения 0,45 нм Fe (Рис. 4.4). Основной максимум спектра резко уширяется и приобретает вид, характерный для Fe_3Si [3, 26]. Что же касается энергетического положения моды C, соответствующей Fe_3Si , то оно мало отличается от положения моды A твердого раствора Fe-Si. Так же, как и для системы Fe/Si(111), в данном случае также наблюдается мода S сегрегированного кремния. Формирование пленки Fe_3Si происходит в диапазоне покрытий до 0,8 нм. Далее на ней начинает расти пленка чистого железа.

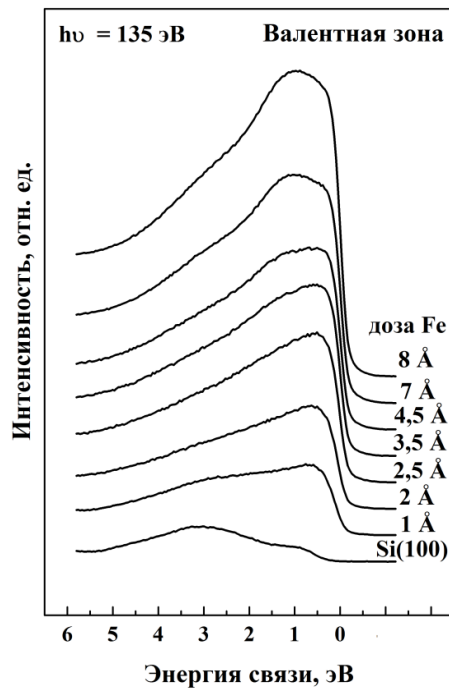


Рис. 4.4. Спектры валентных электронов для чистой и покрытой железом поверхности кремния Si(100).

Таким образом, взаимодействие атомов железа с поверхностями кремния Si(100)2x1 и Si(111)7x7 при комнатной температуре протекает по разным сценариям. На грани Si(100) процесс сразу начинается с формирования пленки твердого раствора Fe-Si с сегрегированным на ее поверхности кремнием, тогда как на грани Si(111) вначале образуется сверхтонкий слой метастабильного силицида FeSi со структурой типа CsCl, уже на котором формируется пленка твердого раствора. При достижении пороговой дозы железа, равной 0,45 нм, твердый раствор на грани Si(100) перестраивается в богатый железом силицид Fe₃Si, который продолжает расти при дальнейшем увеличении степени покрытия. На поверхности образца в этом случае также находится сегрегированный кремний, однако в гораздо меньшей степени, чем в системе Fe/Si(111)7x7. Более сильная сегрегация кремния на грани Si(111), вызвана островковым характером роста пленки твердого раствора.

4.1.2. Реакции силицидообразования в системе Fe/Si

Перейдем теперь к результатам исследования термостимулированных реакций, протекающих при отжиге образцов с нанесенными пленками железа. В результате этих реакций меняется химический состав анализируемой приповерхностной области, и поэтому спектры фотоэлектронов претерпевают значительные изменения. Данные, полученные для покрытия 2.5 нм Fe на грани Si(111), представлены на Рис. 4.5. Отжиг образца при температуре 80°C приводит к восстановлению исчезнувшей после напыления железа линии Si 2p. В ней имеются уже рассмотренные моды A и S твердого раствора Fe-Si и сегрегированного на его поверхности кремния. Помимо них возникает новая компонента D (99,33 эВ) моносилицида железа ε-FeSi [125].

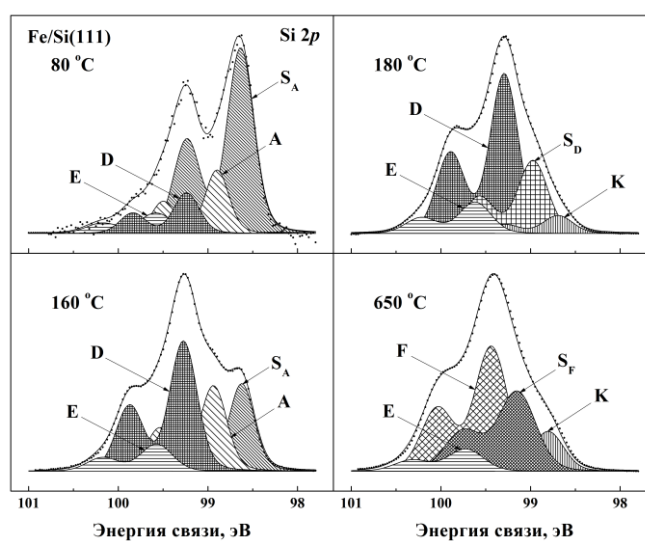


Рис. 4.5. Результаты разложения спектров Si 2p-электронов на элементарные составляющие при отжиге образца Si(111) с напыленной пленкой железа.

При увеличении температуры отжига образца до 160°C существенно уменьшается пик сегрегированного кремния, немного усиливается мода твердого раствора и значительно увеличивается интенсивность моды ϵ -FeSi. Наличие фазы твердого раствора свидетельствует о том, что формирование FeSi протекает через стадию перестройки пленки железа в эту фазу. Компонента A твердого раствора исчезает после отжига образца при 200°C. Начиная с этой температуры и вплоть до 550°C форма линии спектра практически не меняется, и его доминантами являются мода D моносилцида ϵ -FeSi и ее поверхностная составляющая S_D . Этот факт, а также неизменность в данном температурном интервале вида спектра валентной зоны свидетельствуют о постоянстве фазового состава интерфейса.

Последняя из обнаруженных нами твердофазных реакций наблюдалась после отжига образца при 650°C. В этих условиях вместо мод D и S_D появлялись новые компоненты F (99,45 эВ) и S_F , энергетическое положение которых соответствует объемной и поверхностной составляющим полупроводникового дисилицида железа β -FeSi₂ [18]. Синхронные изменения, наблюдавшиеся при этом отжиге в спектре валентной зоны, также подтверждают формирование данной фазы.

Перейдем теперь к результатам исследования системы Fe/Si(100)2x1. Напыление 1,5 нм Fe на поверхность образца привело к затуханию линии 2p-электронов кремния, которая появилась вновь после отжига пленки при температуре 130°C (Рис. 4.6). Основными компонентами линии являются моды C (99,04 эВ) и D (99,38 эВ), которые, как следует из изложенного выше, соответствуют фазам Fe₃Si и ϵ -FeSi. На поверхности образца также присутствует сегрегированный кремний (мода S).

После следующего отжига (250°C) в Si 2p спектре начинает доминировать мода моносилцида ϵ -FeSi. Вклад же компоненты Fe₃Si существенно уменьшается. Это говорит о том, что данный силицид постепенно трансформируется в моносилцид железа, хотя еще и присутствует на поверхности образца. В пользу такого вывода свидетельствует и монотонное уменьшение отношения интенсивностей Fe 3p и Si 2p линий, наблюдающееся в данном температурном интервале.

Процесс формирования фазы ϵ -FeSi завершается после отжига образца при температуре 400°C. Об этом свидетельствуют изменения спектра валентных электронов, который приобретает вид, характерный для данной фазы [3, 152]. Однако форма линии Si 2p спектра при этом меняется слабо. Следует лишь отметить, что в данном диапазоне температур происходит замещение компоненты C предыдущего спектра более широкой составляющей S_D с практически той же энергией связи. Такая динамика изменения компонент позволяет сделать вывод о том, что мода S_D является поверхностной составляющей моды D моносилцида железа.

Последней стадией твердофазной реакции является формирование дисилицида β -FeSi₂. Данная фаза возникла на поверхности образца после его прогрева до температуры 600°C. Основным аргументом в пользу такого вывода также как и в случае грани Si(111) послужили изменения Si 2p спектров и спектров валентных электронов.

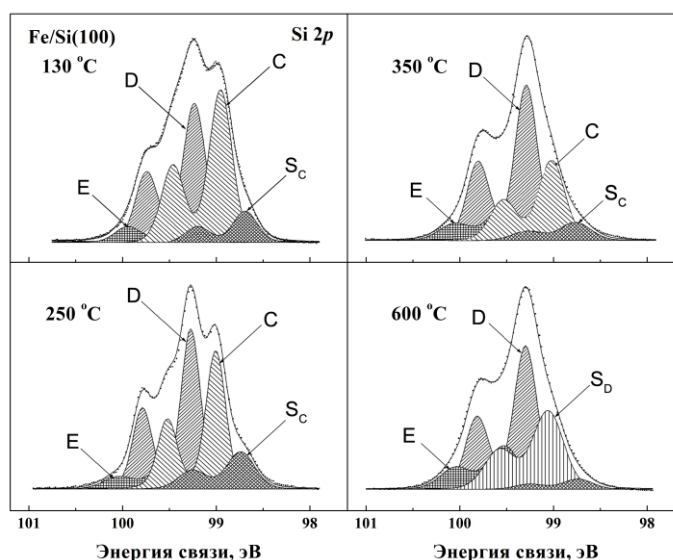


Рис. 4.6. Результаты разложения спектров Si 2p-электронов на элементарные составляющие при отжиге образца Si(100) с напыленной пленкой железа.

Подводя итоги исследования процессов силицидообразования, следует отметить, что термостимулированные реакции в тонких пленках в обеих системах начинаются при сравнительно низких температурах ~100°C. Трансформация пленок железа в моносилицид ϵ -FeSi в случае Si(111)7x7 проходит через стадию формирования твердого раствора Fe-Si, а в системе Fe/Si(100)2x1 - через фазу Fe₃Si. При температурах выше 600°C ϵ -FeSi в обеих системах преобразуется в полупроводниковую фазу β -FeSi₂.

4.1.3. Магнитные свойства сверхтонких слоев железа на кремнии

Обратимся теперь к магнитным свойствам пленок железа, сформированных на поверхности Si(111)7x7. Данные, иллюстрирующие зависимость эффекта магнитного линейного дихроизма от толщины слоя железа, нанесенного на поверхность кремния, показаны на Рис. 4.7. В левой его части приведены спектры 3p электронов железа, измеренные после намагничивания образца в двух противоположных направлениях. Для более наглядного выявления различий в этих спектрах были построены разностные кривые, показанные в правой части рисунка. Из нее видно, что после напыления 0.45 нм железа разностная кривая представляет собой шумовую линию, что говорит об отсутствии эффекта МЛД.

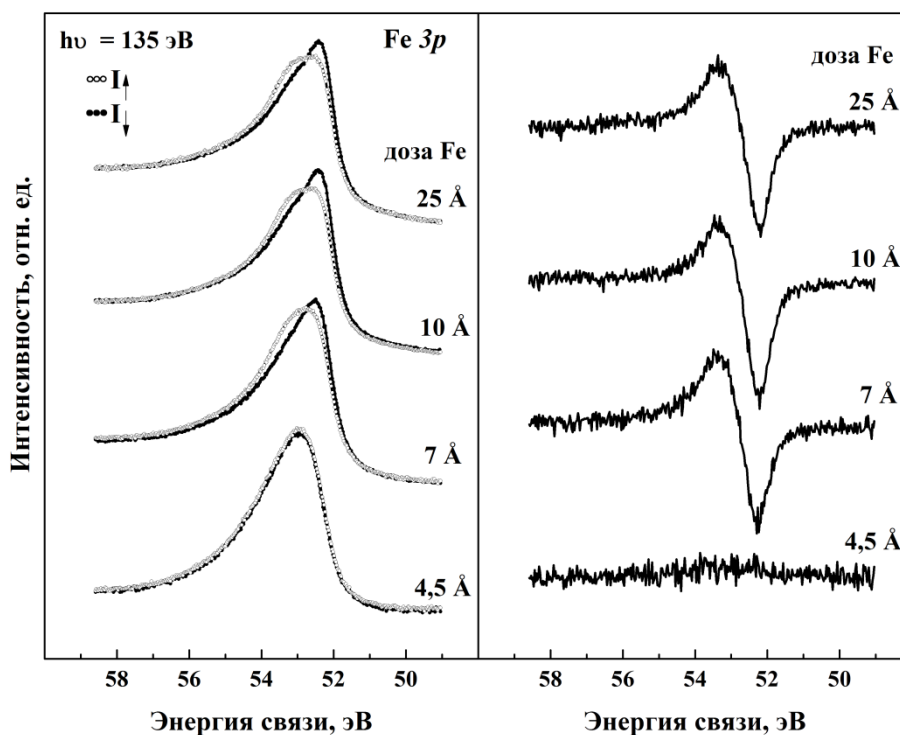


Рис. 4.7. Спектры Fe 3p электронов, полученные в ходе нанесения железа на поверхность Si(111)7x7 для двух противоположных направлений магнитного поля, и соответствующие им разностные спектры.

Эффект был обнаружен после напыления 0,7 нм Fe. Видно, что спектр $I_{\downarrow}(E)$, измеренный на данном этапе, характеризуется более острым пиком, смещенным в область меньших энергий связи, чем спектр $I_{\uparrow}(E)$ образца, намагниченного в противоположном направлении. При этом в разностной кривой появляется четкий максимум и минимум.

Экспериментальные результаты, полученные для системы Fe/Si(100), иллюстрируются данными Рис. 4.8. Как и для системы Fe/Si(111), эффект МЛД не наблюдается при дозах напыления менее 0,6 нм Fe. Это свидетельствует об отсутствии ферромагнитного упорядочения интерфейса в плоскости поверхности образца на стадиях формирования твердого раствора кремния в железе и последующей его перестройки в Fe_3Si (при 0.45 нм Fe). Эффект возникает лишь после нанесения 0,7 нм железа. Появление ферромагнитного упорядочения в Fe_3Si , также как и в случае твердого раствора Fe-Si, сформированного на Si(111), носит пороговый характер и отражает зависимость магнитных свойств Fe_3Si от толщины сформированного слоя.

Количественной характеристикой эффекта магнитного линейного дихроизма служит амплитуда магнитной асимметрии A , которая рассчитывается по формулам, представленным в §3.4. Зависимость этого параметра от толщины нанесенного слоя железа для обеих исследованных систем показана в левой части Рис. 4.9. Видно, что для грани Si(111) в диапазоне 0,5 – 0,7 нм она резко возрастает от нуля до ~15%. Дальнейшее увеличение количества нанесенного металла до 1,1 нм приводит лишь к незначительному росту величины

A , которая достигает 17 %. Наконец, увеличение покрытия до 2,5 нм не оказывает заметного влияния ни на величину амплитуды магнитной асимметрии, ни на энергетическое расщепление подуровней $m_j = \pm 3/2$. Это свидетельствует о том, что твердый раствор Fe-Si, формирующийся при напылении 1,1 нм Fe, по своим магнитным свойствам близок к пленке железа, возникающей на поверхности образца после нанесения 2,5 нм Fe.

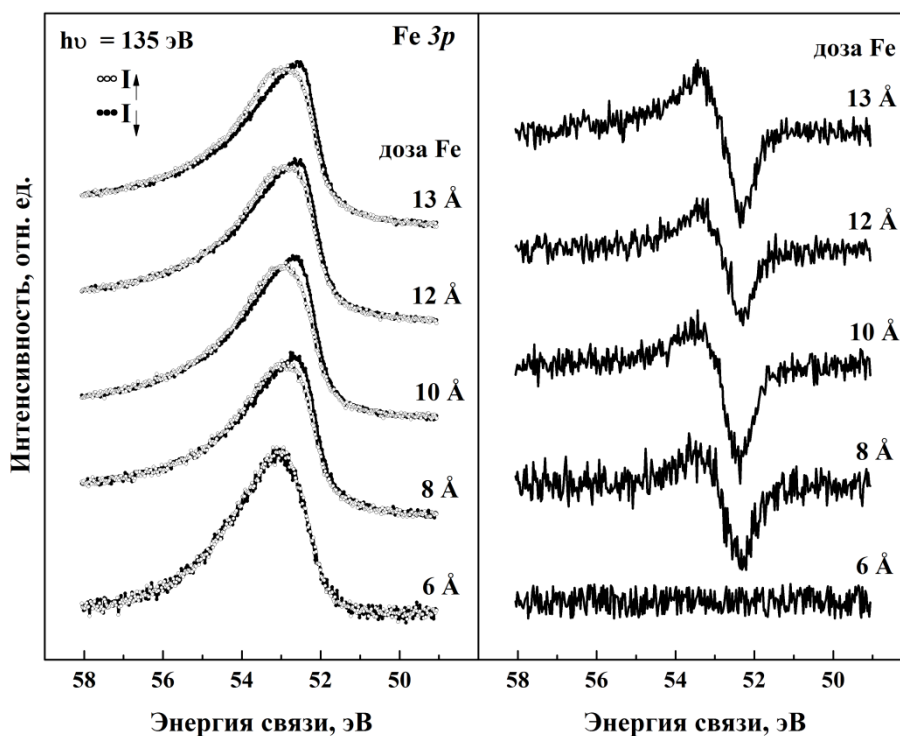


Рис. 4.8. Спектры Fe 3p электронов, полученные в ходе нанесения железа на поверхность Si(100)2x1 двух противоположных направлений магнитного поля.

Величина параметра A , полученная нами для этой пленки, достаточно близка к данным работы [153], авторы которой для *bcc* пленки железа толщиной 7,9 нм, выращенной на поверхности Ag(001), приводят значение A , равное 14,4 %. Отмеченное согласие результатов с литературными данными позволяет, в частности, полагать, что в сформированной пленке твердого раствора, как и в чистом железе, средний магнитный момент атомов Fe составляет $\sim 2,2 \mu_B$ [154].

Значения амплитуд магнитной асимметрии, характеризующие магнитные свойства пленок железа на грани Si(100), также приведены на Рис. 4.9. При увеличении покрытия от 0,6 до 0,7 нм величина A резко возрастает до 11%, а потом плавно увеличивается до 16% при напылении 1,3 нм железа. Значение, полученное при напылении 0,7 нм, существенно ниже аналогичной величины для интерфейса Fe/Si(111). Указанное отличие обусловлено главным образом различиями химического состава интерфейсов. Так, если в случае системы Fe/Si(111) после нанесения 0,8 нм Fe образуется твердый раствор Fe-Si, то для Fe/Si(100) возникает

силицид Fe_3Si . В этом соединении, как известно, имеются две группы атомов железа (Fe_A и Fe_B), занимающих в кристаллической решетке неэквивалентные места и обладающих существенно разными магнитными моментами, равными соответственно $\sim 2,3 \mu\text{B}$ и $\sim 1,2 \mu\text{B}$ [155]. Поэтому среднее значение магнитного момента атомов железа в Fe_3Si , равное $\sim 1,6 \mu\text{B}$, существенно меньше соответствующей величины для твердого раствора Fe-Si. Поскольку степень выраженности эффекта МЛД определяется именно средними значениями магнитных моментов атомов Fe, то этим и объясняется ослабление поверхностного ферромагнетизма в случае системы Fe/Si(100).

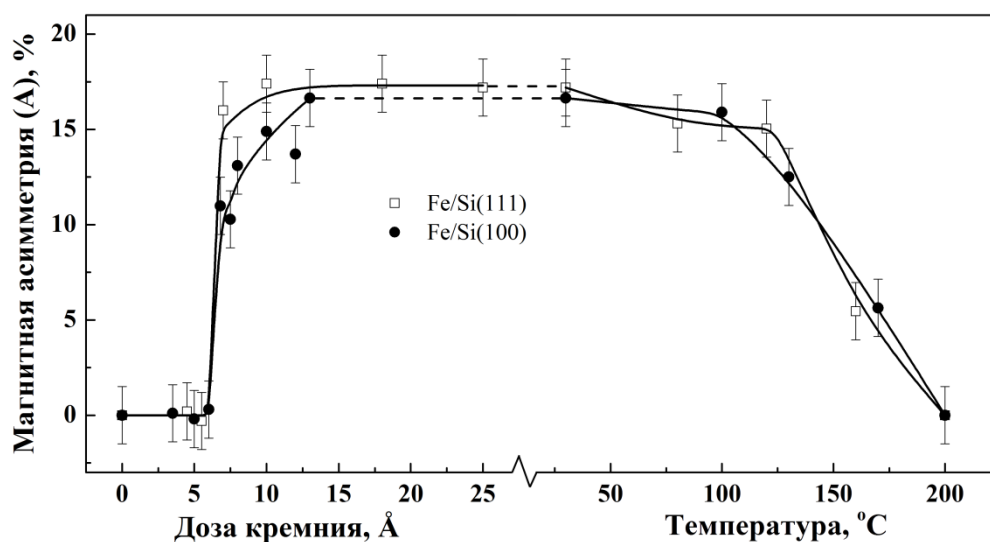


Рис. 4.9. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии (A) Fe 3p спектров от степени покрытия (левая часть рисунка) и от температуры отжига (правая часть), полученные для исследованных систем.

Влияние на магнитные свойства интерфейса твердофазных реакций, протекающих при отжиге образца, иллюстрируется данными, представленными в правой части Рис. 4.9 и на Рис. 4.10. Видно, что интерфейс Fe/Si(111) обладает невысокой термической стабильностью, и даже отжиг при 80°C приводит к некоторому снижению амплитуды магнитной асимметрии. Это изменение можно объяснить отмеченным выше началом протекания термостимулированных процессов. При этом если трансформация пленки железа в твердый раствор в соответствии с результатами, приведенными выше, не приводит к изменению величины A, то появление фазы немагнитного моносилицида $\epsilon\text{-FeSi}$ снижает средний магнитный момент атомов железа и влияет на этот параметр. Дальнейшее повышение температуры отжига (до 120°C) сначала практически не меняет магнитных свойств интерфейса, а затем (в диапазоне температур $120 - 160^\circ\text{C}$) приводит к резкому снижению амплитуды магнитной асимметрии, которая достигает нуля при 200°C . Утрата ферромагнитного упорядочения интерфейса коррелирует с полным исчезновением фазы Fe-Si, обусловленным ее трансформацией в фазу $\epsilon\text{-FeSi}$.

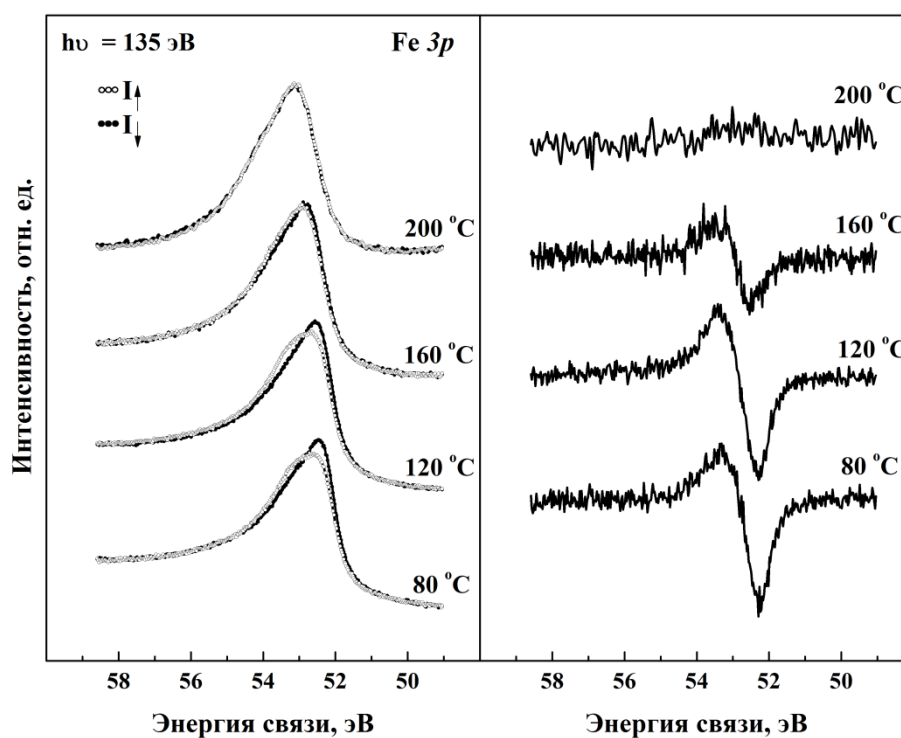


Рис. 4.10. Спектры Fe 3p электронов, полученные после отжига образца Si(111) для двух противоположных направлений магнитного поля, и соответствующие им разностные спектры.

Что же касается термической стабильности магнитного интерфейса Fe/Si(100), то, как и в случае системы Fe/Si(111), трансформация Fe_3Si в $\epsilon\text{-FeSi}$, происходящая при отжиге образца, также приводит к исчезновению ферромагнитного упорядочения (Рис. 4.9).

Таким образом, в обеих исследованных системах ферромагнитное упорядочение пленок в плоскости поверхности носит пороговый характер и обнаруживается после нанесения ~ 0.7 нм Fe. При этом величина остаточной намагниченности интерфейса Fe/Si(111) примерно на 20% превышает соответствующее значение для интерфейса Fe/Si(100). Эти различия объясняются разной природой химических фаз, образующихся на ранней стадии формирования интерфейсов, и в частности, различиями средних магнитных моментов атомов железа в Fe_3Si и в растворе Fe-Si. Показано также, что величины остаточной намагниченности и среднего магнитного момента атомов Fe в пленке твердого раствора близки к соответствующим параметрам пленки железа толщиной примерно 1.5 нм. Твердофазные реакции силицидообразования в обеих системах начинаются при сравнительно низких температурах (около 100°C). Результатом этих процессов является утрата ферромагнитного упорядочения интерфейса при отжигах до температуры 200°C .

§4.2. Сверхтонкие слои железа на вицинальных поверхностях кремния

В этом параграфе будут рассмотрены результаты исследования особенностей роста сверхтонких слоев железа и силицидов железа на вицинальных (ступенчатых) поверхностях кремния с целью выявления взаимосвязи между химическим составом пленок, их электронным строением, морфологией и магнитными свойствами. Использование вицинальных поверхностей открывает возможность формирования упорядоченных ансамблей островков и проволок железа нанометрового размера, магнитные свойства которых могут существенно отличаться от свойств тонких пленок и представляют большой научный и практический интерес [156].

В первой серии экспериментов в качестве подложек применялись монокристаллы кремния, на поверхность которых была выведена грань Si(556). Отклонение такой поверхности от грани Si(111) составляет 5° в азимутальной плоскости [-211]. Для получения подложек с регулярной системой террас и ступеней кремниевые образцы подвергались специальной термообработке в сверхвысоком вакууме. Данная процедура включала в себя длительное обезгаживание при температуре 600°C , очистку поверхности при 1200°C в течение 5 – 10 сек, быстрое охлаждение до 860°C и, наконец, медленное охлаждение до комнатной температуры со скоростью около 1° в секунду. В результате такой процедуры на поверхности кремния образовывалась регулярные террасы шириной 12 нм, разделенные ступенями высотой 3 монослоя. При этом на поверхности террас наблюдалась реконструкция типа 7×7 . Для активации процесса самоорганизации наноструктур железа на ступенчатых подложках поверхность кремния пассивировалась сверхтонкими пленками серебра. С этой целью на поверхность образца, нагретого до температуры 500°C , наносился монослой серебра, что приводило к формированию устойчивой поверхностной фазы $\text{Ag/Si}(111)\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Можно было ожидать, что такая структура ослабит химическое взаимодействие атомов железа с кремнием и будет способствовать усилению их миграции по поверхности образца на начальных стадиях роста пленки железа.

Данные, иллюстрирующие морфологию пленки железа, формирующейся при комнатной температуре на ступенчатой поверхности $\text{Ag/Si}(111)\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, показаны на Рис. 4.11. На нем представлены типичные топографические изображения участков поверхности образца размером $1400 \times 1400 \text{ нм}^2$, полученные методом атомно-силовой микроскопии после нанесения 0,7 и 1,6 нм Fe. Видно, что в первом случае на поверхности $\text{Ag/Si}(111)\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ формируется система наноразмерных полос, ориентированных вдоль ступеней подложки (в вертикальном направлении на Рис. 4.11). Причем, сами полосы состоят из кластеров диаметром около 20 нм. При покрытиях, превышающих $\sim 1 \text{ нм Fe}$ (нижнее изображение на Рис. 4.11), в картинах

появляются также более крупные островки диаметром порядка 100 нм. Их количество и размеры увеличиваются с ростом дозы напыления.

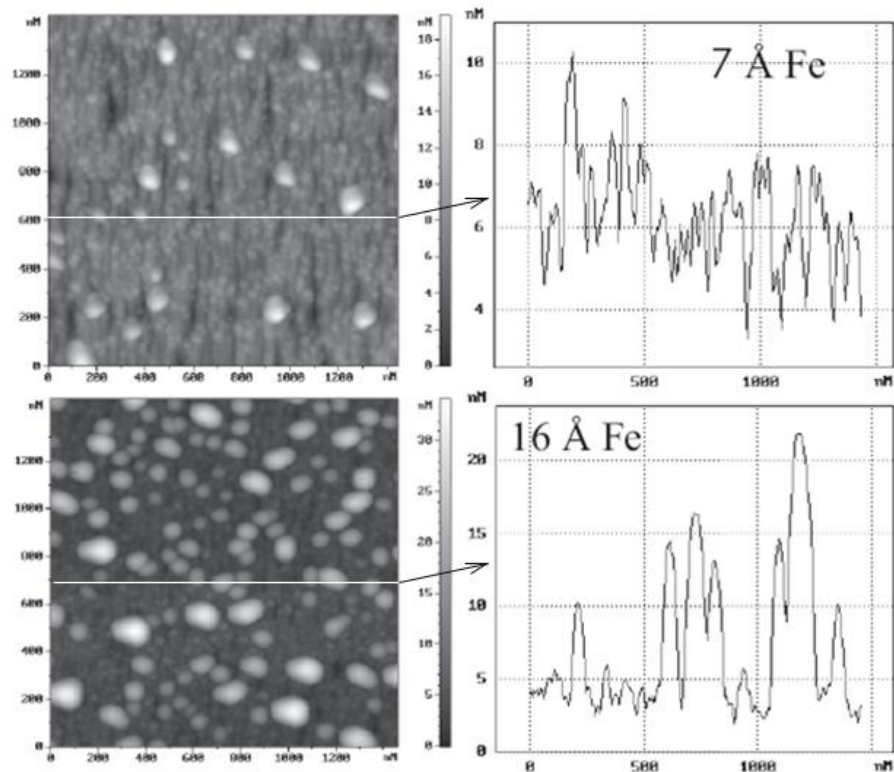


Рис. 4.11. Топографические изображения наноструктур железа, формирующихся на вицинальной поверхности Si(111)-Ag $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. В правой части рисунка показаны профили высот вдоль двух линий, отмеченных на изображениях слева.

Результаты исследования рассматриваемой системы, полученные методом ФЭС с применением синхротронного излучения, показаны на Рис. 4.12. На нем приведены типичные спектры Si 2p электронов, снятые для разных доз напыления железа. На этом же рисунке воспроизведены результаты аналогичного эксперимента, проводившегося в тех же условиях, но с использованием другой подложки - чистой реконструированной поверхности Si(111)7 \times 7. Сопоставление приведенных данных наглядно демонстрирует практически полное совпадение спектров, полученных в обоих экспериментах при близких значениях дозы напыления.

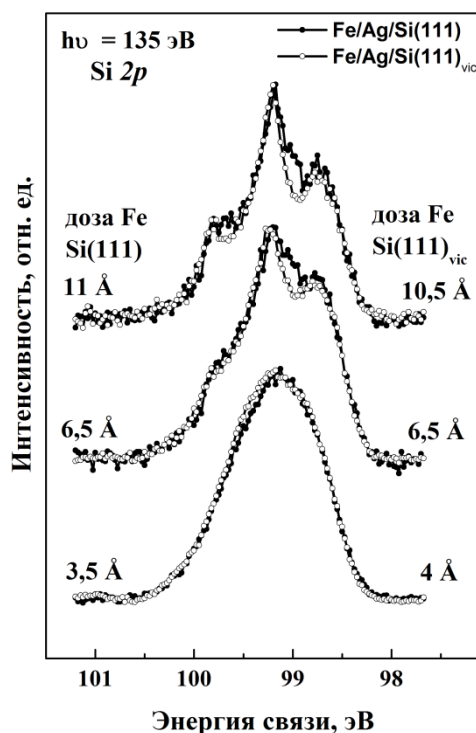


Рис. 4.12. Спектры фотовозбужденных Si 2p электронов, измеренные после нанесения различных доз железа на поверхности сингулярной и вицинальной грани кремния Si(111) покрытой серебром.

Это свидетельствует о том, что сценарий формирования интерфейса Fe/Si(111), описанный в §4.1, реализуется и в случае вицинальной грани Si(111), покрытой серебром. Сделанный вывод подтверждается также динамикой изменения спектров валентной зоны, наблюдавшейся в данном эксперименте (Рис. 4.13). Так, например, спектр, измеренный после нанесения на ступенчатую подложку 0,1 нм Fe, соответствует спектру моносилцида железа со структурой типа CsCl, а спектр, снятый после напыления 0,65 нм Fe, - твердому раствору кремния в железе. При дозах напыления более 1 нм Fe спектры начинают приобретать вид, характерный для пленки чистого железа. Следует подчеркнуть, что такая же последовательность формирования фаз наблюдалась и при нанесении железа на сингулярную поверхность Si(111), покрытую серебром. Таким образом, наличие на поверхности кремния системы ступенек и поверхностной фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag не оказывает существенного влияния на химический состав формирующегося интерфейса Fe/Si.

Сопоставление описанных результатов анализа спектров с рассмотренными выше данными, полученными методом атомно-силовой микроскопии, позволяет сделать вывод о том, что сформированные наноразмерные полосы, наблюдавшиеся вдоль ступеней подложки, образованы кластерами твердого раствора кремния в железе. В то же время более крупные островки, появлявшиеся при дозах напыления более 1 нм Fe, по-видимому, состоят из чистого железа.

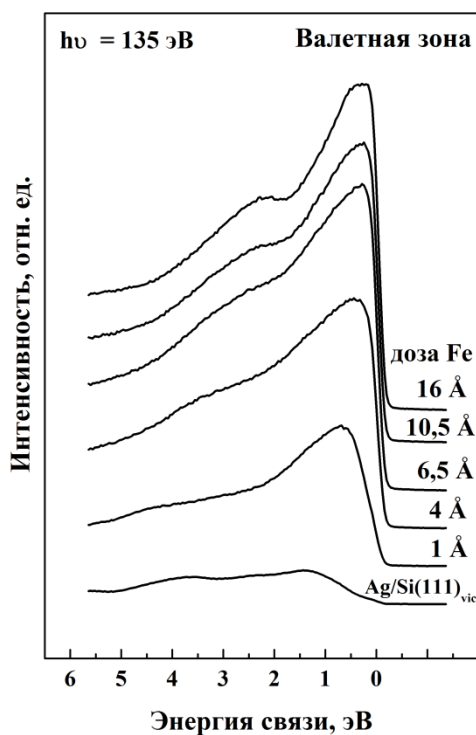


Рис. 4.13. Спектры валентных электронов, измеренные после нанесения различных доз железа на поверхность вицинальной грани кремния Si(111), покрытой серебром.

Рассмотрим теперь магнитные свойства сформированных структур. Полученные экспериментальные данные показаны на Рис. 4.14. Видно, что при малых дозах напыления железа (менее 0,65 нм) намагничивание образца не оказывает влияния на спектры Fe 3p электронов.

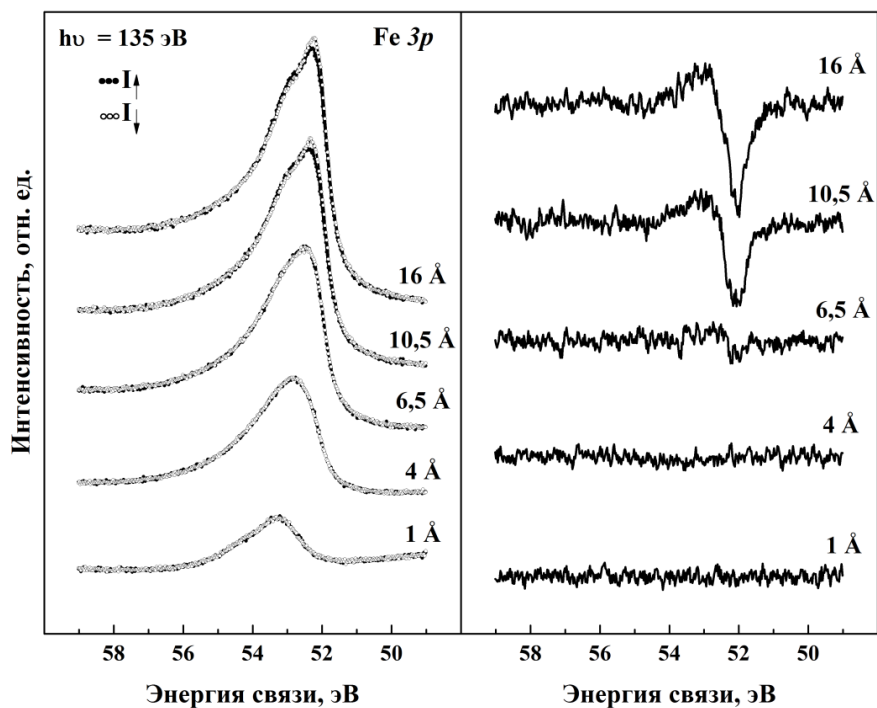


Рис. 4.14. Спектры Fe 3p электронов, измеренные после нанесения различных доз железа на поверхность Ag/Si(111)_{vic}- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ при двух противоположных ориентациях магнитного поля, а также разностные кривые.

Отсутствие эффекта МЛД свидетельствует о том, что кластеры твердого раствора кремния в железе не являются ферромагнитными. Вместе с тем, как уже отмечалось в предыдущем параграфе, пленки этого же твердого раствора, образующиеся в сходных условиях на поверхности сингулярной грани Si(111), демонстрируют достаточно сильный эффект МЛД. В данном же случае этот эффект начинает проявляться лишь при дозе напыления, равной 1 нм Fe.

Влияние ступенчатости подложки на вид размерной зависимости эффекта МЛД иллюстрируется Рис. 4.15. На нем показаны данные, полученные в двух экспериментах, в которых железо наносилось на сингулярную и вицинальную грани, покрытые пленкой серебра. Видно, что обе зависимости имеют пороговый характер. В случае сингулярной грани Si(111), пассивированной серебром, ферромагнитное упорядочение пленки наступает после нанесения 0,6 нм Fe.

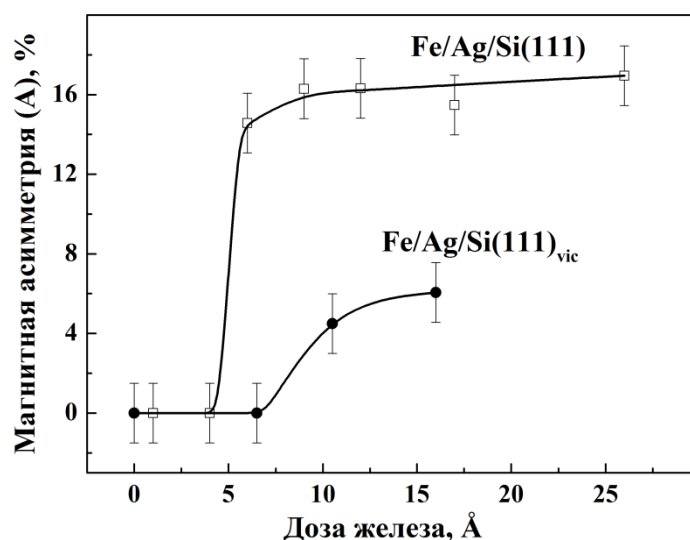


Рис. 4.15. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления железа, полученные для двух исследованных систем.

В случае вицинальной грани порог ферромагнитного упорядочения наступает при заметно более высоких покрытиях (~ 1 нм Fe). Кроме того, соответствующая зависимость характеризуется более низкими значениями амплитуды магнитной асимметрии. Если для пленок железа величина A достигает 17 %, то для наноструктур железа на вицинальной поверхности она не превышает 6%. Интересной особенностью данной системы является обнаруженная нами корреляция порога ее ферромагнитного упорядочения с появлением на поверхности образца крупных островков железа. Отсутствие же магнетизма на более ранней стадии формирования системы, когда на поверхности подложки образовывалась система наноразмерных полос твердого раствора кремния в железе, может иметь две причины. Во-первых, – магнитной анизотропией системы. Как известно, ось легкого намагничивания

нанопроволок обычно совпадает с ними [157]. В данном же случае полосы вытянуты вдоль ступеней, а магнитное поле прикладывалось в поперечном направлении. Во-вторых, как уже отмечалось, сами полосы были образованы довольно мелкими кластерами. Причем, реальный их размер мог быть заметно меньше указанного выше значения 20 нм из-за окисления кластеров на атмосфере в течение недели, разделявшей проведение измерений на синхротроне и атомно-силовом микроскопе. Учитывая малый размер частиц, можно сделать вывод, что сформированные кластеры твердого раствора обладали суперпарамагнитными свойствами и не намагничивались при комнатной температуре.

Что же касается затягивания порога появления эффекта МЛД для данной системы, то оно может быть объяснено тем, что ферромагнитные свойства системы определяются крупными островками железа. Этим же фактором объясняются и наблюдаемые низкие значения амплитуды магнитной асимметрии. При дозах напыления менее 1,5 нм Fe, крупные островки занимают сравнительно небольшую долю поверхности образца (до 30%). Остальная же ее часть, покрытая твердым раствором кремния в железе, вклад в эффект МЛД не дает. По мере увеличения дозы напыления островки железа укрупняются, количество их возрастает, и величина A постепенно увеличивается. Можно ожидать, что на стадии коалесценции островков она достигнет значения, характерного для сплошной пленки железа.

Таким образом, наличие ступеней на поверхности кремния Si(111) практически не влияет на фазовый состав приповерхностной области образца в процессе нанесения железа, однако оказывает влияние на морфологию и магнитные свойства формирующихся структур. Порог появления эффекта магнитного линейного дихроизма наблюдается при значительно большей степени покрытия образца железом, а величина эффекта оказывается существенно более низкой по сравнению с сингулярной гранью кремния Si(111).

Во второй серии экспериментов, целью которой было исследование магнитной анизотропии пленок железа, сформированных на вицинальной поверхности кремния, в качестве подложек использовались монокристаллы кремния, поверхность которых имела отклонение 4° от грани Si(100) в направлении [001]. Для получения ступенчатой поверхности с регулярной системой террас образцы подвергались описанной выше процедуре термообработки в сверхвысоком вакууме. В данном случае она приводила к формированию, преимущественно, моноатомных ступеней. Далее на эту чистую, либо пассивированную серебром поверхность наносились тонкие пленки Fe возрастающей толщины. Типичные спектры Si 2p электронов, полученные в ходе такого эксперимента показаны на Рис. 4.16, а результаты их разложения на составляющие - на Рис. 4.17. Для удобства сопоставления на этом же рисунке представлены данные, полученные для сингулярной поверхности кремния.

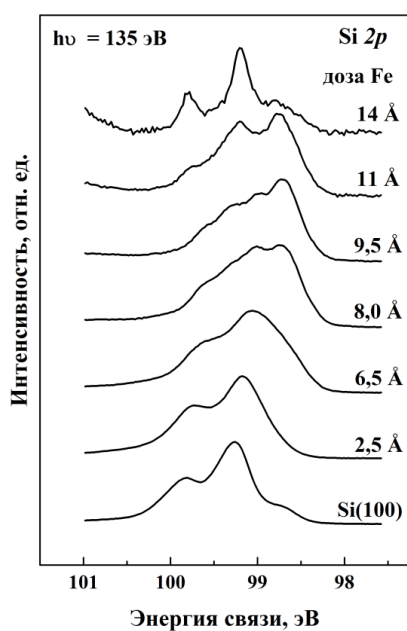


Рис. 4.16. Спектры Si 2*p*-электронов, измеренные в ходе напыления железа на вицинальную поверхность Si(100).

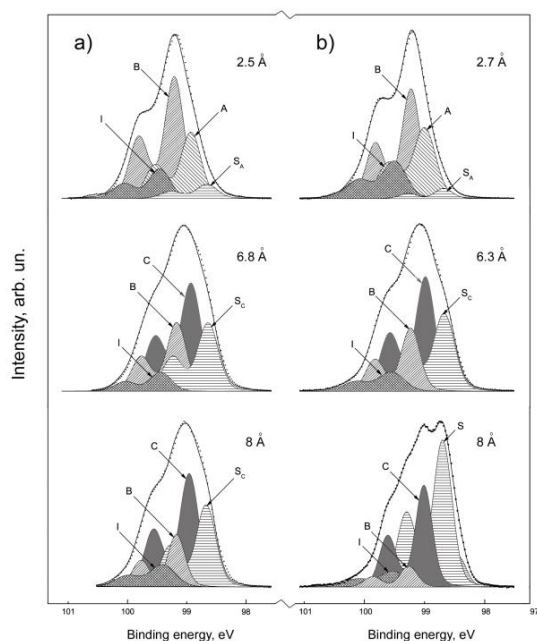


Рис. 4.17. Разложение на составляющие спектров, полученные для различных доз напыления железа на сингулярную (а) и вицинальную (б) поверхности Si(100).

Видно, что для ступенчатой поверхности кремния спектры почти такие же, как и для образца с гладкой поверхностью. Фазовый состав поверхностных слоев в обоих случаях практически одинаков: образованию пленки чистого железа предшествует формирование твердого раствора кремния в железе и богатого железом силицида Fe_3Si . Таким образом, на ранней стадии роста пленки железа (до $\sim 0,7$ нм Fe) фактор ступеней не оказывает большого влияния на динамику изменения спектров с покрытием, и начальные стадии формирования интерфейса Fe/Si протекают сходным образом на обеих подложках. Главные отличия связаны с количеством сегрегированного кремния (мода S). В случае вицинальной поверхности Si(100) при дозе напыления 0,8 нм Fe мода сегрегированного кремния становится доминирующей в спектре.

Для выявления эффекта магнитной анизотропии пленок, сформированных на ступенчатых подложках, образцы намагничивались как вдоль ступеней подложки, так и перпендикулярно им. Схема эксперимента показана на Рис.4.18.

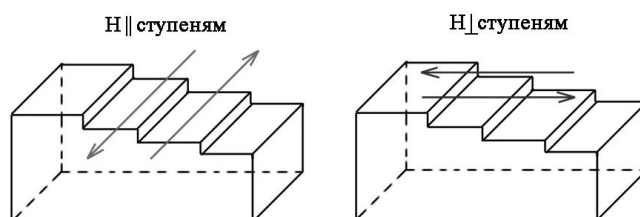


Рис. 4.18. Схема проведения эксперимента.

Результаты, полученные для случая, когда магнитное поле было ориентировано вдоль ступеней, представлены на Рис. 4.19. В левой его части приведены спектры, измеренные после нанесения на поверхность образца различных доз напыления железа. Видно, что спектры $I\uparrow(E)$ и $I\downarrow(E)$, снятые при двух противоположных направлениях намагниченности образца, на ранних стадиях напыления совпадают, так что эффект МЛД не наблюдается. Спектры становятся чувствительными к направлению намагниченности образца после нанесения 0,75 нм Fe. Это хорошо видно на разностных кривых ($I\uparrow - I\downarrow$), показанных в правой части Рис. 4.19.

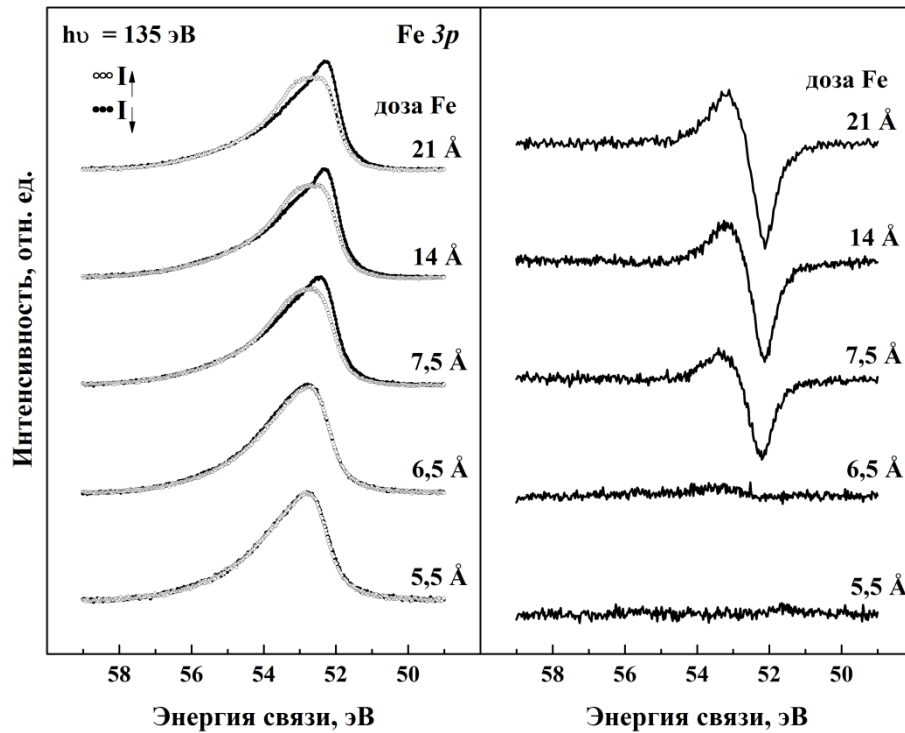


Рис. 4.19. Спектры Fe 3p электронов, измеренные после намагничивания образца в двух противоположных направлениях параллельных ступеням подложки (а), и соответствующие им разностные кривые (б).

Зависимости амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления железа на ступенчатую поверхность кремния приведены на Рис. 4.20.

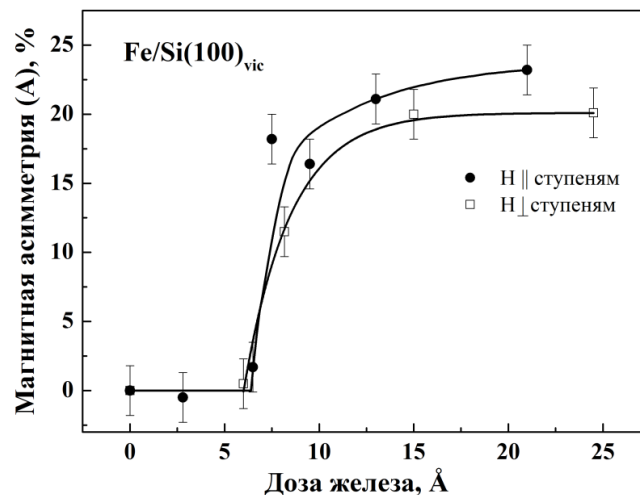


Рис. 4.20. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления железа.

На нем показаны данные для образцов, которые намагничивались как вдоль ступеней подложки, так и перпендикулярно им. Видно, что зависимости сходны. Обе они демонстрируют пороговый характер эффекта МЛД и ферромагнитного упорядочения пленок железа.

Однако максимальные значения A оказываются зависящими от ориентации вектора напряженности магнитного поля относительно ступеней подложки. Так, намагниченность пленки в направлении ступеней примерно на 25 % выше, чем в перпендикулярном направлении. Это свидетельствует о том, что пленки железа, формирующиеся на вицинальной поверхности, обладают магнитной анизотропией. Причиной обнаруженного эффекта является специфическая морфология пленок. На ранних стадиях их роста на вицинальной поверхности кремния могут образовываться квазиодномерные структуры, вытянутые вдоль ступеней подложки, что и приводит к появлению оси легкого намагничивания в данном направлении.

Сходные закономерности ферромагнитного упорядочения пленок железа были обнаружены и в экспериментах, выполненных на ступенчатых поверхностях Si(100), пассивированных сверхтонкими пленками серебра, методика формирования которых была описана выше. Соответствующие данные приведены на Рис. 4.21. Видно, что и в этом случае при намагничивании образца вдоль ступеней величина A оказалась выше, чем при намагничивании поперек ступеней.

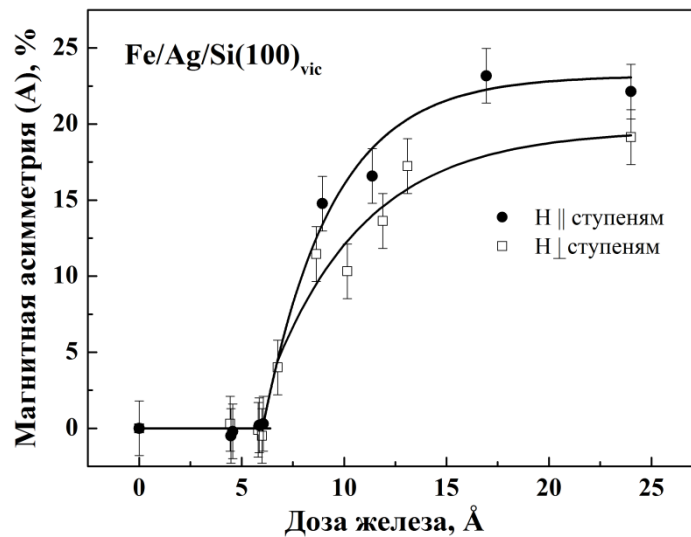


Рис. 4.21. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления железа

Таким образом, наличие ступеней на вицинальной поверхности Si(100) не оказывает сильного влияния на формирование интерфейса Fe/Si. Оно проявляется лишь в усилении сегрегации кремния на поверхности образца. Однако этот фактор влияет на морфологию пленки и приводит к появлению магнитной анизотропии. Ферромагнитное упорядочение пленки вдоль поверхности имеет пороговый характер и наступает на стадии формирования

силицида Fe_3Si (после нанесения 0,7 нм Fe). Дальнейшее напыление Fe приводит к росту пленки железа, намагниченность которой достигает насыщения после напыления 2 нм Fe.

§4.3. Рост пленок марганца на поверхностях $\text{Si}(100)2 \times 1$ и $\text{Si}(111)7 \times 7$

Экспериментальные данные, характеризующие начальные стадии роста пленок марганца на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$, приведены на Рис. 4.22 - 4.24. На первом из них представлены Si 2p спектры. Напыление марганца на образец сопровождается затуханием линии кремния, изменением ее формы и значительным энергетическим сдвигом в сторону меньших энергий связи. Поэтому для данной системы также можно сделать вывод о ее высокой реакционной способности и об образовании в приповерхностной области образца силицидов марганца либо других фаз с участием атомов кремния и марганца.

Спектры 3p электронов марганца, измеренные на различных этапах формирования пленки показаны на Рис. 4.23. Из него видно, что с ростом дозы напыления марганца максимум спектра систематически сдвигается в сторону меньших энергий связи. В диапазоне покрытий 0,24 – 2,1 нм Mn этот сдвиг составляет 0,3 эВ.

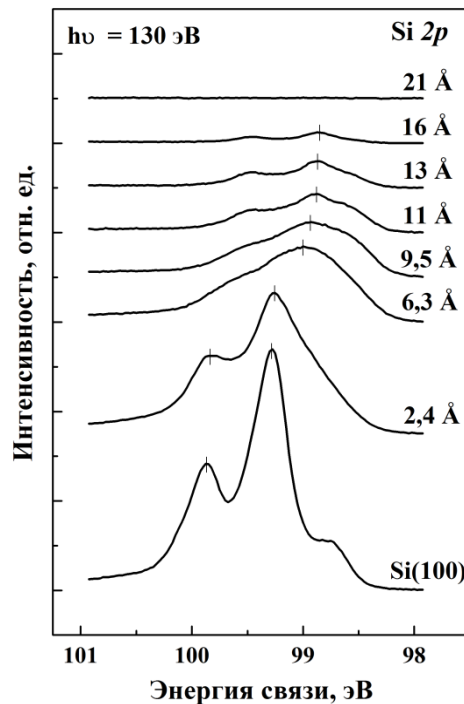


Рис. 4.22. Спектры 2p-электронов кремния, полученные для разных доз напыления марганца на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ при комнатной температуре.

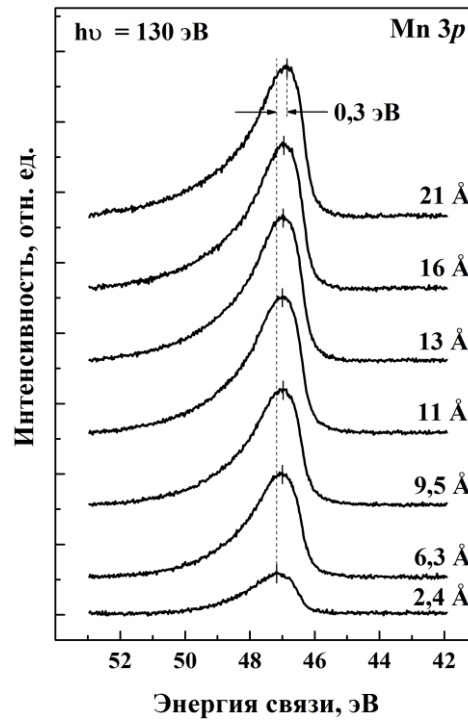


Рис. 4.23. Спектры 3р-электронов марганца, измеренные при нанесении Mn на кремний.

Спектры валентных электронов (Рис. 4.24) также чувствительны к нанесению марганца. Напыление пленки марганца толщиной 0,24 нм приводит к сильному увеличению эмиссии электронов валентной зоны в энергетическом интервале 0 - 3 эВ. При дальнейшем увеличении покрытия в спектре появляются два широких максимума при энергиях 0,6 и 2,6 эВ, характерные для чистого марганца.

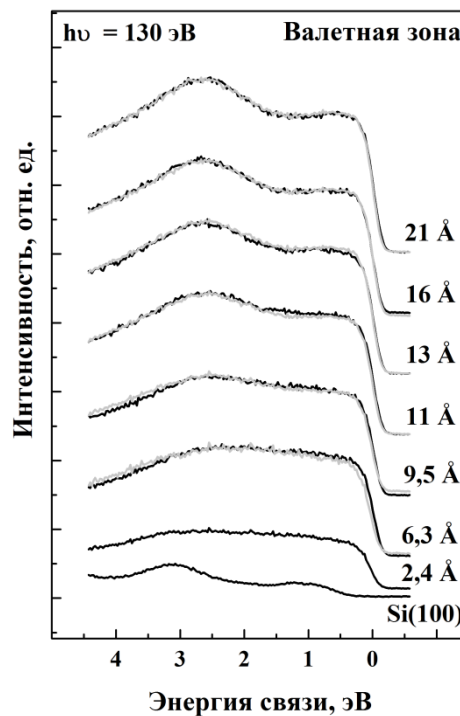


Рис. 4.24. Спектры валентных электронов, полученные для разных доз напыления марганца на кремний (черные кривые) и результаты их моделирования (серые кривые), описанные на стр. 94.

Более детальная информация о формировании различных фаз в приповерхностной области образца была получена из количественного анализа измеренных спектров. Результаты разложения Si 2p спектров на элементарные составляющие, соответствующие различным химическим фазам, приведены на Рис. 4.25.

Напыление 0,24 нм Mn приводит к полному исчезновению поверхностных мод реконструированной поверхности кремния. Вместо них в спектре появляются новые компоненты. Для адекватного описания всех измеренных спектров, помимо моды объемного кремния (B), которая присутствовала в спектре чистой грани Si(100), потребовалось ввести три дополнительные компоненты I, C и S с энергиями связи, равными соответственно 99,52; 98,97 и 98,66 эВ. Мода I довольно быстро затухает с увеличением дозы напыленного марганца, мода C при этом увеличивается и становится доминирующей в спектре уже после 0,63 нм Mn, а мода S достигает максимума после напыления 0,95 нм марганца, а затем ослабевает. Такое поведение компонент Si 2p спектра свидетельствует о том, что первая из них (I) соответствует интерфейсному силициду марганца MnSi, вторая (C) – твердому раствору кремния в марганце, а третья (S) – сегрегированному на поверхности образца кремнию. Сопоставление энергий связи указанных мод подтверждает такую их интерпретацию. Так, наибольший отрицательный энергетический сдвиг относительно моды объемного кремния -0,6 эВ, который наблюдается у моды S, характерен для кремния, сегрегированного на поверхности твердого раствора или металла. А энергетический сдвиг моды C по сравнению с модой I к меньшим энергиям связи вызван усилением процессов релаксации в твердом растворе из-за большей металлизированности данного слоя. Наконец, следует отметить, что полученные результаты согласуются с работой [83], авторы которой также сообщают о формировании тонкого слоя интерфейсного силицида, покрытого пленкой твердого раствора кремния в марганце после нанесения 1,2 монослоя марганца на поверхность Si(100)2x1.

Зависимости интенсивности всех компонент Si 2p спектров от дозы напыления марганца представлены на Рис. 4.26. Опираясь на эти данные, а также на предположение об экспоненциальном затухании сигнала от слоя с увеличением его глубины, были оценены толщины слоев интерфейсного силицида, твердого раствора кремния в марганце и сегрегированного кремния подобно тому, как это было сделано ранее для других металлов. Полученные зависимости эффективных толщин слоев от степени покрытия представлены на Рис. 4.27.

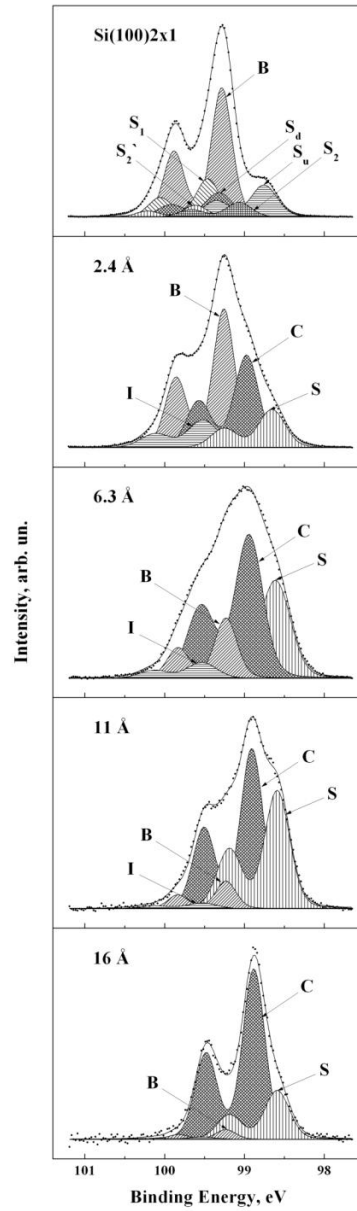


Рис. 4.25. Результаты разложения спектров Si 2p-электронов на элементарные составляющие. Разной штриховкой обозначены моды спектров, соответствующие различным химическим фазам.

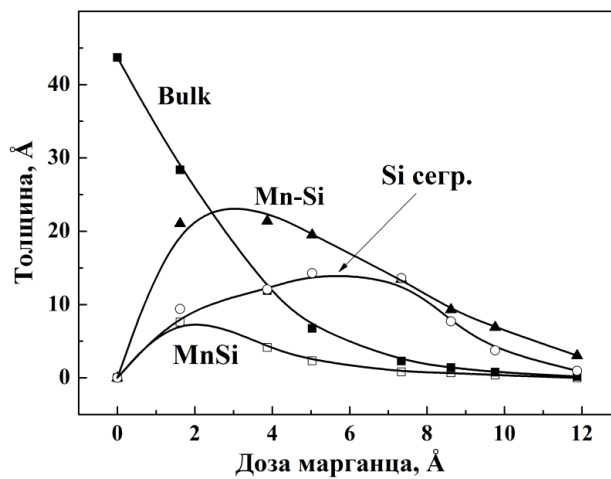


Рис. 4.26. Зависимости интенсивности компонент Si 2p спектров от дозы напыления марганца на поверхность Si(100)2x1.

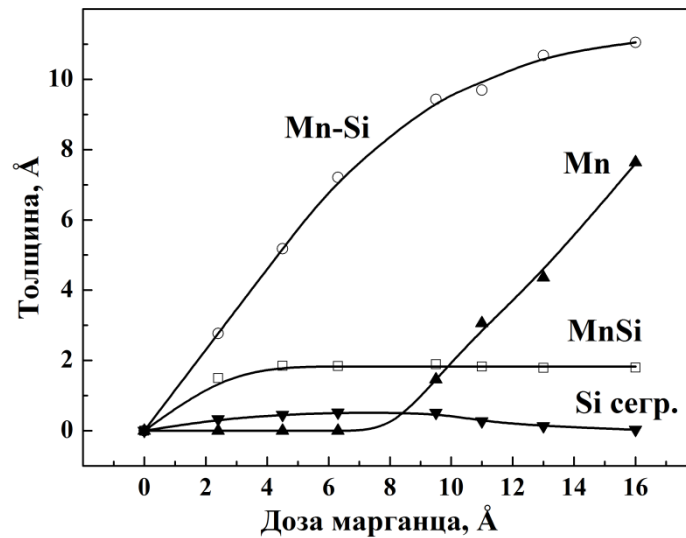


Рис. 4.27. Зависимости эффективной толщины различных слоев, образующихся на поверхности $\text{Si}(100)_{2 \times 1}$, от дозы напыления Mn.

Видно, что на первом этапе напыления марганца на поверхности кремния формируется слой моносилицида MnSi с эффективной толщиной 0,18 нм. При дальнейшем увеличении покрытия толщина данного слоя остается неизменной. На этом слое сразу же растет пленка твердого раствора марганца в кремнии. Рост ее замедляется после нанесения 0,9 нм Mn в связи с началом формирования на поверхности образца пленки чистого металла. Кроме того, на всех этапах эксперимента до напыления $\sim 1,6$ нм марганца на поверхности образца существует субмонослойная пленка сегрегированного кремния, эффективная толщина которой достигает 0,4 монослоя после напыления 0,95 нм Mn.

Анализ спектров валентной зоны подтверждает описанную выше модель строения интерфейса Mn/Si на разных этапах его формирования. Данные спектры представлены на Рис. 4.24. На этом рисунке кроме измеренных экспериментальных кривых показаны также результаты их моделирования (серые линии). Эти спектры были получены путем сложения трех эталонных спектров, которые соответствовали подложке с интерфейсным моносилицидом, слою твердого раствора Mn-Si и пленке чистого металла. В качестве первого из эталонных спектров использовался спектр, снятый после напыления 0,24 нм Mn. Твердый раствор кремния в марганце моделировался путем вычитания из спектра, измеренного после напыления 0,63 нм Mn, спектра, снятого для 0,48 нм Mn, так как на данном этапе происходит лишь рост толщины пленки твердого раствора (Рис. 4.27). Пленка же чистого марганца характеризовалась спектром, полученным после напыления 2,1 нм Mn, когда влияние остальных фаз уже было не существенно. Весовые множители, которые брались при сложении данных спектров, были получены с учетом толщины слоев, предварительно рассчитанных из анализа Si 2p спектров, а также с учетом экспоненциального затухания сигнала от глубины залегания слоя. Видно, что

такая простая модель довольно хорошо согласуется с результатами эксперимента, что говорит о правильности полученных закономерностей формирования интерфейса Mn/Si(100)2x1.

Аналогичные эксперименты были проведены и для второй грани кремния – Si(111). При этом на ранней стадии роста пленки марганца, по-видимому, тоже имеет место химическое взаимодействие атомов марганца с кремнием, о чем свидетельствуют характерные изменения спектров 3p электронов марганца, которые иллюстрируются Рис. 4.28. Из рисунка видно, что с ростом покрытия наблюдается не только увеличение интенсивности линии Mn 3p, но и ее смещение в область меньших энергий связи электронов. В пользу формирования реакционно-способного интерфейса Mn/Si(111) свидетельствуют и характерные изменения спектров валентных электронов, представленные в правой части Рис. 4.28.

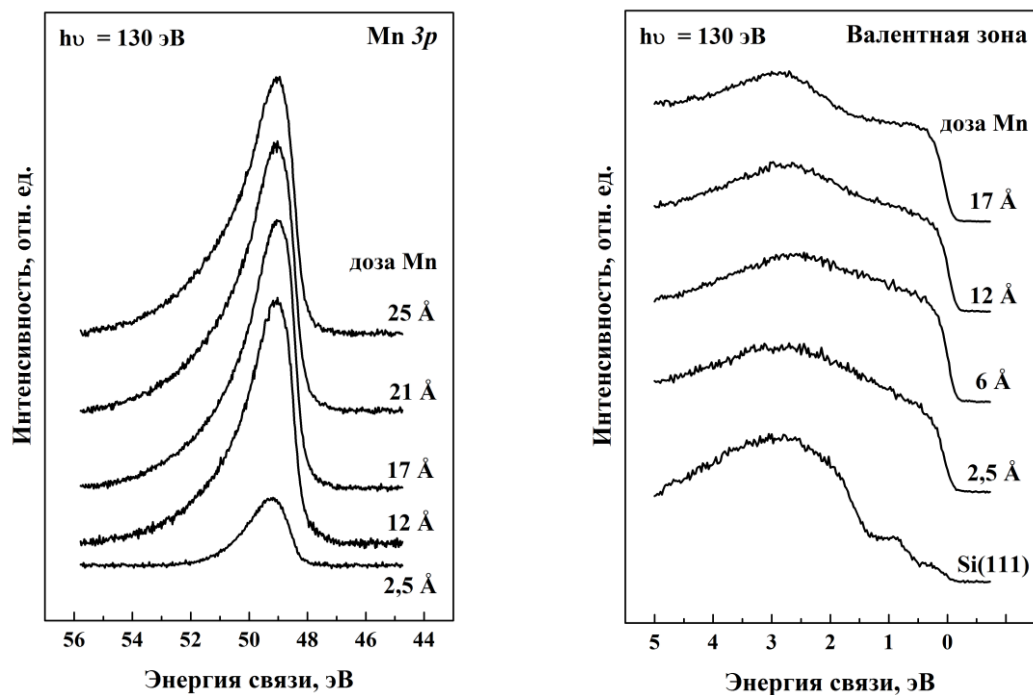


Рис. 4.28. Спектры 3p-электронов марганца и валентной зоны, измеренные при нанесении Mn на поверхность Si(111)7x7.

Спектры Si 2p электронов, измеренные на ранних стадиях роста пленки марганца, показали, что химический состав и последовательность слоев, образующихся на данной грани, совпадают с аналогичными характеристиками, полученными для грани Si(100). Количественный анализ зависимостей интенсивности всех мод этих спектров от дозы напыления Mn позволил оценить толщины слоев, образующихся в приповерхностной области образца (Рис. 4.29).

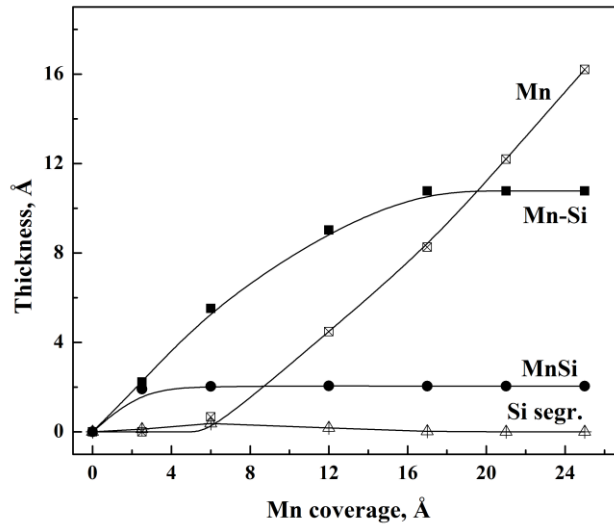


Рис. 4.29. Зависимости эффективной толщины различных слоев, образующихся на поверхности Si(111)7x7, от дозы напыления Mn.

На поверхности Si(111)7x7 сначала образуется пленка интерфейсного силицида MnSi, толщина которой составляет 0,2 нм. На этом силициде формируется пленка твердого раствора кремния в марганце, максимальная толщина которой достигает 1,1 нм. После напыления 0,6 нм Mn на поверхности образца начинает расти пленка металлического марганца, покрытая сегрегированным кремнием, толщина которого максимальна при покрытии 0,6 нм.

Таким образом, результаты исследования систем Mn/Si(100)2x1 и Mn/Si(111)7x7 показали, что в обоих случаях интерфейс Mn/Si, образующийся при комнатной температуре, не является атомно-резким. Рост пленок марганца начинается с формирования интерфейсного слоя, образованного моносилицидом марганца (толщиной 0,18 нм в случае грани Si(100) и 0,2 нм для Si(111)) и пленкой твердого раствора кремния в марганце, толщина которой в обоих случаях достигает 1,1 нм. Пленка чистого марганца начинает расти после напыления 0,9 нм Mn на грань Si(100) и 0,6 нм Mn на Si(111). Обнаружено также, что при дозах напыления менее 1,7 нм Mn на поверхности образцов наблюдается сегрегированный кремний.

§4.4. Твердофазные реакции в системе Mn/Si

Рассмотрим теперь термостимулированные реакции, происходящие при отжиге образца с напыленной пленкой марганца. Полученные результаты для грани Si(100) иллюстрирует Рис. 4.30. Из него видно, что после нанесения на кремний 2 нм марганца линия Mn 3р представляет собой широкий асимметричный пик при энергии 49 эВ. Отжиг образца при 150°C приводит к незначительному уменьшению интенсивности этого пика, а также к его небольшому сдвигу в

область больших энергий связи, что свидетельствует о протекании твердофазных реакций в данной системе. Дальнейшее увеличение температуры отжига усиливает отмеченные тенденции. Так, после отжига при 300°C максимум спектра сдвигается к энергии 49,4 эВ, а после повышения температуры до 600°C - к энергии 49,65 эВ. При этом интенсивность линии уменьшается в 11 раз по сравнению с исходным значением.

Влияние температуры отжига на спектры фотовозбужденных валентных электронов иллюстрируется данными Рис. 4.31. В спектре, измеренном после напыления марганца, имеются два максимума при энергиях ~0,3 и ~2,5 эВ (отмеченные стрелками), которые типичны для чистого марганца. Отжиг образца при температуре 150°C почти не меняет вид спектра. Заметное увеличение интенсивности эмиссии электронов из состояний с энергией менее 2 эВ наблюдается лишь при повышении температуры до 200°C. Последующий отжиг образца при температуре 300°C приводит к появлению максимумов при энергиях 0,35 и 1,7 эВ, характерных для спектра моносилицида марганца MnSi [158]. Поэтому можно считать, что при данной температуре в анализируемом слое формируется именно это соединение.

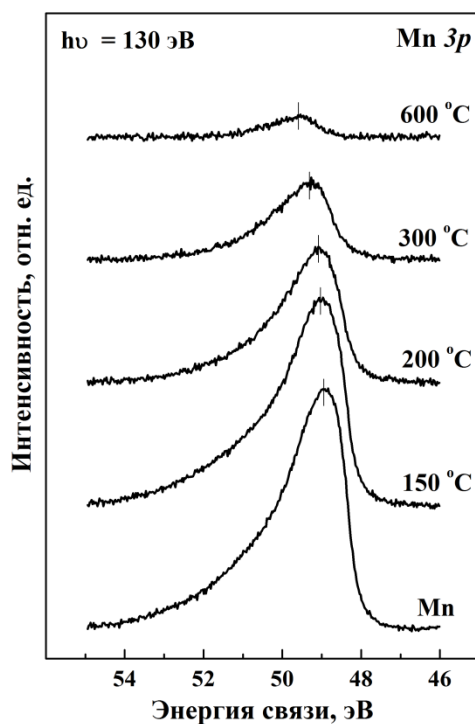


Рис. 4.30. Спектры фотовозбужденных 3p-электронов марганца, измеренные после нанесения 2 нм Mn на поверхность Si(100)2x1 и последующих отжигов образца.

Наконец, последняя стадия твердофазной реакции протекает при температуре 600°C. Отжиг образца при такой температуре приводит к сдвигу верхнего края валентной зоны на 0,17 эВ ниже уровня Ферми. Это свидетельствует об изменении физических свойств приповерхностной области образца, которая приобретает полупроводниковую проводимость. Так как единственной полупроводниковой фазой из всех силицидов марганца является

соединение $\text{MnSi}_{1.7}$, можно сделать вывод, что в данных условиях формируется именно этот силицид марганца. Сделанное заключение согласуется с имеющимися литературными данными [95, 159].

Динамика изменения спектров Si 2*p* электронов с ростом температуры иллюстрируется Рис. 4.32. В соответствии с отмеченными выше изменениями Mn 3*p* спектров линия кремния стала вновь наблюдаться после отжига образца при температуре 150°C, которая соответствует порогу твердофазной реакции. Как видно из результатов разложения Si 2*p* спектра на элементарные составляющие, после отжига образца при 150°C он состоит из двух мод A (98,90 эВ) и S (98,59 эВ). Эти моды, как показано в предыдущем параграфе, соответствуют твердому раствору кремния в марганце (Mn-Si) и кремнию, сегрегированному на поверхности образца.

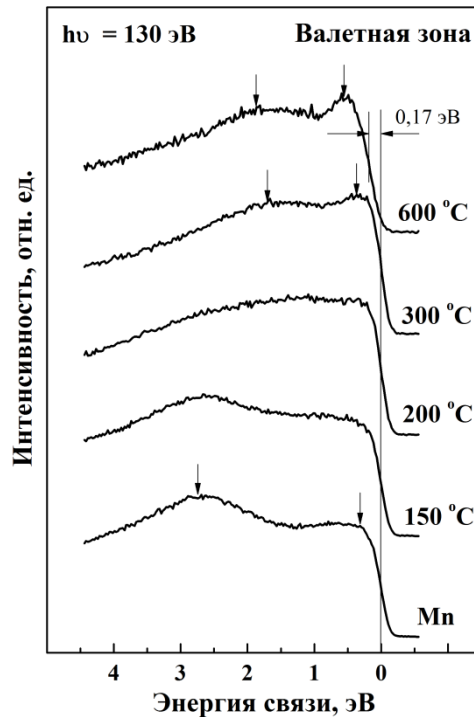


Рис. 4.31. Спектры валентных электронов, измеренные после нанесения 2 нм Mn на поверхность Si(100)2x1 и последующих отжигов образца.

Из Рис. 4.32 видно, что повышение температуры до 200°C приводит к значительному ослаблению мод сегрегированного кремния и твердого раствора Mn-Si, а также появлению трех новых компонент спектра. Первая из них - это мода B (99,25 эВ) объемного кремния. Ее появление свидетельствует о частичном «оголении» поверхности подложки в результате проведенного отжига. Вторая - это мода I (99,52 эВ) интерфейсного силицида марганца, сквозь который проходят фотоэлектроны, эмитируемые частично оголенными участками подложки, на пути к поверхности. Наконец, третьей компонентой спектра является мода C (99,11 эВ). Она сохраняется и при последующем отжиге образца при температуре 300°C. Результатом такого

отжига является дальнейшее ослабление мод твердого раствора и сегрегированного кремния. Поскольку в этих условиях, как отмечалось выше, формируется моносилицид марганца, новая компонента *C* является модой синтезированного MnSi. Если при этом учесть, что интенсивности мод *B* и *C* примерно равны, а толщина исходной пленки марганца и, следовательно, толщина слоя синтезированного MnSi превышает глубину выхода анализируемых электронов (~1,5 нм), можно утверждать, что пленка MnSi покрывает лишь примерно 65 % площади поверхности подложки.

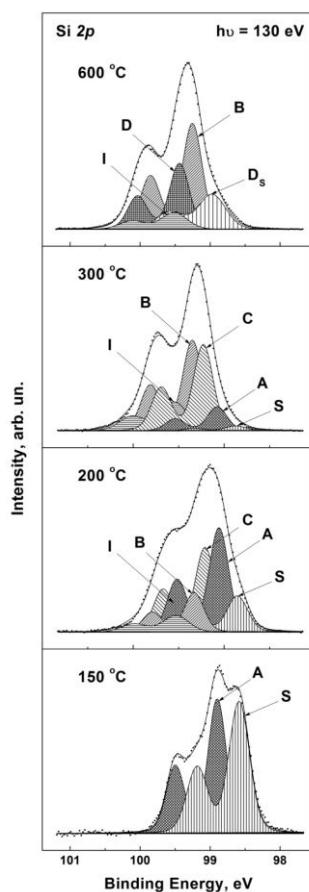


Рис. 4.32. Спектры Si 2p, измеренные после отжига Mn/Si(100)2x1, и результаты их разложения на составляющие.

После отжига при 600°C мода *B* усиливается, что свидетельствует об увеличении площади оголенных участков поверхности подложки. Кроме того, исчезает мода *C* моносилицида марганца, а вместо нее появляется новая мода *D* (99,44 эВ), которая согласно описанным выше результатам, соответствует полупроводниковому силициду MnSi_{1.7}. Мода *D_S* спектра является поверхностной составляющей моды *D*. Поскольку интенсивность моды *B* объемного кремния примерно в два раза превышает интенсивность моды MnSi_{1.7}, можно показать, что в данных условиях пленка MnSi_{1.7} занимает около 45 % площади поверхности подложки. Таким образом, рост температуры отжига приводит, во-первых, к перестройке MnSi в MnSi_{1.7}, а, во-вторых, к

уменьшению доли поверхности подложки, занимаемой пленками силицидов. Подобное явление наблюдалось в работе [92].

Данные, полученные для второй исследованной системы, представлены на Рис. 4.33 и 4.34. Первый из этих рисунков показывает, что отжиг образца при 200°C приводит к небольшому ослаблению линии Mn 3p, а также к ее незначительному сдвигу в область больших энергий связи. Это является индикатором начала термостимулированных процессов в системе Mn/Si(111)7x7.

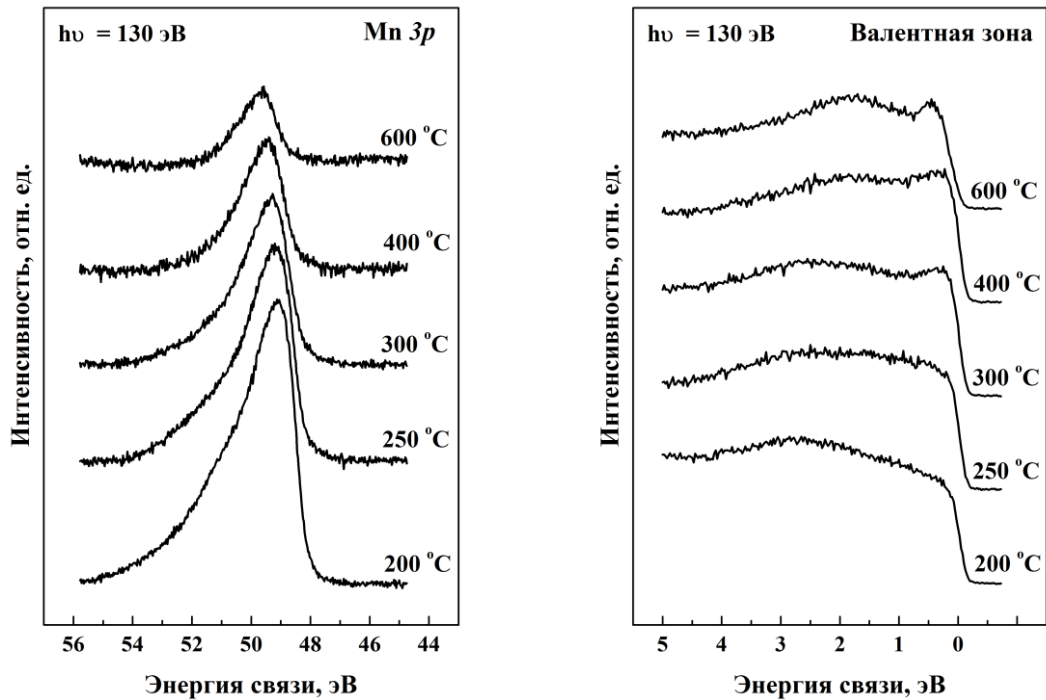


Рис. 4.33. Спектры Mn 3p и валентных электронов, измеренные после нанесения 2,5 нм Mn на поверхность Si(111)7x7 и последующих отжигов образца.

В целом динамика изменения всех представленных спектров с температурой во многом сходна с изменениями, описанными выше для случая грани Si(100). Спектры фотовозбужденных Si 2p электронов (Рис. 4.25) состоят из тех же компонент, что и спектры Рис. 4.34. Количественный их анализ показал, что и для системы Mn/Si(111)7x7 отжиг образца при температуре 300°C приводит к появлению на поверхности образца субмонослойной пленки сегрегированного кремния и локализованных под ней слоев твердого раствора кремния в марганце, моносилицида марганца и интерфейсного силицида. Большая же часть нанесенного марганца растворяется в кремниевой подложке. Отжиг при 400°C также усиливает формирование MnSi, однако если ранее пленки Mn-Si и MnSi не были сплошными, то в данном случае они практически полностью покрывают подложку. Наконец, повышение температуры отжига до 600°C приводит к трансформации Mn-Si и MnSi в MnSi_{1.7}. При этой температуре

появляются оголенные участки поверхности, а сплошность пленки силицида $\text{MnSi}_{1.7}$ составляет примерно 75%.

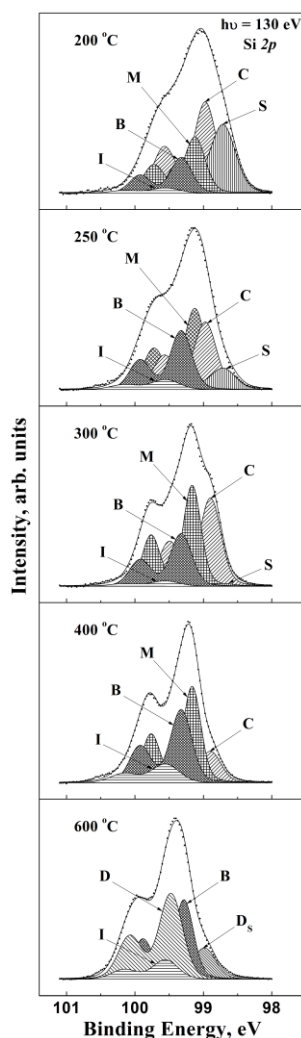


Рис. 4.34. Спектры Si 2p, измеренные после отжига $\text{Mn/Si}(111)7 \times 7$, и результаты их разложения на составляющие.

Таким образом, термостимулированные реакции силицидообразования на обеих гранях протекают в три этапа. На первой стадии (150°C для $\text{Si}(100)$ и 200°C для $\text{Si}(111)$) происходит трансформация пленки марганца в твердый раствор Mn-Si. На втором этапе ($200 - 300^\circ\text{C}$) твердый раствор трансформируется в металлический моносилицид марганца. На третьем этапе (600°C) происходит перестройка MnSi в полупроводниковый силицид $\text{MnSi}_{1.7}$. Формирующиеся пленки силицидов не являются сплошными, и занимаемая ими доля поверхности образца уменьшается с увеличением температуры отжига. Более сильно этот эффект выражен в случае грани $\text{Si}(100)$.

Завершая тему, следует отметить, что полученные в настоящей работе данные об энергиях связи остовных электронов кремния и марганца в различных силицидах представляют также самостоятельный интерес. Они важны для спектроскопических исследований соединений марганца методом ФЭС. Для удобства сопоставления они собраны в Таблице 4.1.

	Si	Mn	MnSi	MnSi_{1.7}
Si 2p	99,25 эВ	-	99,10 эВ	99,44 эВ
Mn 3p	-	49,0 эВ	49,40 эВ	49,65 эВ

Таблица 4.1. Энергии связи Si 2p и Mn 3p электронов в силицидах марганца .

Видно, что при переходе от MnSi к MnSi_{1.7} происходит увеличение энергии связи как Si 2p, так и Mn 3p электронов. Это свидетельствует о том, что определяющую роль в этих изменениях играет эффект конечных состояний, обусловленный межатомной релаксацией в акте фотовозбуждения основного электрона. Наиболее сильно этот эффект выражен у металлов, и уменьшение вклада данного фактора 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.

Глава 5. Синтез сверхтонких пленок ферромагнитных сплавов на поверхности кремния

В данном разделе представлены результаты, связанные с разработкой методики синтеза на поверхности монокристаллического кремния сверхтонких пленок сплава Гейслера Co_2FeSi , перспективных для использования в спинтронике. В качестве методов синтеза были выбраны методы реактивной и твердофазной эпитаксии, при использовании которых на поверхность кремния в различной последовательности 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 пленок железа и кобальта.

§5.1. Рост пленок кремния на поверхности железа и кобальта

5.1.1. Формирование интерфейса Si/Co

Рассмотрим результаты экспериментов, в ходе которых на поверхность поликристаллических пленок кобальта, выращенных на монокристаллическом кремнии при комнатной температуре, наносились сверхтонкие слои кремния. Динамика изменения $\text{Si } 2p$ спектров с увеличением дозы напыления кремния иллюстрируется Рис. 5.1. Из него видно, что уже после напыления первой дозы кремния (0,03 нм) начинает заметно проявляться дублетная линия $\text{Si } 2p_{1/2,3/2}$ со спин-орбитальным расщеплением 0,6 эВ. Энергия связи $\text{Si } 2p_{3/2}$ -электронов при этом равна 98,85 эВ, что не соответствует значению, полученному ранее для объемной моды чистого кремния, а близко к значению, свойственному силициду Co_3Si (см. Главу 3). По мере увеличения дозы напыления кремния линия $\text{Si } 2p$ сдвигается к большим энергиям связи, достигая при покрытии 0,3 нм значения 99,33 эВ, характерного для дисилицида кобальта. При увеличении степени покрытия примерно до 0,75 нм сдвиг спектра замедляется, наблюдается его уширение, в результате которого дублет перестает разрешаться, образуя широкий максимум, типичный для пленки аморфного кремния [160].

Вывод об образовании на поверхности образца пленки аморфного кремния также подтверждается спектрами валентных электронов (Рис. 5.2.). После напыления 0,75 нм Si максимум спектра сдвигается к большим энергиям связи, и, кроме того, происходит его уширение. А при степени покрытия равной 1,7 нм спектр валентной зоны принимает форму, характерную для аморфного кремния [161].

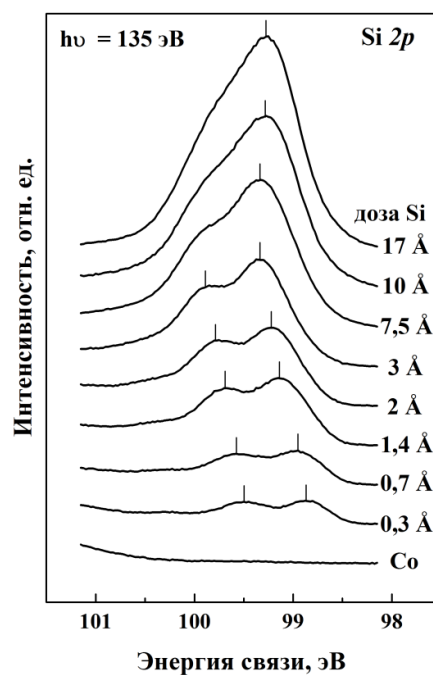


Рис. 5.1. Спектры фотовозбужденных Si 2*p*-электронов для чистой и покрытой кремнием поверхности кобальта.

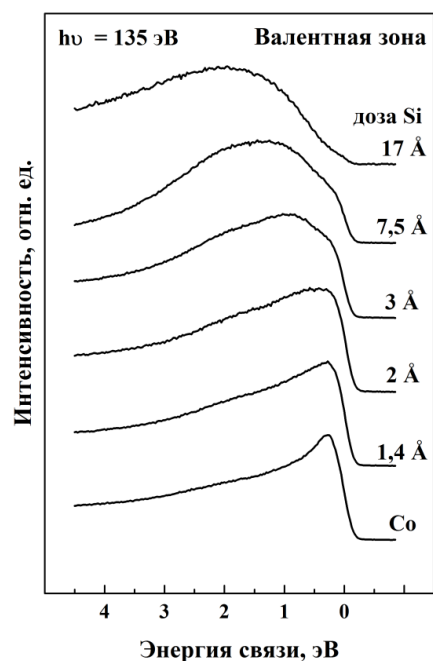


Рис. 5.2. Спектры валентных электронов, измеренные для чистой и покрытой кремнием поверхности кобальта.

Данные о фазовом строении приповерхностной области, полученные с помощью разложения спектров 2*p* электронов кремния на составляющие, представлены на Рис. 5.3. В качестве исходных данных для различных компонент спектра были использованы значения энергий связи и полуширин, приведенные в §3.3 для различных силицидов кобальта. Следует подчеркнуть, что уже при напылении 0,07 нм Si спектр состоит из трех компонент (*A*, *B* и *C*), соответствующих силицидам Co_3Si , Co_2Si и CoSi , что говорит о том, что исследуемая система является многофазной. А начиная с покрытия 0,14 нм, анализируемые спектры состоят из

четырёх компонент, к трем упомянутым ранее добавляется мода *D*, которая соответствует силициду CoSi_2 . Таким образом, при столь небольшой дозе напыления кремния в области интерфейса формируются все четыре силицида кобальта, полученные ранее в системе Co/Si .

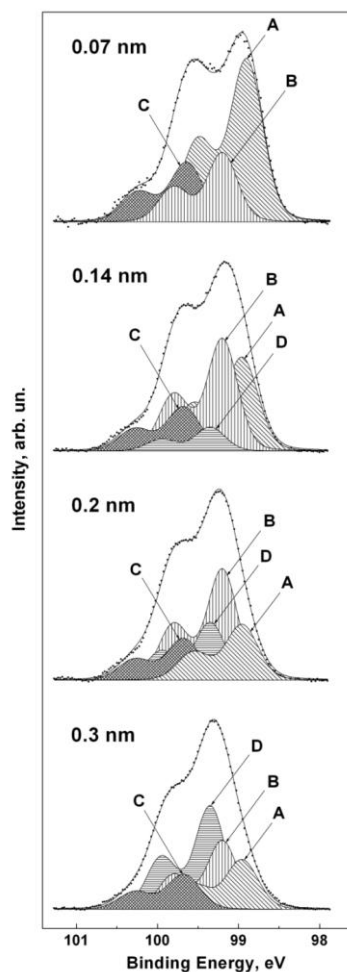


Рис. 5.3. Результаты разложения Si 2p спектров на составляющие. Различной штриховкой обозначены моды спектров, соответствующие разным интерфейсным силицидам.

Обращает на себя внимание, что результаты разложения спектра, измеренного для области покрытий меньше одного монослоя, не содержат специфической моды с очень малой шириной линии порядка 150 мэВ, соответствующей атомам Si, локализованным на поверхности металлической пленки (см. §3.1). Это говорит о том, что атомы кремния, адсорбирующиеся на поверхность кобальта, не задерживаются на ней, а сразу проникают в приповерхностную область образца, где взаимодействуют с атомами Co, формируя интерфейс сложного состава. Для оценки толщин слоев различных фаз, образующих интерфейс, были определены интенсивности всех компонент Si 2p спектров на каждом шаге эксперимента, а затем они были сопоставлены с результатами модельных расчетов. При этом предполагалось, что с пленкой чистого кобальта контактирует слой силицида Co_3Si с наибольшим содержанием металла, а доля кремния в последующих слоях силицидов возрастает по направлению к

поверхности. Полученные значения эффективных толщин образующихся слоев силицидов кобальта, а также аморфного кремния приведены на Рис. 5.4.

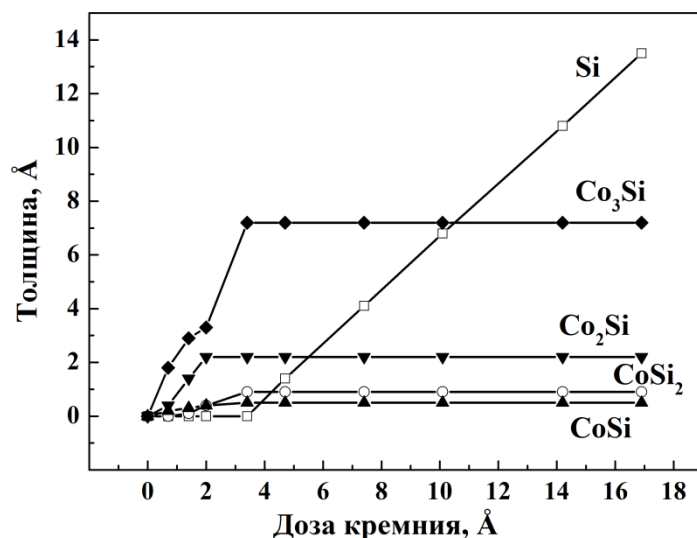


Рис. 5.4. Зависимости толщин различных фаз приповерхностной области от дозы напыленного кремния.

Из рисунка видно, что при дозах напыления меньше 1,0 нм наибольшую толщину имеет слой Co_3Si . Толщина этого слоя возрастает от 0,18 до 0,72 нм при увеличении дозы напыления от 0,07 до 0,4 нм кремния. Слои остальных силицидов кобальта оказались существенно более тонкими. При покрытии около 0,4 нм Si суммарная толщина пленок всех силицидов становится равной примерно 1,1 нм, и рост силицидных фаз прекращается. На поверхности образца, как уже было сказано выше, начинает формироваться пленка аморфного кремния. Это можно объяснить тем, что образующиеся силициды кобальта являются барьером для дальнейшей диффузии атомов кремния вглубь образца.

Перейдем теперь к результатам эксперимента по изучению магнитных свойств формирующихся пленок, которые были получены методом магнитного линейного дихроизма. Данные, для пленки чистого кобальта, а также полученные после напыления 0,3 и 0,5 нм кремния представлены на Рис. 5.5. В левой части рисунка показаны спектры для образца, намагниченного в двух противоположных направлениях (I_{\uparrow} и I_{\downarrow}), а в правой части – для лучшего выявления их различий – разностные спектры $I_{\uparrow} - I_{\downarrow}$. Из рисунка видно, что амплитуды максимумов и минимумов разностных кривых уменьшаются с увеличением степени покрытия образца кремнием. Эти особенности практически полностью исчезают после нанесения 0,5 нм кремния.

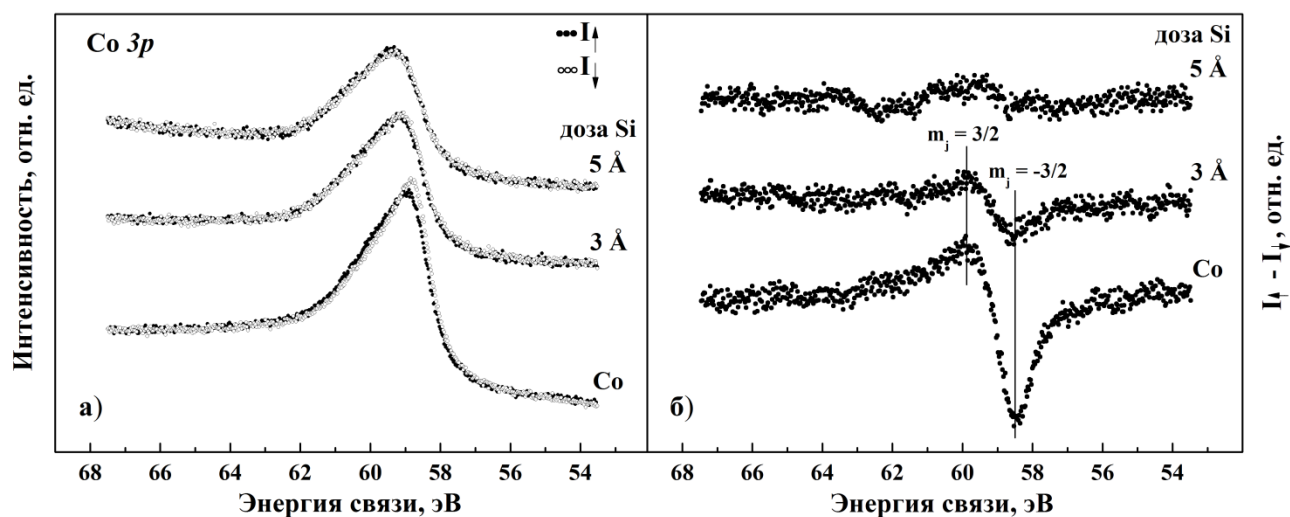


Рис. 5.5. Спектры Co 3p-электронов, измеренные для двух противоположных направлений намагниченности чистого и покрытого кремнием образца (а), а также соответствующие им разностные кривые (б).

Для пленки чистого кобальта амплитуда (A) магнитной асимметрии составляет $13 \pm 1\%$ (Рис. 5.6). Напыление на поверхность кобальта 0,14 нм Si снижает величину A до 9%, а увеличение дозы напыления до 0,3 нм Si – до 6 %. Ослабление эффекта МЛД с ростом дозы напыления кремния обусловлено отмеченным выше формированием в приповерхностной области образца немагнитных силицидов кобальта Co_2Si , CoSi и CoSi_2 . Дальнейший рост покрытия кобальта кремнием до 0,5 нм Si приводит к падению величины A до нуля. Отсутствие эффекта МЛД свидетельствует об исчезновении ферромагнитных фаз в анализируемом приповерхностном слое, т.е. о полной замене слоев кобальта и ферромагнитного силицида Co_3Si немагнитными силицидами.

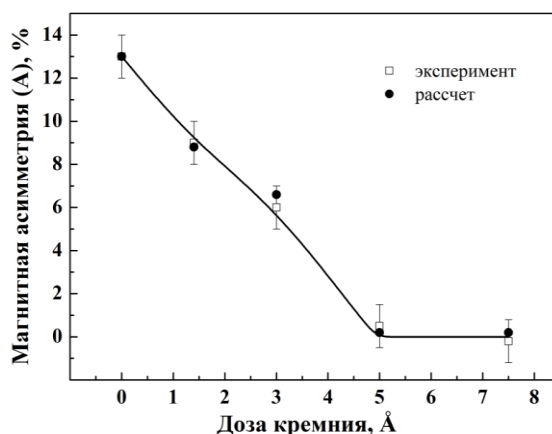


Рис. 5.6. Зависимость амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыленного кремния.

С помощью описанной выше модели строения интерфейса и предположения об экспоненциальном затухании сигнала Co 3p с глубиной была проведена оценка амплитуд магнитной асимметрии для разных доз напыления кремния. При этом для исходной пленки

чистого кобальта величина A полагалась равной 13 %, а для слоя Co_3Si , в соответствии с данными §3.4, – 9 %. Итоговое значение амплитуды магнитной асимметрии считалось равным сумме указанных величин, взятых со статистическими весами I'_{Co} и $I'_{\text{Co}_3\text{Si}}$, равными вкладу каждой магнитной фазы в измеряемый сигнал Co 3р:

$$A_{\text{sum}} = 13 * I'_{\text{Co}} + 9 * I'_{\text{Co}_3\text{Si}} \quad (5.6)$$

Полученные значения A_{sum} , в частности, 8,7 % для дозы 0,14 нм Si и 6,6 % для 0,3 нм Si хорошо согласуются с приведенными выше экспериментальными данными, что подтверждает правильность установленной нами модели строения интерфейса Si/Co.

На следующем этапе работы исследовалась термическая стабильность сформированного интерфейса. Для этого проводились отжиги аморфной пленки кремния образовавшейся на поверхности образца после напыления 2 нм Si. Первые изменения спектров, свидетельствующие о начале протекания термостимулированных реакций в анализируемом слое, были обнаружены при температуре равной примерно 250°C. На Рис. 5.7. представлены Si 2р спектры, измеренные после отжигов образца до различных температур. Кроме того, на этом рисунке приведены результаты разложения спектров на составляющие. Видно, что с увеличением температуры отжига уменьшается интенсивность неразрешенного спин-орбитального дублета (мода E), соответствующего пленке аморфного кремния, но усиливаются интенсивности компонент $A - D$ силицидов кобальта. Мода аморфного кремния исчезает из спектра после отжига образца при температуре 420°C, при этом Si 2р спектр состоит только из компонент, соответствующих силицидам кобальта. Необходимо отметить, что соотношение интенсивностей различных мод существенно отличается от наблюдавшегося в спектре, измеренном после напыления 0,3 нм Si до начала роста пленки аморфного кремния (Рис. 5.3), и продолжает изменяться при последующем увеличении температуры отжига. Полученные результаты говорят о перемещении кремния с поверхности вглубь образца, что выражается в заметной перестройке приповерхностной области в процессе отжига.

Для получения информации об изменениях интерфейса, вызванных отжигами образца, были найдены температурные зависимости интенсивностей всех мод Si 2р спектров и проведено их моделирование с определением толщин слоев аморфного кремния и всех силицидов кобальта так же, как это было сделано при напылении кремния. В результате было обнаружено, что дисилицид кобальта (мода D), формирующийся на поверхности образца после исчезновения пленки аморфного Si, остается на ней и при дальнейшем повышении температуры. При этом толщина соответствующей пленки после отжига при 600°C составляет 0,2 нм.

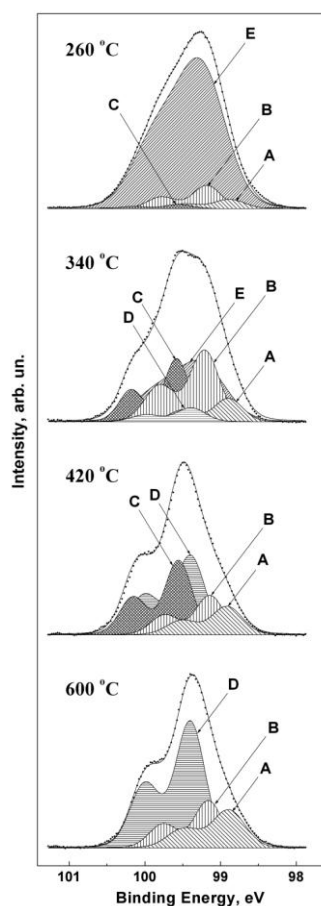


Рис. 5.7. Спектры 2р-электронов кремния, измеренные после отжига образца, покрытого 2 нм Si, и результаты их разложения на составляющие.

Существенно более сложная зависимость была получена для моносилцида кобальта (мода C). Толщина этого слоя вначале увеличивалась до 0,2 нм с ростом температуры до 380°C, а затем уменьшалась до нуля при отжиге 600°C. Другие силицидные фазы (Co_3Si и CoSi) при этом не претерпевали существенных изменений. Более того, в диапазоне температур от 380°C до 600°C количество атомов Si, находящихся в анализируемой приповерхностной области образца толщиной около 1,5 нм, почти не изменяется и соответствует дозе напыления равной 0,5 нм Si.

Таким образом, закономерности формирования межфазных границ Si/Co и Co/Si заметно отличаются. При напылении кобальта на кремний формируется сверхтонкая пленка интерфейсного силицида CoSi , на котором в дальнейшем растут сначала пленка твердого раствора Co-Si, а затем – пленка металлического кобальта. При формировании системы кремний-кобальт в тех же условиях в приповерхностной области образца образуются все четыре силицида кобальта (Co_3Si , Co_2Si , CoSi и CoSi_2). И только одна из этих фаз, наиболее богатый металлом и непосредственно контактирующий с кобальтом силицид Co_3Si , является магнитной. Поэтому при нанесении кремния на поверхность кобальта происходит быстрая

потеря ферромагнитного упорядочения в анализируемом слое. Рост пленки аморфного кремния начинается при покрытии, равном 0,4 нм Si. Сформированная пленка остается стабильной в интервале температур до $\sim 250^\circ\text{C}$. Последующее увеличение температуры отжига приводит к исчезновению аморфного кремния и протеканию реакций силицидообразования в области интерфейса.

5.1.2. Интерфейс Si/Fe

Эксперименты, аналогичные описанным выше, были проведены и для поликристаллических пленок железа. Динамика изменения Si 2p спектров, измеренных после напыления возрастающих доз кремния на поверхность железа, показана на Рис. 5.8. Из него видно, что уже после нанесения 0,04 нм Si в фотоэлектронном спектре, также как и в случае кобальта, четко просматривается характерная для кремния дублетная линия. При этом энергия связи остовных Si 2p_{3/2} электронов равна 98,7 эВ. С увеличением покрытия максимум линии сдвигается в область больших энергий связи электронов. При наибольшей дозе напыления кремния, равной 0,45 нм, этот сдвиг составляет 0,6 эВ.

Спектры валентных электронов (Рис. 5.9.) также очень чувствительны к напылению кремния. Интенсивность спектра заметно уменьшается уже после нанесения 0,04 нм Si, однако его форма существенно изменяется только при дозе напыления 0,33 нм Si, при этом максимум спектра валентных электронов сдвигается в сторону больших энергий связи. При дальнейшем увеличении покрытия, интенсивность спектра валентной зоны убывает еще сильнее.

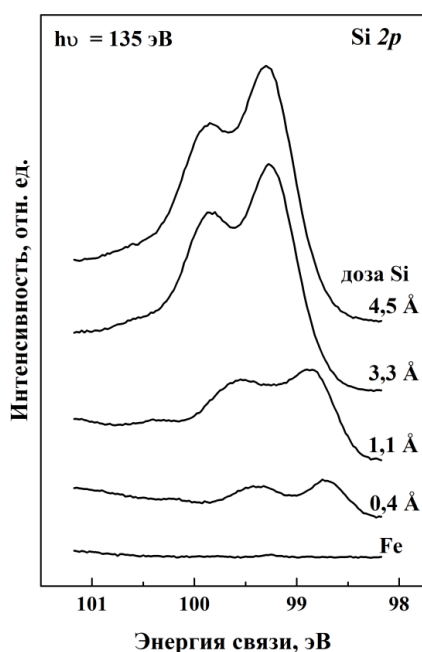


Рис. 5.8. Спектры фотовозбужденных Si 2p-электронов для чистой и покрытой кремнием поверхности железа.

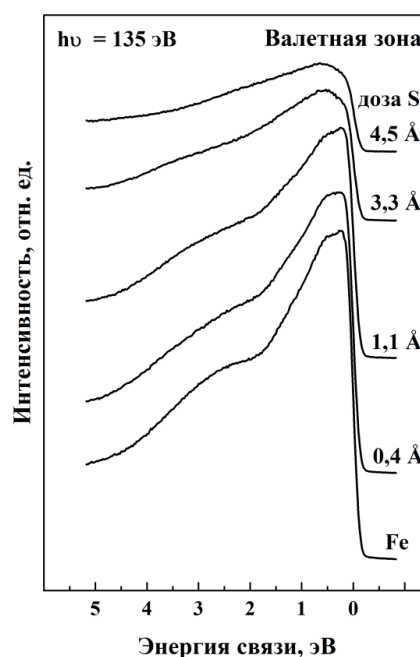


Рис. 5.9. Спектры валентных электронов, измеренные для чистой и покрытой кремнием поверхности железа.

Информация о фазовом составе формирующегося интерфейса была получена из анализа результатов разложения измеренных Si 2p спектров на отдельные составляющие. Соответствующие данные представлены на Рис. 5.10. Из него видно, что спектр, снятый после напыления 0,04 нм кремния, состоит из трех компонент: моды *S*, которая является наиболее интенсивной, а также мод *B* и *C*. Их энергии связи равны соответственно 98,70 эВ, 98,92 эВ и 99,30 эВ. Сравнение этих значений с результатами, которые были получены для интерфейса Fe/Si в §4.1, говорит о том, что моды с указанными энергиями связи соответствуют сегрегированному кремнию, твердому раствору кремния в железе и моносилициду железа. При возрастании степени покрытия до 0,11 нм кремния мода сегрегированного Si существенно уменьшается, а мода твердого раствора Fe-Si, напротив, увеличивается. Кроме того, немного усиливается и сигнал от моносилицида FeSi. В эксперименте с пленкой железа, как и в случае кобальта, в спектрах, измеренных при субмонослойных дозах напыленного кремния, отсутствует мода адсорбированных атомов этого вещества с аномально низкой шириной ~150 мэВ. Поэтому формирование моносилицида железа и твердого раствора происходит, по-видимому, благодаря диффузии атомов Si в приповерхностные слои железа, а на его поверхности остается только островковая пленка сегрегированного кремния. Существенное ослабление интенсивности моды, соответствующей этой пленке при увеличении степени покрытия от 0,04 до 0,11 нм Si показывает, что из этого состояния атомы кремния также проникают в приповерхностную область образца.

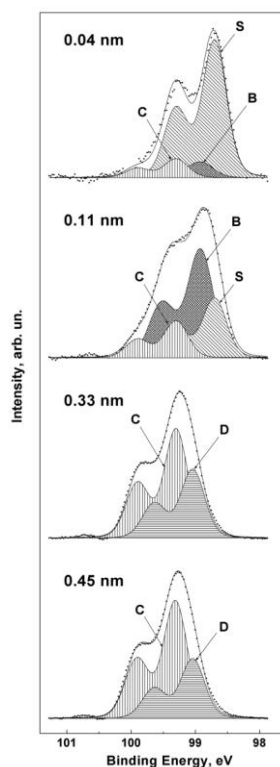


Рис. 5.10. Спектры фотовозбужденных Si 2p-электронов для покрытой кремнием поверхности железа, а также результаты разложения этих спектров на составляющие.

Когда доза напыленного кремния достигает 0,33 нм, из спектра исчезают моды сегрегированного кремния и твердого раствора, но увеличивается интенсивность компоненты моносилицида FeSi. Кроме того, в нем появляется новая мода D с энергией связи 99,75 эВ. Согласно данным §4.1 данная компонента соответствует силициду Fe₃Si. Моды, соответствующие силицидам FeSi и Fe₃Si, наблюдаются в Si 2p спектре и при увеличении степени покрытия до 0,45 нм Si. Однако при этом незначительно изменяется соотношение их интенсивностей. Информация о толщине слоев различных фаз, образовавшихся в приповерхностной области образца при напылении кремния, была получена с помощью моделирования экспериментальных зависимостей интенсивностей соответствующих мод от дозы нанесенного материала так же, как это было сделано в Главе 1. Расчеты, проведенные для наибольшей степени покрытия равной 0,45 нм Si, показали, что эффективные толщины слоев Fe₃Si и FeSi равны 0,13 и 0,18 нм соответственно.

Рассмотренный процесс формирования интерфейса Si/Fe сходен с аналогичным процессом в обратной системе Fe/Si (см. §4.1). При напылении железа на поверхность кремния сначала также начинает расти сверхтонкий слой моносилицида FeSi, на котором тоже формируется пленка твердого раствора кремния в железе.

Магнитные свойства системы иллюстрируются данными, показанными на Рис. 5.11. В его левой части приведены Fe 3p спектры, измеренные для чистой пленки поликристаллического железа, а также после нанесения на нее возрастающих доз кремния. Представленные спектры были сняты после намагничивания образца в двух противоположных направлениях в плоскости поверхности. В правой части рисунка показаны разностные кривые ($I_{\uparrow} - I_{\downarrow}$).

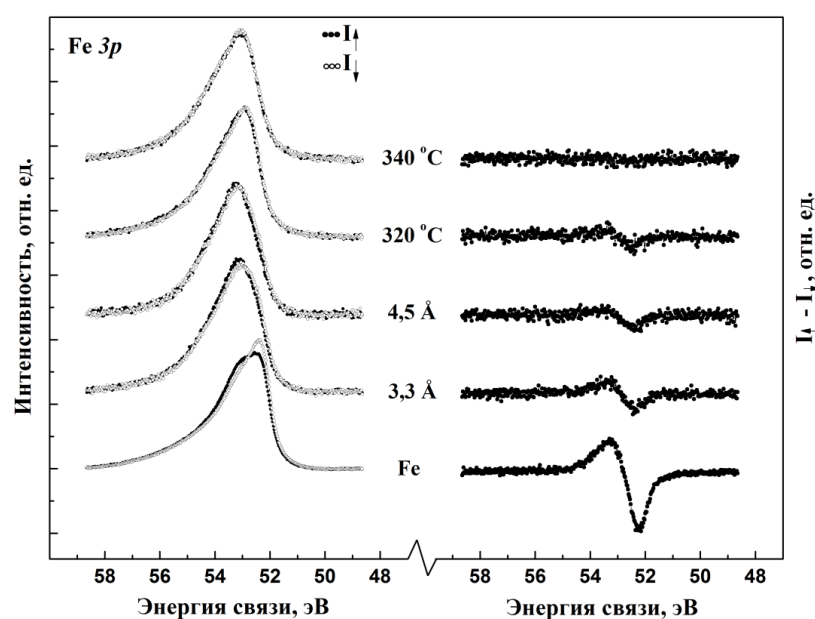


Рис. 5.11. Fe 3p-спектры чистой и покрытой кремнием поверхности железа, а также соответствующие им разностные кривые.

Из рисунка видно, что при возрастании количества напыленного кремния эффект магнитного линейного дихроизма ослабевает, что говорит о том, что остаточная намагниченность пленки снижается. При достижении степени покрытия равной 0,45 нм Si эффект становится заметно слабее. Это объясняется тем, что в приповерхностной области образца образуются два силицида, один из которых – FeSi – является немагнитным, а остаточная намагниченность второго силицида – Fe₃Si – меньше, чем у чистого железа. Более того, слой ферромагнитного силицида Fe₃Si экранируется немагнитной пленкой FeSi, что уменьшает вклад фазы Fe₃Si в измеряемый спектр 3р электронов железа. В данном случае доля спектра, которая соответствует немагнитной фазе, становится больше той, которая соответствует ферромагнитной, что приводит к заметному снижению величины эффекта МЛД. Зависимость величины амплитуды магнитной асимметрии, характеризующей данный эффект от степени покрытия представлена на Рис. 5.12.

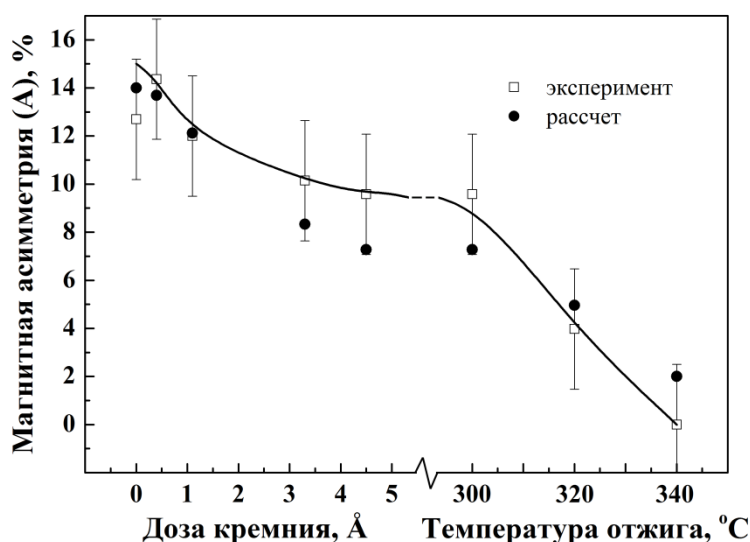


Рис. 5.12. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления Si и температуры отжига образца.

Исследование термической стабильности системы Si/Fe показало, что в области температур до примерно 500°C фазовый состав интерфейса меняется очень незначительно. Протекающие в этих условиях термостимулированные реакции приводят лишь к некоторому ослаблению моды Fe₃Si в спектре Si 2р электронов и, наоборот, к усилению моды FeSi. Однако последующий отжиг образца при температуре 600°C существенно изменяет строение его приповерхностной области. При этой температуре было обнаружено исчезновение мод силицидов FeSi и Fe₃Si и появление компоненты, соответствующей богатому кремнием полупроводниковому силициду β-FeSi₂.

Что же касается влияния повышения температуры на ферромагнитное упорядочение системы, то при температуре 320°C эффект магнитного линейного дихроизма стал слабее примерно в два раза, а отжиг до 340°C приводил к его полному исчезновению (Рис. 5.12).

Результаты моделирования значений амплитуды магнитной асимметрии по методу, описанному ранее в §3.4, также представлены на Рис. 5.12. Видно, что они хорошо согласуются с экспериментальными данными, что говорит о правильности выбранной модели строения интерфейса.

Подводя итог данному разделу, можно сделать вывод о том, что формирование интерфейса кремний-железо происходит в два этапа. На первом этапе образуются фазы моносилицида железа и твердого раствора Fe-Si с сегрегированным кремнием, возникающие вследствие диффузии наносимых атомов Si в приповерхностные слои пленки железа. На втором этапе твердый раствор кремния в железе перестраивается в ферромагнитный силицид Fe₃Si. Напыление кремния на пленку железа приводит к снижению остаточной намагниченности приповерхностной области образца.

§5.2. Двухслойные пленки железа и кобальта на кремнии

В данном параграфе будут рассмотрены особенности формирования сверхтонких двухслойных пленок Fe и Co на поверхности Si(100)2×1 при нанесении их на кремний в разной последовательности. Кроме того, будут описаны результаты исследования термических процессов, протекающих в этих пленках при повышенных температурах, а также влияния этих процессов на магнитные свойства образующихся структур.

В первой серии экспериментов на поверхность кремния сначала наносилась пленка железа, а затем – слой кобальта. Полученные результаты иллюстрируются Рис. 5.13, на котором показаны спектры Si 2p электронов, снятые для чистой поверхности кремния Si(100)2×1, а также после нанесения на нее 0,6 нм железа и 0,25 нм кобальта.

Спектры, снятые до и после напыления железа, соответствует данным, представленным в Главе 3. Помимо моды *B* объемного кремния в них присутствуют компоненты, обусловленные формированием интерфейсного силицида FeSi (мода *I* при энергии 99,57 эВ), силицида Fe₃Si (мода *C*, 98,92 эВ) и кремния, сегрегированного на поверхности (мода *S*, 98,65 эВ). Исходя из соотношений интенсивности этих мод по сравнению с линией чистого кремния, мы оценили толщины сформировавшихся слоев силицидов. Полученные результаты представлены в первом столбце таблицы 5.1. Толщина слоя FeSi, контактирующего с кремнием, составляет 0,2 нм, а покрывающая его пленка Fe₃Si имеет толщину 0,7 нм.

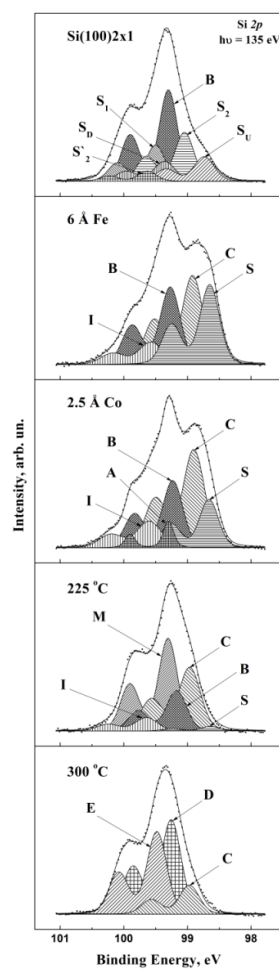


Рис. 5.13. Спектры 2р-электронов кремния, измеренные после нанесения на поверхность Si(100)2x1 пленок Fe и Co, а также отжигов образца.

Вещество	0,6 нм Fe	0,25 нм Co	225 °C	260 °C	300 °C	410 °C
Co	-	0,18	-	-	-	-
Co-Si	-	0,1	0,32	0,05	-	-
Fe ₃ Si	0,7	0,7	0,2	-	-	-
FeCoSi	-	-	-	0,5	0,3	0,15
Fe _{0,5} Co _{0,5} Si	-	-	-	0,3	0,6	0,8
ε-FeSi	-	-	0,65	0,7	0,7	0,7
FeSi	0,2	0,2	0,2			

Таблица. 5.1. Толщины слоев различных химических фаз, образующихся в приповерхностной области образца (в нм).

Далее на образец было напылено 0,25 нм кобальта. Это привело к следующим изменениям в спектре Si 2р электронов: существенно уменьшилась интенсивность моды S, усилилась мода C, и незначительно ослабла мода B. Кроме того в спектре появилась узкая (с

полушириной 0,15 эВ) мода *A*, характерная для атомов кремния, адсорбированных на поверхности металлической пленки. Принимая во внимание то, что энергетическое положение моды, соответствующей силициду Fe_3Si , практически совпадает с ее значением для твердого раствора кремния в кобальте, можно предположить, что указанное увеличение интенсивности моды *C* вызвано формированием на поверхности образца раствора Co-Si , который образуется при взаимодействии сегрегированного кремния с кобальтом. Отмеченное выше ослабление моды *S* является аргументом в пользу формирования твердого раствора Co-Si . Появление же в спектре моды *A* говорит о том, что на слое твердого раствора образуется пленка металлического кобальта. Анализ интенсивностей всех компонент измеренных спектров, проведенный по методике, описанной выше, показал, что толщина пленки кобальта составляет 0,18 нм. Таким образом, нанесение на поверхность кремния сначала железа, а потом кобальта приводит к формированию многофазной структуры, состоящей из сверхтонких слоев силицидов FeSi и Fe_3Si , твердого раствора Co-Si и металлического кобальта. Толщины соответствующих слоев приведены во втором столбце таблицы 5.1. Кроме того, на поверхности образца присутствуют островки сегрегированного кремния и адатомы Si .

На следующем этапе эксперимента были исследованы твердофазные реакции, протекающие в приповерхностной области образца при повышении температуры. Данные, показывающие эволюцию изменения спектров $\text{Si } 2p$ с увеличением температуры отжига, показаны в нижней части рисунка 5.13, а спектров $\text{Co } 3p$ и $\text{Fe } 3p$ - на рисунке 5.14 а. Видно, что в интервале температур до 225°C спектры остовных электронов железа и кобальта меняются довольно слабо. В то же время спектр $\text{Si } 2p$ электронов претерпевает значительные изменения. Однако следует отметить, что эти изменения начинаются уже при температуре 130°C . Они проявляются в уменьшении интенсивности компонент *B*, *C* и *S*, и в появлении новой моды *M* при энергии 99,33 эВ, которая соответствует моносилициду железа $\epsilon\text{-FeSi}$.

После отжига при температуре 225°C мода *M* становится наиболее интенсивной в спектре, что говорит о формировании в приповерхностной области относительно толстой пленки моносилицида железа. Проведенные расчеты показали, что толщина этой пленки составляет 0,65 нм (Табл. 5.1). Обращает на себя внимание то, что после отжига при 225°C в спектре отсутствуют моды *A* и *S*, которые соответствуют атомам кремния на поверхности металлической пленки, что указывает в свою очередь на исчезновение этой пленки, находившейся на поверхности образца. Следует также отметить, что в рассмотренном диапазоне температур реакции силицидообразования в тройной системе Co/Fe/Si протекают практически по тому же сценарию, что и в бинарной системе $\text{Fe/Si}(100)$, а присутствующий в системе кобальт почти не оказывает на них влияния.

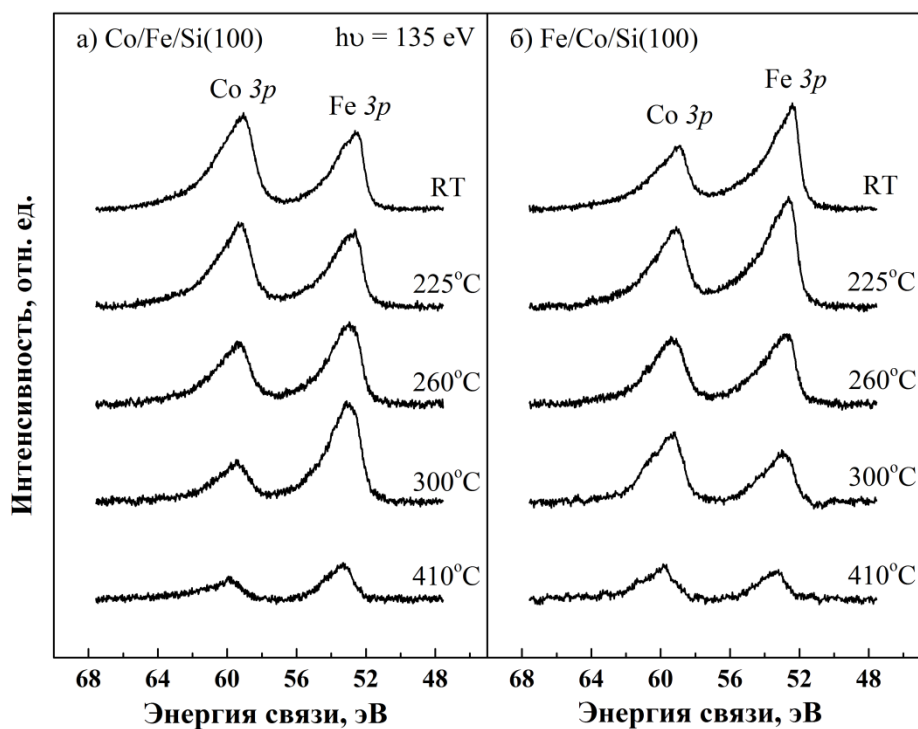


Рис. 5.14. Спектры Co 3p и Fe 3p электронов, измеренные после напыления металлов, а также после отжига образцов в системах Co/Fe/Si (a) и Fe/Co/Si (b).

Когда температура отжига достигает $\sim 250^\circ\text{C}$, в исследуемой системе происходят серьезные изменения. Особо следует подчеркнуть, что примерно при этой же температуре начинается химическое взаимодействие в бинарной системе Co/Si. При этом в данном эксперименте в спектре Si 2p электронов наблюдается резкое уменьшение интенсивности компонент, соответствующих силициду $\epsilon\text{-FeSi}$ (*M*), силициду Fe_3Si и раствору Co-Si (*C*). В то же время в спектре появляются моды *E* (99,48 эВ) и *D* (99,26 эВ), которые становятся доминирующими в диапазоне температур выше 260°C . Принимая во внимание то, что величина энергии связи компоненты *E* занимает промежуточное положение между ее значениями для силицидов $\epsilon\text{-FeSi}$ (99,33 эВ) и CoSi (99,58 эВ), эту моду следует приписать тройному моносилициду $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$. Компонента *D*, энергия связи которой меньше, чем у моды *E*, соответствует тройному силициду с большим содержанием металла, который можно охарактеризовать химической формулой $\text{Fe}_x\text{Co}_{2-x}\text{Si}$. Эти фазы начинают формироваться в области интерфейса Co-Si/ Fe_3Si , где атомы кобальта, проникающие в силицид железа, преобразуют его в тройной силицид $\text{Fe}_x\text{Co}_{2-x}\text{Si}$.

При дальнейшем увеличении температуры отжига до 260°C в приповерхностной области продолжает уменьшаться количество кобальта, что подтверждается Рис. 5.14a. Соединение $\text{Fe}_x\text{Co}_{2-x}\text{Si}$ при этом перестраивается в тройной моносилицид $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$. Эффективные толщины всех фаз, образующихся в процессе отжига, приведены в таблице 5.1.

Из нее видно, что в интервале температур 260 – 410°C толщина слоя фазы более богатой металлом уменьшается с 0,5 до 0,15 нм, а толщина пленки $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ – наоборот, увеличивается от 0,3 до 0,8 нм.

Рассмотрим теперь результаты второй серии экспериментов, в ходе которых на поверхность кремния сначала наносилась пленка кобальта, а затем – железа. Спектры Si 2p электронов, полученные после напыления 0,9 нм кобальта и 0,2 нм железа на поверхность Si(100)2×1, находящуюся при комнатной температуре, показаны на Рис. 5.15. Из сравнения данных Рис. 5.13 и 5.15 видно, что форма линии спектра в обоих случаях сходна, а сами спектры состоят из одних и тех же компонент. Однако соотношение их относительных интенсивностей в рассматриваемых системах существенно отличается, что

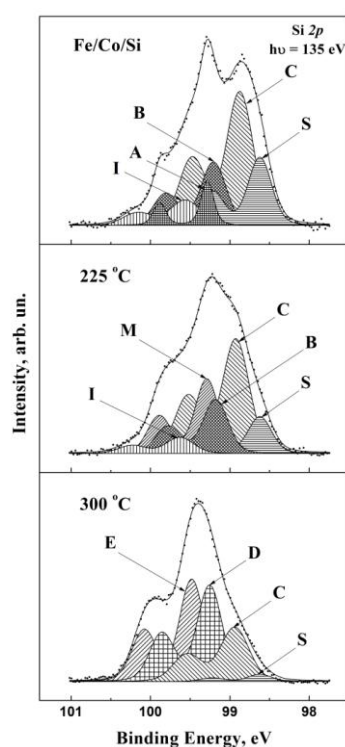


Рис. 5.15. Si 2p-спектры, измеренные после напыления Co и Fe на кремния и отжига образца.

свидетельствует о различном строении структур Co/Fe/Si и Fe/Co/Si. Этот вывод подтверждается и разным соотношением интенсивностей линий железа и кобальта, показанных на Рис. 5.14 а, б. Обработка всего комплекса данных, полученных в ходе формирования системы Fe/Co/Si, показала, что при напылении на поверхность кремния 0,9 нм Co на ней последовательно образуются слои интерфейсного силицида CoSi, твердого раствора Co-Si и металлического кобальта, частично покрытого сегрегированным кремнием. Толщины образующихся слоев указаны в первом столбце таблицы 5.2. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в 3-ей главе диссертации.

Вещество	0,9 нм Co	0,2 нм Fe	225 °C	260 °C	300 °C	410 °C
Fe	-	0,17	0,1	-	-	-
Fe-Si	-	0,05	-	-	-	-
FeSi	-	-	0,15	-	-	-
Co	0,32	0,32	0,32	-	-	-
FeCoSi	-	-	-	0,5	0,2	0,1
Fe _{0,5} Co _{0,5} Si	-	-	-	0,15	0,5	0,65
Co-Si, Co ₃ Si	0,7	0,7	0,7	0,9	-	-
Co ₂ Si	-	-	-	-	1	1
CoSi	0,2	0,2	0,2			

Таблица. 5.2. Толщины различных слоев, образующихся в приповерхностной области системы Co/Fe/Si.

Дальнейшее напыление на образец 0,2 нм Fe приводит к формированию на поверхности кобальта островков твердого раствора Fe-Si и тонкой пленки железа, частично покрытой сегрегированным кремнием и отдельными атомами Si. Эффективные толщины слоев структуры, образовавшейся после напыления железа, указаны во втором столбце таблицы 5.2.

Результаты исследования термостабильности сформированной структуры Fe/Co/Si иллюстрируются данными, показанными на рисунках 5.14 б. и 5.15. Отжиг образца при температуре 130°C практически не оказывает влияния на спектры фотоэлектронов, что говорит о более высокой стабильности данной системы по сравнению с системой Co/Fe/Si. При дальнейшем повышении температуры до 225°C заметно ослабевают все моды в Si 2p спектре, а также появляется новая компонента M, которая, как уже было сказано выше, соответствует силициду ϵ -FeSi. Эти изменения во многом сходны с изменениями, описанными выше. Однако в отличие от системы Co/Fe/Si в данном случае силицид ϵ -FeSi образуется не на границе Fe/Si(100), а на межфазовой границе Fe-Si/Co. Кроме того, процесс начинается при более высокой температуре (см. Табл. 5.2).

Термостимулированные реакции, протекающие при температуре отжига 260°C, также весьма похожи на те, что были обнаружены в системе Co/Fe/Si. В спектрах Si 2p электронов (Рис. 5.15) так же появляются моды D и E тройных силицидов кобальта и железа, которые образуются в области интерфейса ϵ -FeSi/Co. Отличием же в данном случае является то, что основную роль, по-видимому, играет диффузия атомов железа, а не кобальта, что подтверждается заметным ослаблением линии Fe 3p по сравнению с линией Co 3p. Твердофазные реакции протекают и в области контакта кремния с твердым раствором Co-Si,

где образуется силицид Co_3Si . Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к перестройке твердого раствора Co-Si и силицида Co_3Si в более стабильный силицид Co_2Si .

Результаты количественного анализа спектров, нацеленного на определение эффективных толщин слоев различных силицидов, формирующихся в системе Fe/Co/Si , представлены в Табл. 2. Видно, что, как и для обратной системы Co/Fe/Si , с повышением температуры отжига происходит обеднение приповерхностной области образца металлами. Вместе с тем в поведении систем имеются и существенные различия. Они состоят, главным образом, в формировании различных слоев бинарных соединений под пленками тройных силицидов (силицида $\epsilon\text{-FeSi}$ для Co/Fe/Si и силицида Co_2Si для Fe/Co/Si), что обусловлено избытком разных металлов.

Далее были исследованы магнитные свойства рассмотренных систем. Напомню, что для систем Co/Si и Fe/Si эффект магнитного линейного дихроизма носил пороговый характер, а его величина, характеризующаяся амплитудой магнитной асимметрии, возрастала от нуля до $\sim 12\%$ в случае пленок кобальта и до $\sim 14\%$ для пленок железа при напылении достаточного количества металла. В случае многокомпонентных систем амплитуда магнитной асимметрии может быть определена для атомов каждого элемента, и ее величина пропорциональна среднему значению магнитного момента атомов [151, 153]. В случае системы Fe/Co/Si величина эффекта МЛД для $\text{Co } 3p$ спектров оказалось примерно одинаковой после нанесения $0,9$ нм кобальта и после напыления на него $0,2$ нм железа (Рис. 5.16). При этом величина A составляла 8% . В то же время амплитуда магнитной асимметрии $\text{Fe } 3p$ спектра сразу после напыления $0,2$ нм Fe оказалась равной 16% , что наглядно доказывает ферромагнитный характер связи сверхтонких пленок Co-Si , Co , Fe-Si и железа в данной системе.

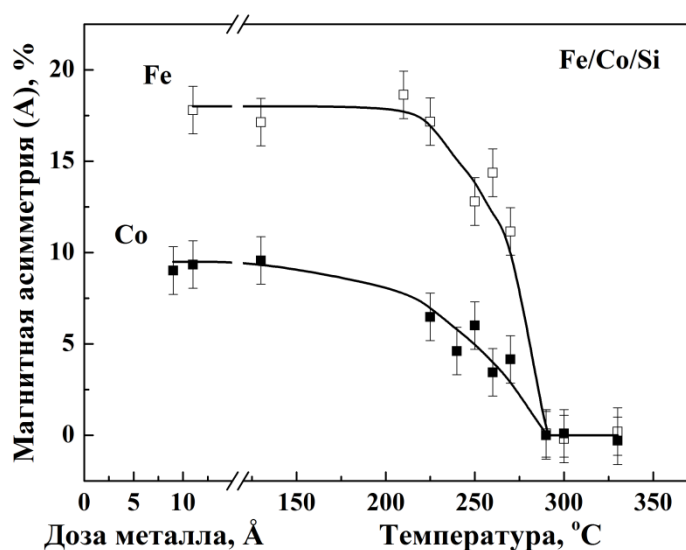


Рис. 5.16. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии A от величины покрытия и температуры отжига образца в системе Fe/Co/Si .

В случае системы Co/Fe/Si после нанесения 0,6 нм Fe амплитуда магнитной асимметрии Fe 3р спектра оказалась равной 7 %, а после напыления 0,25 нм кобальта увеличилась до 11 %. При этом, несмотря на то, что доза напыления кобальта была заметно ниже, чем порог эффекта МЛД для бинарной системы Co/Si, амплитуда магнитной асимметрии Co 3р спектра сразу составила 5 %. Это говорит о том, что сверхтонкие пленки Fe₃Si, твердого раствора Co-Si и металлического кобальта на поверхности кремния также формируют единую магнитную систему.

Исследование влияния температуры на магнитные свойства сформированных структур показало, что система Co/Fe/Si теряет ферромагнитные свойства после отжига при температуре 225°C. Причиной этого, очевидно, является трансформация ферромагнитных фаз Co-Si и Fe₃Si в немагнитные, приводящая к тому, что суммарная толщина их слоев (см. Табл. 5.1) становится ниже критической. Аналогичные процессы протекают и в системе Fe/Co/Si. Однако в данном случае уменьшение величины A с ростом температуры T отжига происходит не так резко, и полная утрата ферромагнитного упорядочения происходит при 280°C (Рис. 5.16). Экспериментальная кривая $A(T)$, показанная на этом рисунке, согласуется результатами модельных расчетов, базирующихся на данных таблицы 5.2, и подтверждает правильность представленных в ней результатов.

Таким образом, что в обеих рассмотренных системах рост пленок начинается с формирования тонкого (~ 0,2 нм) слоя интерфейсного силицида напыляемого металла. Однако если при нанесении кобальта на поверхности интерфейсного силицида начинает формироваться твердый раствор кремния в кобальте, то при первоначальном напылении железа на поверхности образца растет пленка силицида Fe₃Si. Поэтому, меняя последовательность нанесения слоев железа и кобальта, можно влиять на фазовое строение приповерхностной области образца и изменять свойства формируемой пленки.

§5.3. Формирование пленок Co₂FeSi на поверхности чистого кремния

На первом этапе синтеза сверхтонких пленок сплава Гейслера Co₂FeSi на поверхности Si(100)2×1 использовался метод реактивной эпитаксии. В ходе экспериментов на нагретую подложку поочередно наносились слои кобальта и железа, толщиной соответственно равной 0,2 и 0,1 нм. Температура поверхности кремния при этом поддерживалась равной 180°C в случае напыления кобальта и 160°C при нанесении железа. Использование более низкой температуры синтеза для железа было обусловлено стремлением скомпенсировать более высокую реакционную способность интерфейса Fe/Si по сравнению с интерфейсом Co/Si. Суммарная доза напыления металлов варьировалась в диапазоне до 2 нм. После каждого цикла нанесения

кобальта и железа анализировались элементный состав и магнитные свойства формируемой пленки. Спектры Si 2p спектров, характеризующие начальные стадии синтеза Co_2FeSi , представлены на Рис. 5.17.

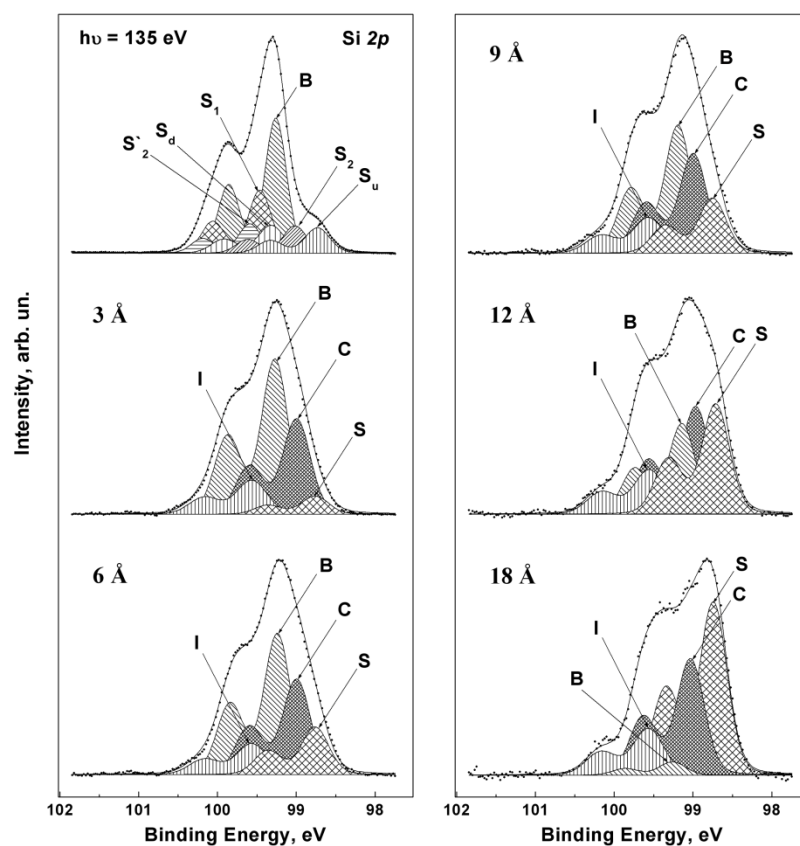


Рис. 5.17. Спектры Si 2p-электронов, иллюстрирующие синтез пленки Co_2FeSi .

Из рисунка видно, что напыление 0,2 нм кобальта и 0,1 нм железа приводит к исчезновению пяти мод реконструированной поверхности кремния и появлению новых составляющих, сходных с модами, которые уже обнаруживались для двухкомпонентных систем $\text{Co/Si}(100)2\times 1$ и $\text{Fe/Si}(100)2\times 1$. Первая из них - мода *I* (99,61 эВ), является модой интерфейсного силицида CoSi . Ее интенсивность меняется незначительно при дальнейшем росте пленки. Более интенсивная мода *C* при энергии 99,01 эВ является аналогом мод твердых растворов кремния в кобальте и в железе. Она соответствует трехкомпонентному сплаву Co-Fe-Si . Формирование сплава Co-Fe-Si на поверхности кремния происходит в соответствии с островковым механизмом роста. Это следует из анализа изменения интенсивностей мод *C* и *B* с увеличением дозы напыления металлов. Оказалось, что затухание моды *B* объемного кремния происходит заметно медленней, чем в случае бинарных систем, а коалесценция островков Co-Fe-Si происходит при дозе напыления, равной примерно 1,2 нм. Наконец, третья новая мода спектра (*S*) характеризуется энергией связи 98,74 эВ. Она соответствует кремнию, сегрегированному на поверхности образца. Ее интенсивность значительно увеличивается с ростом покрытия, в

результате чего она становится доминирующей в спектре при дозе напыления, равной 1,8 нм. Процесс сегрегации кремния на поверхности трехкомпонентного сплава Co-Fe-Si обусловлен большей свободной энергией поверхности сплава по сравнению с аналогичной характеристикой кремния.

Анализ изменения интенсивности линий кремния, кобальта и железа в ходе реактивной эпитаксии сплава показал монотонное уменьшение содержания кремния в формируемой пленке (Рис. 5.18.). Кроме того, на начальной стадии роста наблюдалось значительное отклонение относительной концентрации кобальта и железа от стехиометрии синтезируемого сплава. Однако с увеличением толщины пленки и ослаблением взаимной диффузии атомов металлов и кремния соотношение содержания Co/Fe в приповерхностном слое стало более правильным, приблизившись к двум. Что же касается кремния, то его концентрация при покрытии 2 нм снизилась до 15 %.

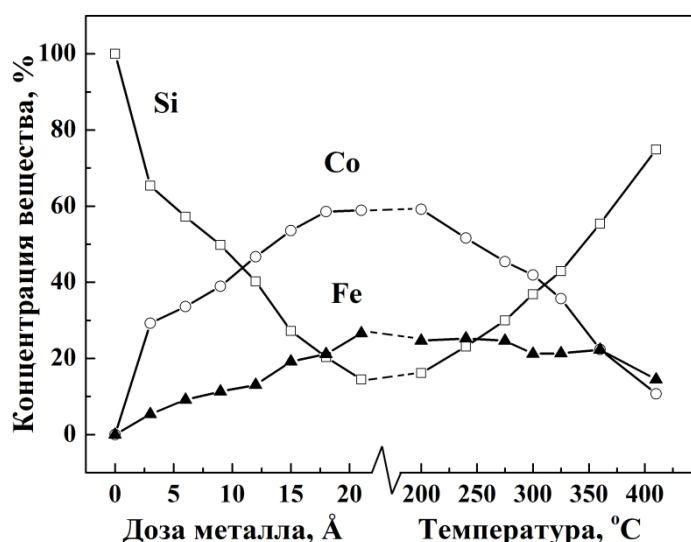


Рис. 5.18. Зависимости концентрации атомов различных элементов от дозы напыления металлов и температуры отжига.

Таким образом, реактивная эпитаксия, проводимая при указанных выше температурах, не пригодна для формирования пленки сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности чистого кремния. Хотя при дозе напыления 2 нм соотношение содержания в ней кобальта и железа стало почти равным двум, концентрация кремния оказалась ниже необходимых 25%. Повысить содержание кремния в сплаве можно, если увеличить температуру синтеза пленки. Однако такой путь не позволяет решить проблему, так как проведение ростового процесса при более высокой температуре способствует усилению островкового механизма роста пленки и ухудшает ее морфологию. Более перспективным способом может оказаться послеростовой отжиг сплошной пленки трехкомпонентного сплава Co-Fe-Si с низким содержанием кремния.

Для проверки этой гипотезы образцы со сформированными пленками сплава Co-Fe-Si подвергались отжигам при различных температурах. Полученные результаты иллюстрируются рисунками 5.18 и 5.19. Видно, что послеростовой отжиг, проводившийся при температуре 240°C, приводит к существенному изменению элементного и фазового состава пленки. Содержание в ней кремния становится почти равным содержанию железа (см. правую часть Рис. 5.18). При этом соотношение концентраций кобальта и железа остается равным двум. Таким образом, элементный состав пленки соответствует составу соединения Co_2FeSi .

Что же касается фазового состава пленок, из Рис. 5.19 видно, что результатом отжига, проведенного при температуре 240°C является трансформация моды *C* твердого раствора Co-Fe-Si в моду *F* (99,08 эВ) сплава Co_2FeSi . Эта мода является доминирующей в спектре и ее важной особенностью является малая ширина линии. Полная ширина пика *F* на половине его высоты составляет 0,29 эВ. Приведенное значение очень близко к величине аналогичного параметра моды *B* в монокристаллическом кремнии (0,28 эВ) и существенно превосходит полуширину моды *C* (0,42 эВ). Все это свидетельствует о том, что сформированный сплав Гейслера обладает упорядоченной структурой.

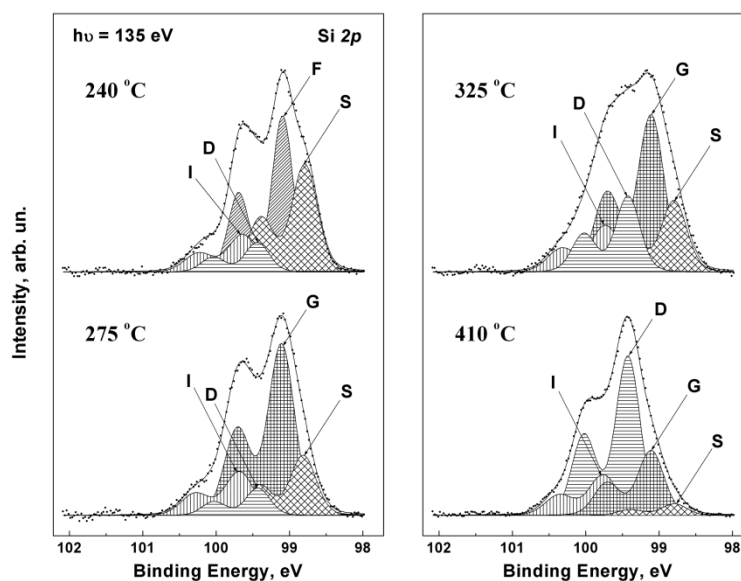


Рис. 5.19. Спектры Si 2p-электронов, иллюстрирующие влияние послеростового отжига на фазовый состав синтезируемых пленок.

Вывод о формировании в данных условиях сплава Гейслера Co_2FeSi подтверждается также спектром валентных электронов, представленным на Рис. 5.20, который достаточно хорошо согласуется с литературными данными [111]. Однако синтезированная пленка оказалась весьма нестабильной, и даже сравнительно небольшое повышение температуры отжига приводит к ее распаду. Это хорошо видно из Рис. 5.19, на котором приведены спектры, измеренные после прогрева образца при более высоких температурах.

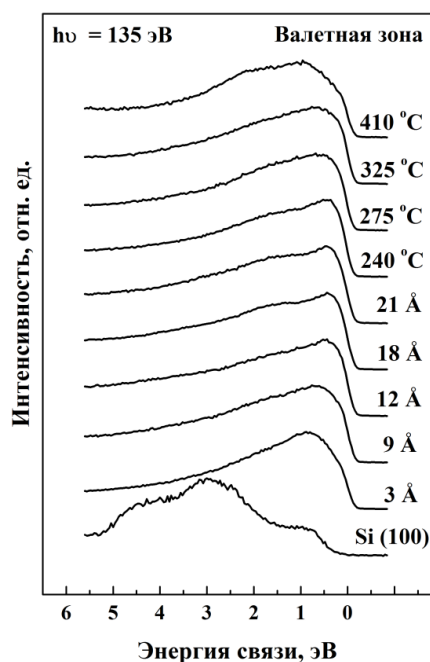


Рис. 5.20. Спектры валентных электронов, измеренные на разных стадиях синтеза.

Так, данные, относящиеся к температуре 275°C , демонстрирует трансформацию моды F в моду G ($99,11$ эВ) с полушириной $0,38$ эВ. Дальнейшее повышение температуры отжига до 410°C приводит к ослаблению составляющей G и появлению новой компоненты спектра D при энергии $99,43$ эВ с полушириной $0,35$ эВ. Принимая во внимание зависимость элементного состава от температуры, представленную на Рис. 5.18, моду G следует идентифицировать как соответствующую тройному моносилициду, а моду D - тройному дисилициду железа и кобальта.

Рассмотрим теперь результаты, характеризующие динамику изменения магнитных свойств системы в ходе синтеза пленок. Типичные спектры остовных электронов железа и кобальта, измеренные для образцов, намагниченных в двух противоположных направлениях, представлены на Рис. 5.21. Видно, что при малых дозах напыления металлов (до $0,9$ нм включительно) спектры $I_{\uparrow}(E)$ и $I_{\downarrow}(E)$ практически не отличаются друг от друга. Сказанное относится как к линии Fe $3p$, так и линии Co $3p$ и подтверждает отсутствие намагниченности пленок вдоль поверхности. Пленки становятся ферромагнитными, начиная с покрытия $1,2$ нм. Таким образом, как и в случае бинарных систем, ферромагнитное упорядочение пленок имеет пороговый характер. Причем, порог появления магнетизма наблюдается при той дозе напыления металлов, при которой происходит коалесценция островков сплава Co-Fe-Si.

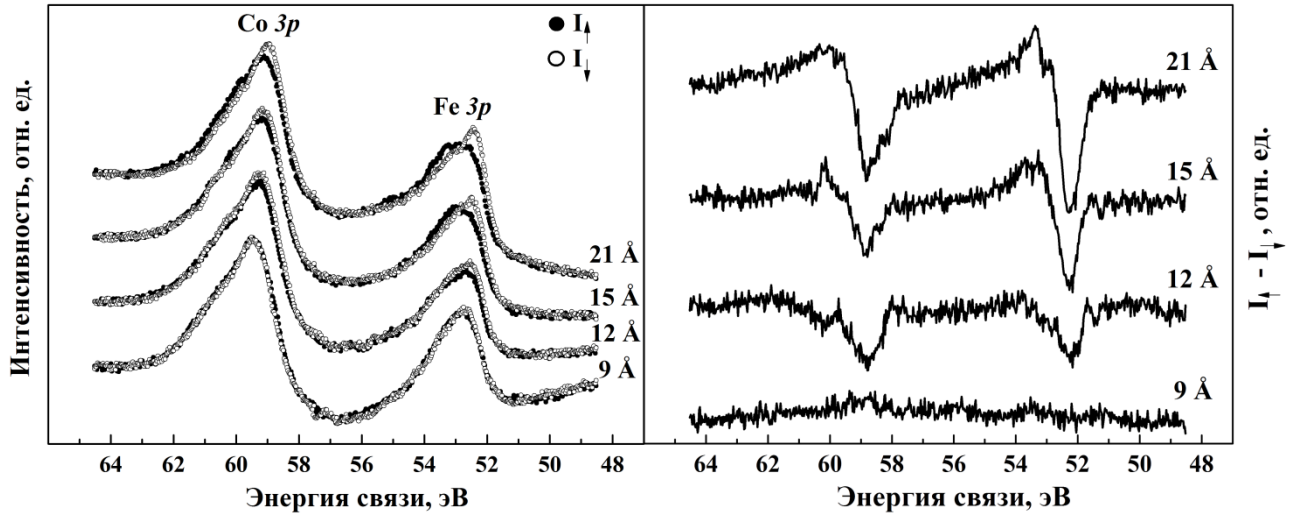


Рис. 5.21. Спектры Co 3p и Fe 3p электронов, измеренные для намагниченных образцов, и соответствующие им разностные кривые.

Зависимости амплитуд магнитной асимметрии от дозы напыления металлов, полученные как для кобальта, так и для железа, показаны в левой части Рис. 5.22. Видно, что за порогом ферромагнитного упорядочения они демонстрируют быстрый рост величины A , который приходит в насыщение при дозах 1,8 – 2,0 нм. Интересно отметить, что максимальное значение величины A для атомов железа в твердом растворе Co-Fe-Si оказалось равным 22,5%. Это значительно выше, чем аналогичное значение (16%) для пленки Fe, синтезированной на поверхности Si(100)2×1. В то же время для атомов кобальта ситуация оказалась обратной. В твердом растворе Co-Fe-Si они характеризуются более низкими значениями A (12%), чем в случае бинарной системы Co/Si (18%).

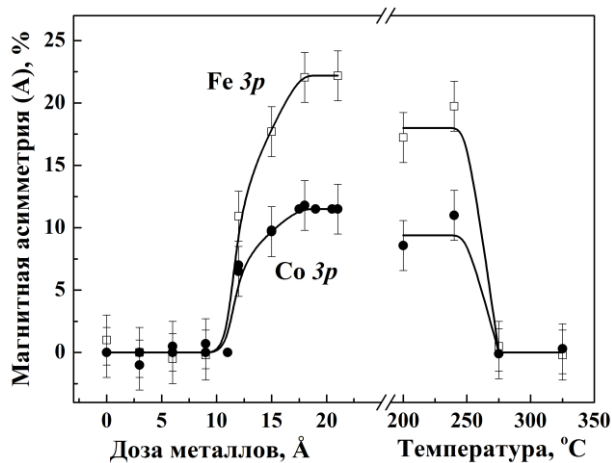


Рис. 5.22. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыленных металлов и температуры отжига образца для кобальта и железа.

Что же касается синтезированного сплава Гейслера, то, как видно из правой части Рис. 5.22, послеростовой отжиг образца при 240°C приводит к незначительному понижению

величины A для обоих элементов. При этом ее значение для железа оказывается вдвое больше, чем для кобальта. Это означает, что магнитный момент атомов Fe в Co_2FeSi в два раза выше магнитного момента атомов Co.

Таким образом, проведенные эксперименты доказывают возможность синтеза сверхтонких пленок сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности $\text{Si}(100)2\times 1$ методом реактивной эпитаксии с послеростовым отжигом образца при температуре 240°C .

§5.4. Формирование пленок Co_2FeSi на кремнии с барьерным слоем CaF_2

5.4.1. Синтез пленок Co_2FeSi и исследование их магнитных свойств

Пленки сплава Гейслера, полученные с помощью метода, описанного в предыдущем параграфе, разрушаются уже при небольшом повышении температуры из-за отсутствия диффузионного барьера между синтезированной пленкой и кремниевой подложкой. Для повышения термической стабильности пленок Co_2FeSi мы использовали кремниевые подложки, покрытые барьерным слоем диэлектрика CaF_2 . Такие образцы были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии в ФТИ им. Иоффе РАН исследовательской группой Н.С. Соколова [163]. Толщина слоя CaF_2 составляла 8 нм. Синтез пленок Co_2FeSi проводился методом твердофазной эпитаксии. При этом на поверхность подложки наносились тонкие слои кобальта, железа и кремния, толщина которых подбиралась таким образом, чтобы после их отжига получить пленку Co_2FeSi стехиометрического состава толщиной 2 нм. Наилучшие результаты были получены в случае, когда на поверхность подложки сначала наносился слой кремния, затем – кобальта и железа. Типичные спектры Si 2p электронов, измеренные на разных стадиях этого эксперимента показаны на Рис. 5.23. После напыления 0,8 нм кремния на поверхность барьерного слоя CaF_2 в спектре наблюдается широкий максимум, типичный для пленки аморфного кремния (см. §5.1). При последующем напылении 1 нм кобальта, положение пика изменяется и начинает четко проявляться дублетная линия Si 2p_{1/2,3/2}, со спин-орбитальным расщеплением 0,6 эВ. Напыление 0,45 нм железа приводит к уменьшению интенсивности линии Si 2p, однако ее форма практически не изменяется. После отжига образца при температуре 100°C интенсивность линии кремния немного возрастает, что свидетельствует о начале термостимулированных реакций в данной системе.

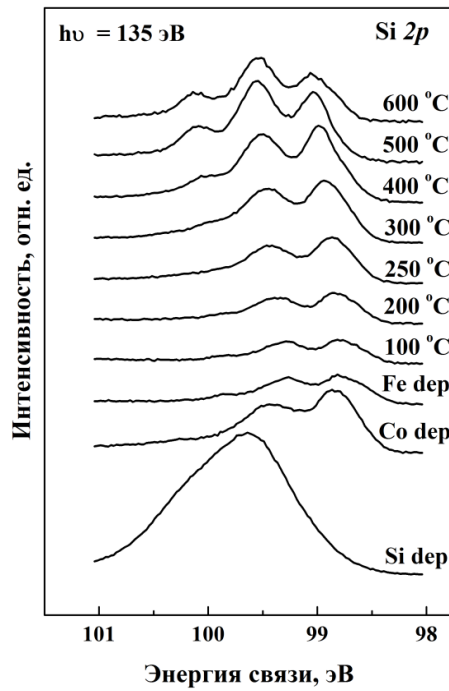


Рис 5.23. Спектры 2p-электронов кремния, измеренные после нанесения Si, Co и Fe на поверхность CaF_2 и последующих отжигов образца при разных температурах.

Анализ спектров валентных электронов (Рис. 5.24.) показал, что пик при энергии ~ 11 эВ, обусловленный фтором барьерного слоя, практически исчезает после напыления трех компонент синтезируемого сплава, а рядом с уровнем Ферми появляется максимум, характерный для пленок кобальта и железа. Линия фтора барьерного слоя, вновь появляется в спектре лишь при высоких температурах, когда сформированная пленка сплава становится островковой.

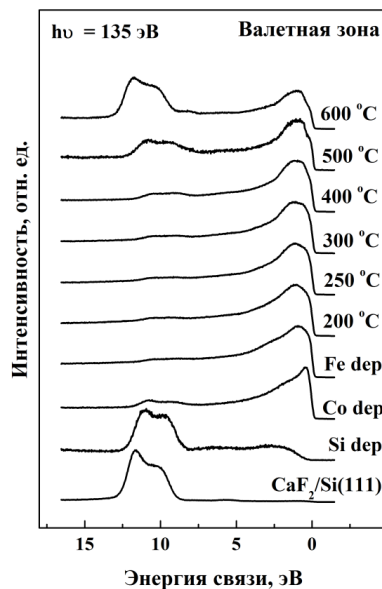


Рис 5.24. Спектры валентной зоны, измеренные после нанесения Si, Co и Fe на поверхность CaF_2 и последующих отжигов образца при разных температурах.

Спектры 3р электронов металлов (Рис. 5.25) подтверждают протекание термостимулированных реакций в приповерхностном слое образца. При этом, с повышением температуры отжига до 400°C линия железа монотонно уменьшается, а линия кобальта возрастает. После отжига при 500°C интенсивности обеих линий уменьшаются, что также свидетельствует о том, что пленка становится островковой.

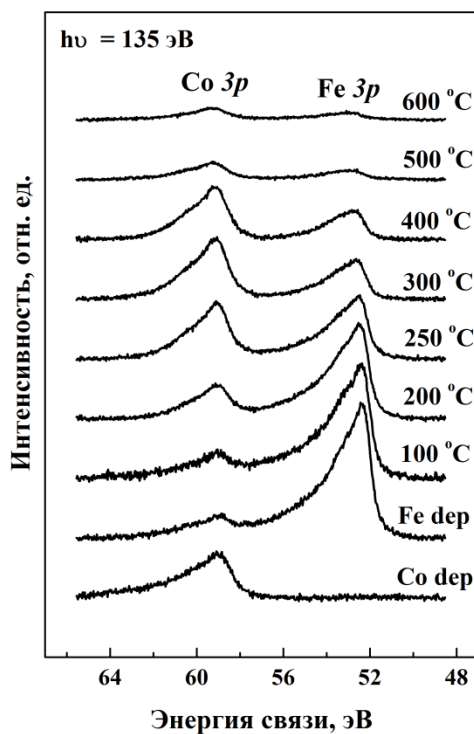


Рис 5.25. Спектры 3р-электронов кобальта и железа, измеренные после нанесения Si, Co и Fe на поверхность CaF₂ и последующих отжигов образца при разных температурах.

Результаты разложения Si 2р спектров на составляющие представлены на Рис. 5.26. Нанесение кобальта и железа на кремний приводит к появлению в спектре трех компонент, сходных с модами, наблюдавшимися нами ранее при исследовании систем Co/Si(100)2×1 и Fe/Si(100)2×1. Так, мода M (99,25 эВ), интенсивность которой незначительно уменьшается при дальнейшем отжиге образца, является модой интерфейсного силицида CoSi. Мода C с энергией связи 98,92 эВ соответствует твердому раствору кремния в кобальте, а мода S (98,74 эВ) - кремнию, сегрегированному на поверхности образца.

Послеростовой отжиг при температуре 100°C оказывает довольно слабое влияние на элементный и фазовый состав сформированной пленки. Значительные их изменения происходят после отжига образца при температуре 200°C. Результатом отжига является трансформация моды C в моду F сплава Co₂FeSi, которая характеризуется энергией связи 99,08 эВ и существенно меньшей полушириной (0,29 эВ), что, как уже отмечалось в предыдущем параграфе, свидетельствует об упорядоченности структуры сформированного сплава. После

повышения температуры отжига до 400°C мода сплава Гейслера становится доминирующей в спектре. Дальнейшие отжижки образца при температурах 500 и 600°C приводят к появлению моды *D* с энергией связи 99,50 эВ, соответствующей высокотемпературным моносилцидам $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ кобальта и железа (см. §5.2).

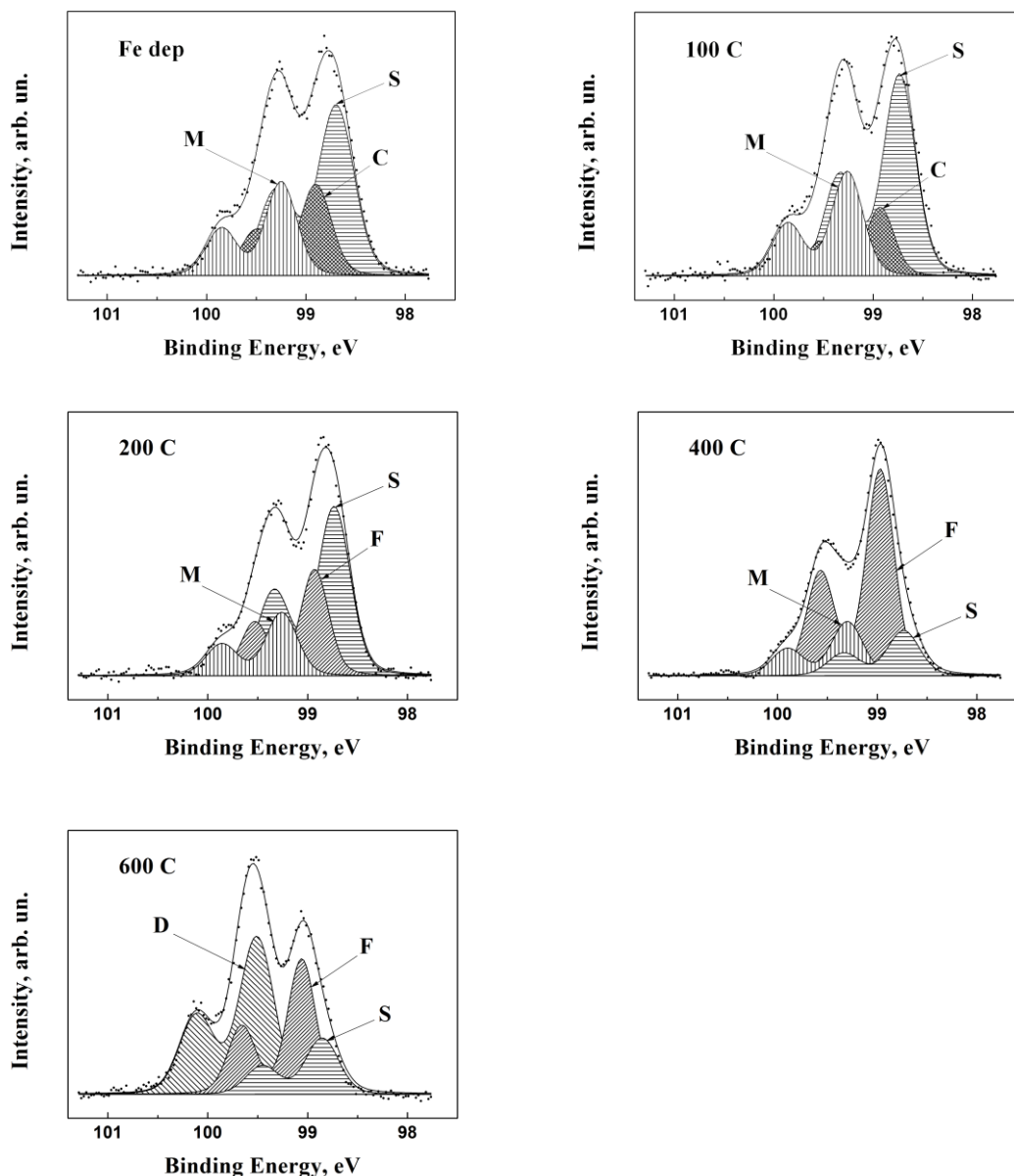


Рис 5.26. Спектры 2р-электронов кремния, измеренные после напыления Si, Co и Fe и отжигов образца при разных температурах, и результаты разложения спектров на составляющие.

Результаты исследования магнитных свойств данной системы иллюстрируются рисунком 5.27. Видно, что после нанесения на кремний пленок кобальта и железа отчетливо наблюдается эффект МЛД. Отжиг образца, как и прежде, приводит к ослаблению эффекта для линии железа и к усилению для линии кобальта. После отжига образца при температурах выше

400°C эффект МЛД постепенно исчезает, что свидетельствует об утрате системой ее ферромагнитных свойств.

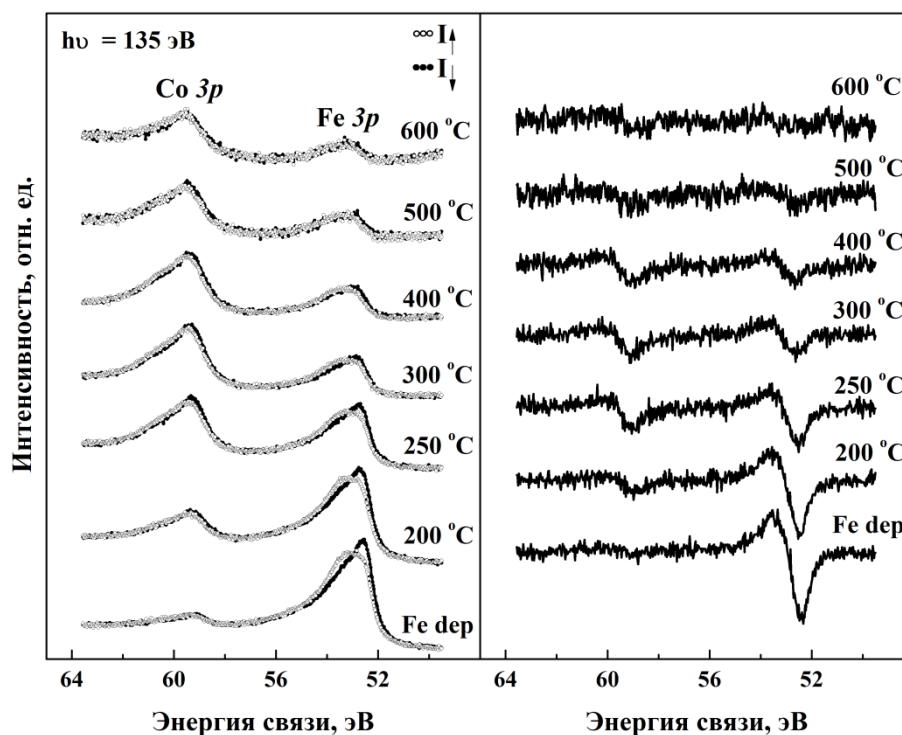


Рис 5.27. Спектры Fe 3p и Co 3p-электронов, снятые для двух противоположных направлений намагниченности образца после напыления Si, Co и Fe и последующих отжигов.

Более наглядно эти тенденции прослеживаются на Рис. 5.28, где приведены зависимости амплитуды магнитной асимметрии от температуры отжига, полученные для линий кобальта и железа.

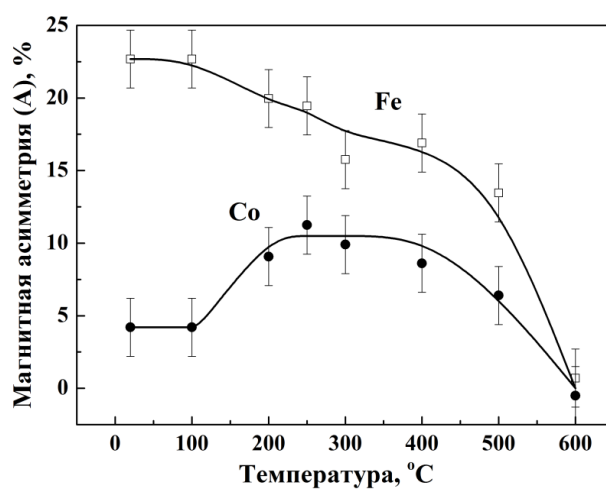


Рис 5.28. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии от температуры отжига.

Видно, что для железа исходное значение величины A заметно превышает ее значение для кобальта. Такая ситуация сохраняется и после отжига образца при температуре 100°C.

Однако дальнейшее повышение температуры приводит к падению A для железа и ее росту для кобальта. В итоге соотношение этих величин в интервале температур от 200 до 400°C становится равным примерно двум, т.е. магнитный момент атомов Fe в два раза больше, чем атомов Co, что еще раз подтверждает факт формирования в этом диапазоне температур сплава Гейслера Co_2FeSi . Из рисунка также видно, что при 600°C величина A для атомов обоих металлов падает практически до нуля. Это обусловлено тем, что пленка Co_2FeSi трансформируется в немагнитные дисилициды кобальта и железа и распадается на отдельные островки.

Таким образом, метод твердофазной эпитаксии позволяет формировать на поверхности кремния, покрытого барьерным слоем CaF_2 , пленки сплава Гейслера Co_2FeSi толщиной вплоть до 2 нм. Эти пленки стабильны в интервале температур до 400°C.

5.4.2. Анализ пленок методом фотоэмиссии с разрешением по спину

Одним из важнейших параметров сплавов Гейслера является степень спиновой поляризации электронов вблизи уровня Ферми. Для получения такой информации были проведены дополнительные эксперименты, в ходе которых на поверхности кремния, покрытого слоем CaF_2 , были вновь сформированы пленки Co_2FeSi с помощью метода, описанного в предыдущем параграфе. Далее электронное строение этих пленок было изучено методом фотоэмиссии с разрешением по спину. Анализируемый образец облучался ультрафиолетовым излучением с энергией 21,2 эВ, а фотоэлектронные спектры измерялись в нормальной геометрии с использованием полусферического анализатора с детектором Мотта. Элементный состав пленок контролировался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Типичный фотоэлектронный спектр, характеризующий состав исходного образца до напыления компонент сплава Гейслера, показан на Рис. 5.29.

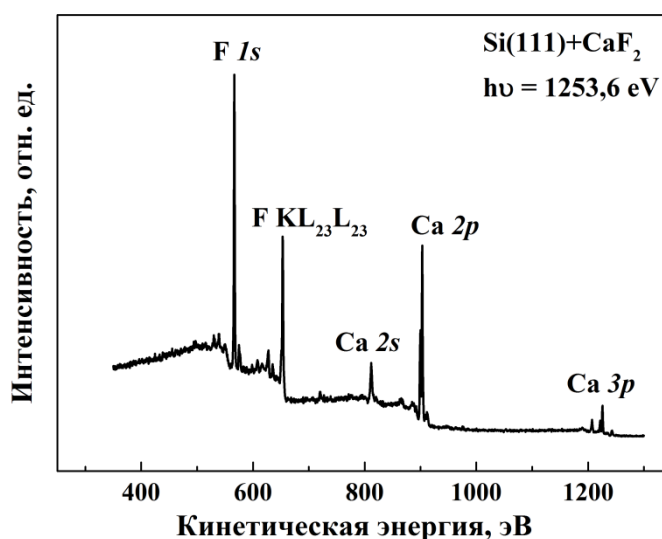


Рис. 5.29. Рентгеновский фотоэлектронный спектр чистой подложки Si(111) покрытой CaF_2 .

На первом этапе эксперимента на барьерный слой CaF_2 были последовательно нанесены пленки кремния (2 нм), кобальта (2,4 нм) и железа (1,1 нм), в результате чего была сформирована структура $\text{Fe/Co/Si/CaF}_2/\text{Si}$. Характеризующие ее спектры показаны на рис. 5.30.

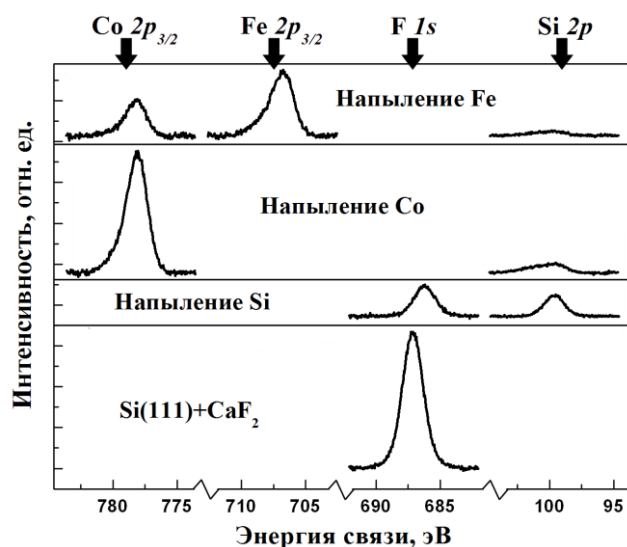


Рис. 5.30. Рентгено-электронные спектры F 1s, Co 2p, Fe 2p и Si 2p, снятые до и после напыления Si, Co и Fe.

Далее образец подвергался 5-минутным отжигам при температурах 300, 400, 450 и 600°C. Динамика изменения рентгено-электронных спектров с повышением температуры иллюстрируется Рис. 5.31. Видно, что отжиг образца приводит к уменьшению интенсивности линии железа и к повышению интенсивности линий кобальта и кремния. Это свидетельствует о взаимной диффузии контактирующих элементов и перемешивании осажденных слоев кремния, кобальта и железа.

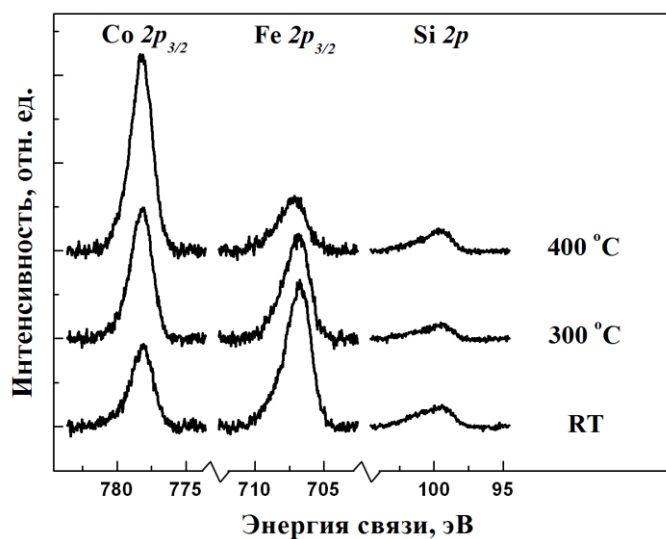


Рис. 5.31. Рентгено-электронные спектры Co 2p, Fe 2p и Si 2p, измеренные после отжига образца при 300 и 400 °C.

На основе полученных данных, а также спектров эталонных образцов кремния, кобальта и железа был оценен элементный состав образовавшегося сплава. При этом использовалась модель однородного распределения элементов по глубине. Зависимость состава пленки от температуры отжига показана на Рис. 5.32.

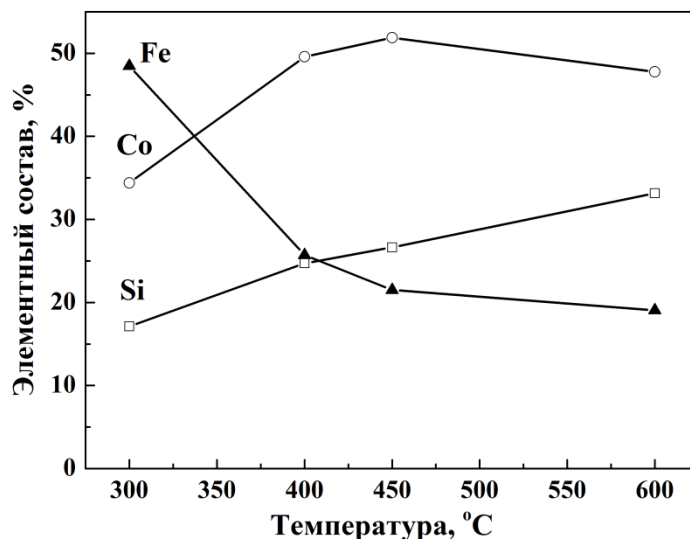


Рис. 5.32. Элементный состав пленок как функция температуры отжига.

Из полученных данных вытекают два вывода. Во-первых, при температурах ниже 450°C барьерный слой CaF_2 , как и ожидалось, блокирует диффузию атомов Si из кремниевой подложки в синтезируемую пленку, а также обратный процесс массопереноса железа и кобальта в кремний. Во-вторых, отжиг образца при 400°C приводит к формированию сплава Гейслера Co_2FeSi . Принимая во внимание толщины напыленных слоев кремния, кобальта и железа, толщина слоя сплава Гейслера получилась равной 4,5 нм.

Спектры, характеризующие электронное строение пленок, образующихся на разных стадиях синтеза Co_2FeSi , представлены на Рис. 5.33. Спектр без разрешения по спину, измеренный после напыления пленок Si, Co и Fe, имеет максимум при энергии 0,6 эВ. Отжиг этих пленок при температуре 400°C, приводящий к формированию сплава Гейслера Co_2FeSi приводит к значительному уширению этого пика и его сдвигу к большим энергиям связи (на 0,4 эВ). Такое положение максимума хорошо соответствует литературным данным, в частности спектру, приведенному в работе [111].

Обработка исходных данных с целью получения распределения электронов по спину была проведена с использованием стандартных процедур, описанных в работе [164]. Спиновая поляризация фотоэлектронов, поступающих в спиновый детектор, была рассчитана с помощью следующей формулы:

$$P = \frac{1}{S} \frac{\sqrt{I_L^+ I_R^-} - \sqrt{I_L^- I_R^+}}{\sqrt{I_L^+ I_R^-} + \sqrt{I_L^- I_R^+}}, \quad (5.7)$$

где S представляет собой функцию Шермана прибора (в нашем случае $S = 0.11$).

I^+ – интенсивность, измеренная в условиях, когда образец был намагничен "вверх", I^- – интенсивность в случае образца, намагниченного "вниз", I_L и I_R – интенсивности в левом и правом каналах.

Полученная зависимость спиновой поляризации от энергии электронов показана на Рис. 5.34.

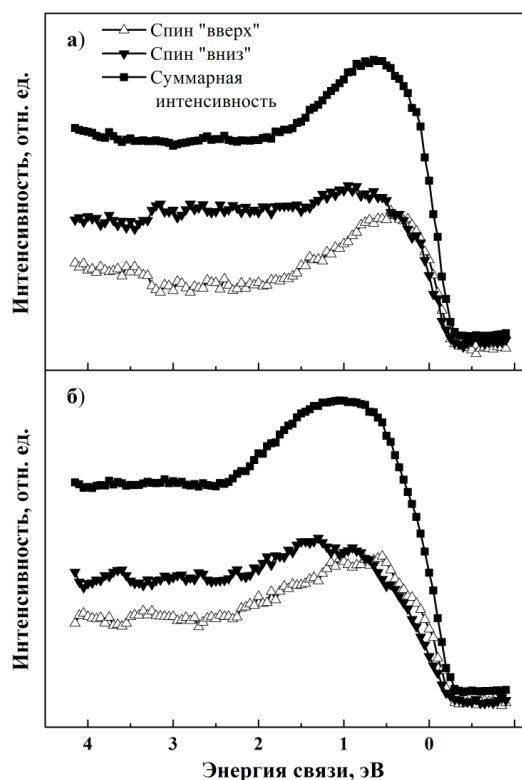


Рис 5.33. Фотоэмиссионные спектры структуры Fe/Co/Si/CaF₂/Si (a) и сплава Гейслера Co₂FeSi (b).

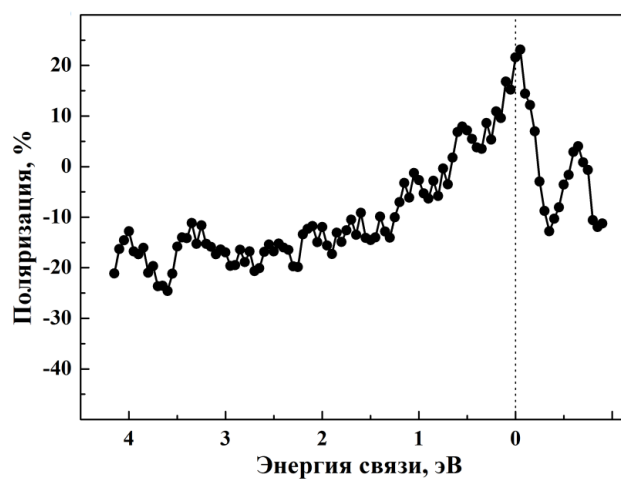


Рис. 5.34. Спиновая поляризация сплава Гейслера Co₂FeSi.

Далее на ее основе из исходных данных были рассчитаны спектры фотоэлектронов с разрешением по спину. При этом использовались следующие известные соотношения:

$$\langle I \rangle = \frac{I_L^+ + I_L^- + I_R^+ + I_R^-}{4} \quad (5.8)$$

$$I^\uparrow = \langle I \rangle (1 + P) \quad (5.9)$$

$$I^\downarrow = \langle I \rangle (1 - P), \quad (5.10)$$

где I^\uparrow – интенсивность электронов со спином «вверх», а I^\downarrow – со спином «вниз».

Спектры фотоэлектронов с разрешением по спину показаны на рис. 5.33. Сравнение этих данных показывает, что в случае сплава Co_2FeSi спектры с противоположной спиновой поляризацией, действительно, смещены друг относительно друга вблизи уровня Ферми. Следовательно, синтезированная пленка Co_2FeSi обладает полуметаллическими свойствами.

Из Рис. 5.34 видно, что спиновая поляризация сформированной пленки сплава Гейслера равна примерно 20% на уровне Ферми. 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 [165] для более толстой пленки.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована возможность создания пленок сплава Гейслера Co_2FeSi толщиной 2-5 нм методом твердофазной эпитаксии на поверхности как чистого, так и покрытого барьерным слоем кремния. Исследованы магнитные свойства, электронная и спиновая структуры данного соединения, а также области температурной стабильности. Установлено, что рост пленок Co_2FeSi на поверхности кремния с барьерным слоем позволяет уменьшить диффузию кремния из подложки и получить пленки более высокого качества, стабильные в более широком температурном диапазоне, чем на поверхности чистого кремния. Предложенный метод формирования сплава Гейслера Co_2FeSi может быть использован для создания спиновых транзисторов.

Заключение

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 - Co₂Si, CoSi, CoSi₂ – и метастабильной ферромагнитной фазы Co₃Si, впервые обнаруженной в настоящей работе.

3. С помощью эффекта МЛД в фотоэмиссии Co 3р 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)2x1 и Si(111)7x7 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)2x1 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)2x1 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.

В заключение мне хотелось бы выразить огромную благодарность за помощь в написании данной работы моему научному руководителю Игорю Ивановичу Пронину и главному научному сотруднику нашей лаборатории Гомоюновой Марине Владимировне.

Я также признателен главному научному сотруднику ФТИ им. Иоффе Н.С. Соколову за предоставление кремниевых образцов, покрытых CaF₂.

Список литературы

1. Yaacoub N., Meny Ch., Ulhaq-Bouillet C., Acosta M., Panissod P. Short period magnetic coupling oscillations in Co/Si multilayers: Role of crystallization and interface quality. // Phys. Rev. B - 2007 - V. 75 - P. 174402 (6).
2. Valvidares S.M., Quirós C., Mirone A., Tonnerre J.-M., Stanescu S., Bencok P., Souche Y., Zárate L., Martín J. I., Vélez M., Brookes N. B., Alameda J. M. Resolving antiferromagnetic states in magnetically coupled amorphous Co-Si-Si multilayers by soft x-ray resonant magnetic scattering. // Phys. Rev. B - 2008 - V.78 - P. 064406 (7).
3. Alvarez J., Hinarejos J.J., Michel E.G., G.R. Castro and R. Miranda Electronic structure of iron silicides grown on Si(100) determined by photoelectron spectroscopies. // Phys. Rev. B - 1992. V. 45 - No. 24 - P. 14042 – 14051.
4. X. Wallart, J.P. Nys, C. Tetelin. Growth of ultrathin iron silicide films: Observation of the b-FeSi₂ phase by electron spectroscopies. // Phys. Rev. B - 1994 - V. 49 - P. 5714 – 5717.
5. Гомоюнова М.В., Пронин И.И. Фотоэлектронная спектроскопия остовных уровней атомов поверхности кремния. // ЖТФ - 2004 - Т. 74 - No. 10 - С. 1 – 34.
6. Dimitriadis S.A., Werner J.H. Growth mechanism and morphology of semiconducting FeSi₂ films // J. Appl. Phys. - 1990 - V. 68 - N 1 - P. 93.
7. D. Mangelinck, L. Wang, C. Lin, P. Gas, J. Grahn, M. Ostling. Influence of the addition of Co and Ni on the formation of epitaxial semiconducting b-FeSi₂: Comparison of defferent evaporation methods. // J. Appl. Phys. - 1998 - V. 83 - No. 8 - P. 4193 – 4200.
8. N. Minami, D. Makino, T. Matsumura, C. Egawa, T. Sato, K. Ota, S. Ino. RHEED-STM study of iron silicide structures on Si(111). // Surf. Sci. - 2002 - V. 514 - P. 211 – 215.
9. G. Garreau, S. Hajjar, S. Pelletier, M. Imhoff, C. Pirri. c(4×8) periodicity in ultrathin iron silicides on Si(111). // Appl. Surf. Sci. - 2003 - V. 212 – 213 - P. 711 – 714.
10. D.R. Miquita, R. Paniago, W.N. Rodrigues, M.V.B. Moreira, H.-D. Pfannes, A.G. de Oliveira. Growth of b-FeSi₂ layers on Si(111) by solid phase and reactive deposition epitaxies. // Thin Solid Films - 2005 - V. 493 - P. 30 – 34.
11. S. Hajjar, G. Garreau, S. Pelletier, P. Bertoncini, P. Wetzel, G. Gewinner, M. Imhoff, C.Pirri. Periodic surface modulation on thin epitaxial FeSi₂ layers on Si(001). // Surf. Sci. - 2003 - V. 532 – 535 - P. 940 – 945.
12. N.G. Galkin, V.O. Polyarnyi, A.S. Gournalnik Self-organization of b-FeSi₂ islands on Si(111)7×7. // Thin Solid Films - 2004 - V. 464 – 465 - P. 199 – 203.
13. R. Tsushima, Y. Michishita, S. Fujii, H. Okado, K. Umezawa, Y. Maeda, Y. Terai, K. Oura, M. Katayama. Growth process and structure of Fe/Si(111) ultrathin film: Transition from single-domain Fe(111)/Si(111) to b-FeSi₂. // Surf. Sci. - 2005 - V. 579 - P. 73 – 79.

14. K. Kataoka, K. Hattori, Y. Miyatake, H. Daimon. Iron silicides grown by solid phase epitaxy on a Si(111) surface: Schematic phase diagram. // *Phys. Rev. B* - 2006 - V. 74 - P. 155406 – 8.
15. Н.И. Плюснин, В.М. Ильященко, С.В. Крылов, С.А. Китань. Влияние мощности, переносимой атомарным пучком, на формирование границы раздела Fe/Si(111)7x7. // *Письма в ЖТФ* - 2007 - Т. 33 - №. 11 - С. 79 – 86.
16. J. Alvarez, A.L. Vazquez de Parga, J.J. Hinarejos, J. de la Figuera, E.G. Michel, C. Ocal, R.M. Miranda. Initial stages of the growth of Fe on Si(111)7x7. // *Phys. Rev. B* – 1993 - V. 47 - P. 16048 – 16051.
17. M. De Crescenzi, G. Gaggiotti, N. Motta, P. Patella, A. Balzarotti, J. Derrein. Bremsstrahlung-isochromat-spectroscopy and x-ray-photoelectron-spectroscopy investigation of the electronic structure of β -FeSi₂ and the Fe/Si(111) interface. // *Phys. Rev. B* - 1993 - V. 42 - No. 9 - P. 5871 – 5874.
18. M. Probst, R. Denecke, C. Whelan, M. Kinne, D. Borgmann, H.P. Stein. Electron spectroscopic studies of iron and iridium silicides. // *Surf. Interface Anal.* - 2002 - V. 34 - P. 744 – 748.
19. N. Onda, J.Henz, E. Muller, K.A. Mader, H. von Kanel. Epitaxy of fluorite-structure silicides: metastable cubic FeSi₂ on Si(111). // *Appl. Surf. Sci.* - 1992 - V. 56 – 58 - P. 421.
20. N. Onda, H.S. Siringhaus, S. Gelealves-Ceato, C. Schuwarz, S. Zehnder, H. von Kanel. Epitaxy of cubic iron silicides on Si(111). // *Appl. Surf. Sci.* - 1993 - V. 73 - P. 124.
21. W. Weiß, M. Kutschera, U. Starke, M. Mozaffari, K. Reshoft, U. Kohler, K. Heinz. Development of structural phases of iron silicide films on Si(111) studied by LEED, AES and STM. // *Surf. Sci.* - 1997 - V. 377 – 379 - P. 861 – 865.
22. U. Kafader. Formation of Epitaxial CsCl-Type Iron Silicide on Si(111). // *Europhys. Lett.* - 1993 - V.22 - P. 529.
23. Sirotti F., DeSantis M., Jin X. et al. Electron states of interface iron silicides on Si(111)7x7. // *Phys. Rev. B* - 1994 - V. 49 - No.16 - P. 11134 – 11143.
24. J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, J.M. Gallego, R.M. Miranda. The growth and characterization of iron silicides on Si(100). // *Surf. Sci.* - 1991 - V. 251/252 - P. 59 – 63.
25. J.M. Gallego, R.M. Miranda. The Fe/Si(100) interface. // *J. Appl. Phys.* - 1991 - V. 69 - N.3 - P. 1377 – 1383.
26. R. Kläsages, C. Carbone, W. Eberhardt, C. Pampuch, O. Rader, T. Kachel, W. Gudat. Formation of a ferromagnetic silicide at the Fe/Si(100) interface. // *Phys. Rev. B* - 1997 - V. 56 - N 17 - P. 10801 – 10808.

27. P. Bertoncini, P. Wetzel, D. Berling, G. Gewinner, C. Ubhaq-Bouillet, V. Pierron Bohnes. Epitaxial growth of Fe(001) on CoSi₂(001)/Si(001) Structural and electronic properties. // Phys. Rev. B - 1999 - V. 60 - N 15 - P. 11123 – 11130.
28. K. Konuma, J.Vrijmoeth, P.M. Zagwijn, J.W.M. Frenken, E. Vlieg, J.F. Van der Veen. Formation of epitaxial b-FeSi₂ films on Si(001) as studied by medium-energy ion scattering. // J. Appl. Phys. - 1993 - V. 73 - P. 1104 – 1109.
29. M. Hasegawa, N. Kobayeshi, N. Hayashi. Reactions of monolayer Fe with Si(001)-dihydride and -2x1 surfaces. // Surf. Sci. - 1996 - V. 357 – 358 - P. 931 – 936.
30. J.M. Gallego, J.M. Garcia, J. Alvarez, R.M. Miranda. Metallization-induced spontaneous silicide formation at room temperature: The Fe/Si case. // Phys. Rev. B - 1992 - V. 46 - P. 13339 – 13344.
31. J. Chrost, J.J. Hinarejes, P. Segovia, E.G. Michel, R. Miranda. Iron silicides grown on Si(100): metastable and stable phases. // Surf. Sci. - 1997 - V. 371 - P. 297 – 306.
32. Rossi G., Santaniello A., De Padova P., Jin X., Chandresris D. Evidence of Eightfold Coordination for Co atoms at the CoSi₂/Si(111) Interface // Phys. Rev. Lett. - 1995 - V. 62 - No. 2 - P. 191 – 194.
33. Z.H. Nazir, C.-K. Lo, M. Hardiman. Magnetization of ultra thin Fe deposits on Si(111) and Si(100) // J. Magn. Magn. Mater. - 1996 - V. 156 - P. 435.
34. D. Berling, G. Gewinner, M.C. Hanf, K. Hricovini, S. Hong, B. Loegel, A. Mehdaoui, C. Pirri, M.H. Tuiler, P. Wetzel. Magnetic properties of epitaxial Fe(Si_{1-x}Fe_x) films grown on Si(1 1 1) // J. Magn. Magn. Mater. - 1999 - V. 191 - P. 331.
35. P. Bertoncini, D. Berling, Wetzel, D. A. Mehdaoui, B. Loegel, G. Gewinner, C. Ulhaq-Bouillet, V. Pierron Bohnes. Epitaxial magnetic Fe layers grown on Si(001) by means of a template method // Surf. Sci. - 2000 - V. 454-456 - P. 755.
36. D. Berling, P. Bertoncini, A. Mehdaoui, P. Wetzel, G. Gewinner, B. Loegel. Magnetization reversal mechanisms in epitaxial Fe/Si(0 0 1) layers with twofold and fourfold magnetic anisotropies // Magn. Magn. Mater. - 2001 - V. 237 - P. 181.
37. P. Bertoncini, P. Wetzel, D. Berling, D. A. Mehdaoui, B. Loegel, G. Gewinner, R. Poinot, V. Pierron Bohnes. Magnetic anisotropy of epitaxial Fe layers grown on Si(0 0 1) // J. Magn. Magn. Mater. - 2001 - V. 237 - P. 191.
38. P. Bertoncini, P. Wetzel, D. Berling, D. A. Mehdaoui, B. Loegel, J.C. Peruchetti, G. Gewinner, V. Pierron Bohnes, J.F. Berar, H. Renevier. Strain determination in ultrathin bcc Fe layers on Si(001) by x-ray diffraction // Phys. Rev. B - 2002 - V. 65 - P. 155425.
39. J. Derrien. Structural and electronic properties of CoSi₂ epitaxially grown on Si(111). // Surf. Sci. - 1993 - V. 168 - P. 171 – 183.

40. Bulle-Lieuwma C.W.T. Epitaxial growth of CoSi₂/Si structures. // Appl. Surf. Sci. - 1993 - V. 68 - P. 1 – 5.
41. A.E.M.J. Fischer, T.Gustafsson, J.F.van der Veen. Determination of the atomic structure of the epitaxial CoSi₂:Si(111) interface using high-resolution Rutherford backscattering. // Phys. Rev. B - 1988 - V. 37 - No. 11 - P. 6305 – 6310.
42. E. Chainet, M.De Crescenzi, J. Derrein, T.T.A. Ngugen, R.C. Cinti. Local structure determination of the Co-Si(100) interface by surface electron energy-loss fine-structure technique. // Surf. Sci. - 1986 - V. 168 - P. 801 – 809.
43. N.I. Plusnin, A.P. Milenin, D.P. Prihodko. Study of the Co/Si(111)7x7 interface formation by AES and EELS-methods. // PLDS - 1999 - V. 9/10 - P.117 – 120.
44. C. Pirri, J.C. Peruehetti, G. Gewinner, D. Bolmont. Annealing studies of the Co/Si(111) interface. // Solid State Commun. - 1986 - V. 57 - No. 5 - P. 361 – 364.
45. J.M. Gallego, R. Miranda, S. Molodtsov, C. Laubcschat, G. Kaindl. Growth of cobalt and cobalt disilicide on Si(100) // Surf. Sci. - 1990 - V. 239 - P. 203.
46. G. Rangelov, P. Augustin, J. Stober, Th. Fauster. Initial stages of epitaxial CoSi₂ formation on Si(100) surfaces. // Phys. Rev. B - 1994 - V. 49 - P. 7535 – 7542.
47. Hellmann F., Tung R.T. Surface structure of thin CoSi₂ grown on Si(111). // Phys. Rev. B - 1988 - V. 37 - No.18 - P. 10786 – 10794.
48. Chambliss D.D., Rhodin T.N., Rowe J.E. Electronic and atomic structure of thin CoSi₂ films on Si(111) and Si(100). // Phys. Rev. B - 1992 - V. 45 - No. 3 - P. 1193 – 1203.
49. Starke U., Schardt J., Weiß W., Rangelov G., Fauster Th., Heinz K. Surface of epitaxial CoSi₂ films on Si(111) studied with LEED. // Surf. Sci. Lett. - 1998 - V.5 - No.1 - P. 139 – 143.
50. Dolbak A.E., Olshanetsky B.Z., Teys S.A. Initial stages of Co silicides growth on Si surface structures. // Phys. Low-Dim. Struc. - 1997 - V. 3/4 - P. 113 – 117.
51. Haman D.R. New silicide interface model from structural energy calculations. // Phys. Rev. Lett. - 1988 - V. 60 - No. 4 - P. 313 – 316.
52. Rossi G., Santaniello A., De Padova P. From the chemisorption of Co on Si(111)7x7 to the formation of epitaxial A and B-type CoSi₂. // Solid State Comm. - 1990 - V. 73 - No. 12 - P. 807 – 812.
53. Bennet P.A., Cahili D.G., Copel M. Interstitial Precursor to Silicide Formation on Si(111)-(7x7). // Phys. Rev. Lett. - 1994 - V. 73 - No. 3 - P. 452 – 455.
54. Boschrini F., Joyce J.J., Ruckincn M.W., Weaver J.H. High resolution photoemission study of Co/Si(111) interface formation. // Phys. Rev. B - 1987 - V. 35 - No. 9 - P. 4216 – 4221.
55. Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Валдайцев Д.А., Фараджев Н.С. Реактивная эпитаксия дисилицида кобальта на Si (100). // ФТТ - 2002 - Т. 44 - № 6 - С. 1126.

56. C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.H. van Ommtn, J. Hornstra, C.N.M. Aussems. Observation and analysis of epitaxial growth of CoSi₂ on (100)Si. // *J. Appl. Phys.* - 1992 - V. 71 - P. 2211 – 2224.
57. K. Raian, L.M. Hsiung, J.R. Jimenez, L.J. Schowaller, K.V. Ramanathan, R.D. Thompson, S.S. Iyer. Microstructural stability of epitaxial CoSi₂/Si(001) interfaces. // *J. Appl. Phys.* - 1991 - V. 70 - No. 9 - P. 4853 – 4856.
58. Karpenko O.P., Yalisove S.M. CoSi₂ heteroepitaxy on patterned Si(100) substrates. // *J. Appl. Phys.* - 1996 - V. 80 - No. 11 - P. 6211 – 6218.
59. Meyerheim H.L., Dobler U., Puschmann A. Preparation-dependent Co/Si(100) (2×1) interface growth: Spontaneous silicide formation versus interstitial-site mechanism. // *Phys. Rev. B* - 1991 - V. 44 - No. 11 - P. 5738 – 5744.
60. U. Starke, W. Weiss, K. Heinz, G. Rangelov, Th. Fauster, G.R. Castro. CoSi₂ on Si(100): LEED investigations of the $c(2 \times 2)$ and $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ phases and comparison to a bulk crystal CoSi₂(100) surface. // *Surf. Sci.* - 1996 - V. 352 - P. 89.
61. W.S. Cho, J.Y. Kim, N. G. Park, I.W. Lyo, K. Jeong, S.S. Kim, D.S. Choi, S.N. Whang, K.H. Chae. Atomic structure of ultrathin Co layer on Si(001)(2×1) at room temperature // *Surf. Sci.* - 2000 - V. 453 - P. L309.
62. A.P. Horsfield, S.D. Kenny, H. Fujitani. Density-functional study of adsorption of Co on Si(100). // *Phys. Rev. B* - 2001 - V. 64 - P. 245332 – 245337.
63. Tsay J.S., Yang C.S., Liou Y. Yao Y.D. Magnetic properties of ultrathin Co films on Si(111) and CoSi₂ surfaces. // *J. Appl. Phys.* - 1999 - V. 85 - N. 8 - P. 4967- 4969.
64. Tsay J.S., Yao Y.D., Wang K.C., Cheng W.C., Yang C.S. Magnetic properties of ultrathin cobalt films grown on Ge(111) and Si(111) substrates. // *J. Appl. Phys.* - 2002 - V. 91 - P. 8766-8770.
65. Tsay J.S., Fu T.Y., Lin M.H., Yang C.S., Yao Y.D. Microscopic interfacial structures and magnetic properties of ultrathin Co/Si(111) films. // *Appl. Phys. Lett.* - 2006 - V. 88 - P. 102506 (3).
66. Chang H.W., Tsay J.S., Hung Y.C., Yuan F.T., Chan W.Y., Su W.B., Chang C.S., Yao Y.D. Magnetic properties and microstructure of ultrathin Co/Si(111) films. // *J. Appl. Phys.* - 2007 - V. 101 - P. 09D124 (3).
67. Lian Y.C., Chen L.J. Localized epitaxial growth of MnSi_{1.7} on silicon. // *Appl. Phys. Lett.* - 1986 - V. 48 - P. 359.
68. Zhang L., Ivey D.G. Low temperature reactions of thin layers of Mn with Si. // *J. Mater. Res.* - 1991 - V. 6 - N. 7 - P. 1518-1531.
69. Evans M.M.R., Glueckstein J.C., Nogami J. Epitaxial growth of manganese on silicon: Volmer-Weber growth on the Si(111) surface. // *Phys. Rev. B* - 1996 - V. 53 - N. 7 - P. 4000-4004.
70. Wang J., Hirai M., Kusaka M., Iwami M. Preparation of manganese silicide thin films by solid phase reaction. // *Appl. Surf. Sci.* - 1997 - V. 113-114 - P. 53.

71. Shivaprasad S.M., Anandan C., Azatyan S.G. Gavriljuk Y.L, Lifshits V.G. The formation of MnSi(111) interface at room and high temperatures. // Surf. Sci. - 1997 - V. 382 - P. 258.
72. Naguo T., Ohuchi S., Matsuoka Y., Hasegawa S. Morphology of ultrathin manganese silicide on Si(111). // Surf. Sci. - 1999 - V. 419 - P.134-143.
73. Zou Z.-Q., Wang H., Wang D., Wang Q.-K., Mao J.-J., Kong X.-Y. Epitaxial growth of manganese silicide nanowires on Si(111)-7×7 surfaces. // Appl. Phys. Lett. - 2007 - V. 90 - N. 13 - P. 133111 (3).
74. Kim K.H., Lee J .D., Lee J.J., Han S.M., Kang J.S. Formation and Characterization of Manganese Silicide on Si(111) and Si(100) Substrates. // J. Korean Phys. Soc. - 2007 - V. 51 - N. 3 - P. 1032-1037.
75. Wang H., Zou Z.-Q. Self-organized growth of Mn nanocluster arrays on Si(111)-(7×7) surfaces. // Appl. Phys. Lett. - 2006 - V. 88 - N. 10 - P. 103115 (3).
76. Wang D., Zou Z.-Q., Sun J.-J., Zhao U.-H. Growth of Manganese Silicide Thin Films on Si(111)-7×7 Surfaces by a Solid Phase Reaction. // Acta Phys.-Chim. Sin. - 2010 - V. 26 - N. 5 - P. 1291-1295.
77. Srivastava M.K., Shripathi T., Phase D.M., Srivastava P.C. X-ray diffraction and photoelectron spectroscopy study of swift heavy ion irradiated Mn/p-Si structure. // Appl. Surf. Sci. - 2010 - V. 256 - P. 1664-1667.
78. Kumar A., Tallarida M., Hansmann M., U. Starke M., K. Horn M. Thin manganese films on Si(111)-(7 × 7): electronic structure and strain in silicide formation. // J. Phys. D. - 2004 - V. 37 - P. 1083-1090.
79. Azatyan S., Iwari M., Lifshits V.G. Mn clusters on Si(1 1 1) surface: STM investigation. // Surf. Sci. - 2005 - V. 589 - P. 106-113.
80. Suto H., Imai K., Fujii S., Honda Shn-ichi, Katayama M. Growth process and surface structure of MnSi on Si(1 1 1). // Surf. Sci. - 2009 - V. 603 - P. 226-231.
81. Azatyan S., Hirai M., Kusaka M., Iuami M. AES and STM investigations of room temperature Mn deposition onto Si(111) at different deposition rates. // Appl. Surf. Sci. - 2004 - V. 237 - N. 1 - P. 105-109.
82. Zou Z.-Q., Wang D., Sun J.-J., Liang J.M. Scanning tunneling microscopy studies of the formation and coarsening of manganese silicides on Si(111). // J. Appl. Phys. - 2010 - V. 107 - N. 1 - P. 014302 (5).
83. Nolph C.A., Vescovo E., Reinke F. The growth of manganese layers on Si(1 0 0) at room temperature: A photoelectron spectroscopy study. // Appl. Surf. Sci. - 2009 - V. 255 - P. 7642-7646.
84. Lippitz H., Paggel J.J., Fumagalli P. Bimodal growth of manganese silicide on Si(1 0 0). // Surf. Sci. - 2005 - V. 575 - P. 307-312.

85. Grytzelius J. H., Zhang H.M., Johansson L.S.O. Surface electronic structure of Mn/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. // *Phys. Rev. B* - 2008 - V. 78 - N. 15 - P. 155406 (6).
86. K. Schwinge, J. Paggel, P. Furmagalli. Mosaic superstructure in manganese silicide films on Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$):Bi- α . // *Surf. Sci.* - 2007 - V. 601 - P. 810.
87. Zhang Q., Takeguchi M., Tanaka M., Furuya K. Structural observation of Mn silicide islands on Si(1 1 1) 7×7 surface with UHV-TEM. // *J. Cryst. Growth.* - 2002 - V. 237-239 - P. 1956.
88. Magnano E., Carleschi E., Nicolaou A., Pardini T., Zangrando M., Parmigiani F. Growth of manganese silicide films by co-deposition of Mn and Si on Si(1 1 1): A spectroscopic and morphological investigation. // *Surf. Sci.* - 2006 - V. 600 - P. 3932-3937.
89. Carbone F., Zangrando M., Brinkman A., Nicolaou A., Bondino F., Magnano E., Nugroho A.A., Parmigiani F., Jalbory Th., van der Marel D. Electronic structure of MnSi: The role of electron-electron interactions. // *Phys. Rev. B* - 2006 - V. 73 - P. 085144.
90. Higashi S., Kocan P., Tochiara H. Reactive epitaxial growth of MnSi ultrathin films on Si(111) by Mn deposition. // *Phys. Rev. B* - 2009 - V. 79 - P. 205312 (7).
91. Krause M.R., Stollenwerk A.J., Ree J., La Bella V.P., Hortamani M. Kralzer P., Scheffler M. Electronic structure changes of Si(001)-(2×1) from subsurface Mn observed by STM. // *Phys. Rev. B* - 2007 - V. 75 - N. 20 - P. 205326 (5).
92. Klause M.R., Stollenwerk A.J., Licurse M., La Bella V.P. Ostwald ripening of manganese silicide islands on Si(001). // *J. Vac. Sci. Technol. A* - 2006 - V.24 - P. 1480-1483.
93. Zou Z.-Q., Li W.-C. Two-dimensional fractal-like growth on semiconductors: The formation of continuous manganese monosilicide ultrathin films on Si(111). // *Physics Letters A* - 2011 - V. 375 - P. 849-854.
94. Higashi S., Ikado Y., Tochiara H. Epitaxially grown flat MnSi ultrathin film on Si(111). // *Appl. Phys. Lett.* - 2008 - V. 93 - P. 013104.
95. Karhu E. Kahwaji S. Monchesky T.L. Structure and magnetic properties of MnSi epitaxial thin films. // *Phys. Rev. B* - 2010 - V.82 - N.18 - P. 184417 (11).
96. Kahwaji S., Gordon R.A., Crozier E.D., Monchesky T.L. Local structure and magnetic properties of B2- and B20-like ultrathin Mn films grown on Si(001). // *Phys. Rev. B* - 2012 - V. 85 - P. 014405 (9).
97. Hortamini M., Wu H., Kratzer P., Scheffler M. Epitaxy of Mn on Si(001): Adsorption, surface diffusion, and magnetic properties studied by density-functional theory. // *Phys. Rev. B* - 2006 - V. 74 - P. 205305 (10).
98. Li J.-Li, Jia J.-F., Liang X.-J., Liu X., Wang J.-Zh., Xue Q.-K, Li Zh.-Q., Ts J.S., Zhang Zh., Zhang S.B. Spontaneous Assembly of Perfectly Ordered Identical-Size Nanocluster Arrays. // *Phys. Rev. Lett.* - 2002 - V. 88 - N. 6 - P. 066101 (4).

99. Li T., Guo L., Liu C., Peng G., He B., Pan Z., Zhou Z., Xu S., Quan Z. Annealing temperature effects on ferromagnetism and structure of $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ films prepared by magnetron sputtering. // *Vacuum* - 2012 - V. 86 - P. 1358-1362.

100. Zou Z.-Q., Li W.-C., Shi G.-M. Self-assembled growth of $\text{MnSi}_{-1.7}$ nanowires with a single orientation and a large aspect ratio on $\text{Si}(110)$ surfaces. // *Nanoscale Research Letters* - 2013 - V. 8 - N. 1 - P. 45.

101. Zou Z.-Q., Shi G.-M., Sun L.-M., Liu X.-Y. Manganese nanoclusters and $\text{MnSi}_{-1.7}$ nanowires formed on $\text{Si}(110)$: A comparative x-ray photoelectron spectroscopy study. // *J. Appl. Phys.* - 2013 - V. 113 - N. 2 - P.024305 (5).

102. Heusler F., Starck W., Haupt E. // *Verh DPG* - 1903 - V. 5 - P. 220.

103. Bradley A.J., Rodgers J.W. // *Proc Roy Soc A* - 1934 - V. 144 - P. 340.

104. Butler W.H., Mewes C.K.A., Liu C., Xu T. Rational Design of Half-Metallic Heterostructures. // *arXiv:1103.3855v1*.

105. А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги и др. Ферромагнетики с памятью формы. // *УФН* - 2003 - Т. 173 - С. 577.

106. R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. // *Nature* - 2006 - v. 439 - p. 957.

107. В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, В.В. Коледов и др. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства. // *УФН* - 2006 - т. 176 - с. 900.

108. C. Felser, B. Hillebrands. New materials with high spin polarization: half-metallic Heusler compounds. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2007 - v. 40 - p. 3.

109. M.I. Katsnelson, V.Yu. Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, R.A. de Groot. Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. // *Rev. Modern Phys* - 2008 - v. 80 - p. 315.

110. K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, et al. Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2006 - v. 39 - p. 816.

111. A. Gloskovskii, J. Barth, B. Balke, et al. A spatially resolved investigation of the local, micro-magnetic domain structure of single and polycrystalline Co_2FeSi . // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2007 - v. 40 - p. 1570.

112. M. Ramsteiner, O. Brandt, T. Flissikowski, et al. $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}/(\text{Al,Ga})\text{As}$ spin light-emitting diodes: Competition between spin injection and ultrafast spin alignment. // *Phys. Rev. B* - 2008 - V. 78 - P. 121303.

113. S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, et al. Geometric, electronic and magnetic structure of Co_2FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurement and calculation. // *Phys. Rev. B* - 2005 - V. 72 - P. 184434.
114. J. Thoene, S. Chadov, G. Fecher et al. Exchange energies, Curie temperatures and magnons in Heusler compounds. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2009 - v. 42 - p. 084013.
115. Sh. Khosravizadeh, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh. First-principles study of the $\text{Co}_2\text{FeSi}(001)$ surface and $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(001)$ interface. // *Phys. Rev. B* - 2009 - V. 79 - P. 235203.
116. С.В.Еремеев, С.С. Кульков, С.Е. Кулькова. Исследование границ раздела сплав Гейслера-полупроводник. // *ФТТ* - 2008 - т. 50 - с. 250.
117. W.H. Wang, M. Przybylski, W. Kuch et al. Magnetic properties and spin polarization of Co_2MnSi Heusler alloy thin films epitaxially grown on $\text{GaAs}(001)$. // *Phys. Rev. B* - 2005 - V. 71 - P. 144416.
118. H. Schneider. Structural, magnetic and transport properties of Co_2FeSi Heusler films. // *Phys. Rev. B* - 2006 - V. 74 - P. 174426.
119. S. Wurmehl, J.T. Kohlhepp, H.J.M. Swagten et al. Off-stoichiometry in Co_2FeSi thin films sputtered from stoichiometric targets revealed by nuclear magnetic resonance. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2009 - V. 42 - P. 084017.
120. M. Hashimoto, J. Herfort, A. Trampert, et al. Growth temperature dependent evolution of the $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(001)$ hybrid structures. // *J. Vac. Sci. Technol. B* - 2006 - v. 24 - p. 2004.
121. K. Zakeri, S.J. Hashemifar, J. Barsukov et al. Spin and orbital magnetism in ordered Heusler structures: Theory versus experiment. // *Phys. Rev. B* - 2008 - V. 77 - P. 104430.
122. Е.С. Демидов, В.В. Подольский, Б.Р. Аронзон и др. Наноразмерные слои осажденных из лазерной плазмы ферромагнитных полупроводников и сплавов на основе кремния и германия. Новые магнитные материалы: синтез и физические свойства // *ВС-8* - 2009 - с. 442.
123. Z. Gercsi, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, et al. Spin polarization of Co_2FeSi full-Heusler alloy and tunneling magnetoresistance of its magnetic tunneling junctions. // *Appl. Phys. Lett.* - 2006 - V. 89 - P. 082512.
124. J. Herfort. Heusler alloy $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}$ heterostructures for spintronic application. // International Conference on Magnetism-ICM in Karlsruhe, Germany, July 26-31 - 2009.
125. M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin, D.E. Malygin, A.S. Voronchihin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. Initial stages of iron silicide formation on the $\text{Si}(100)2 \times 1$ surface. // *Surf. Sci.* - 2007 - V. 601, P. 5069.
126. K. Abe, Y. Miura, Y. Shiozawa and M. Shirai. Half-metallic interface between a Heusler alloy and Si. // *J. Phys.: Condens. Matter* - 2009 - V. 21 - P. 064244.

127. Egelhoff J.W.F. Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids. // Surf. Sci. Rep. - 1987 - V. 6 - No. 6 – 8 - P. 253 – 415.
128. Seach M.P. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. // Surf. Interface Annal. - 1986 - V. 9 - No. 1 - P. 85 – 98.
129. 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.
130. G. van der Laan. Angular-resolved linear and circular dichroism in core-level photoemission of metallic systems. // Phys. Rev. B - 1995 - V. 51 - P. 240.
131. S.H. Baker et al. Magnetic linear dichroism in angular-resolved Fe 3p and Fe 2p core-level photoemission for thin Fe films on graphite. // Phys. Rev. B - 2000 - V. 61 - P. 5026.
132. I Lu, J. Bansmann, K. H. Meiwes-Broer. Rotation of the easy-magnetization direction upon the phase transition from thin iron films to islands on W(110). // J.Phys.: Condens. Matter - 1998 - V. 10 - P. 2873-2880.
133. N. Janke-Gilman, M. Hochstasser, R.F. Willis. Measuring atomic moment and magnetic order through magnetic linear dichroism with angular dependence studies of transition-metal alloys. // Phys. Rev. B - 2004 - V. 70 - P. 184439.
134. Karlsson C.J., Landemark E., Chao Y.-C. et al. Atomic origins of the surface components in the Si 2p core-level spectra of the Si(111)7×7 surface. // Phys. Rev. B - 1994 - V. 50 - N. 8 - P. 5767-5770.
135. C. Quirós, J.I. Martín, L. Zárate, M. Vélez, J.M. Alameda. Antiferromagnetic coupling in amorphous $\text{Co}_x\text{Si}_{1-x}$ multilayers. // Phys. Rev. B - 2005 - V. 71 - P. 024423.
136. Pan J.S., Liu R.S., Zhang Z. et al. Co growth on Si(0 0 1) and Si(1 1 1) surfaces: Interfacial interaction and growth dynamics. // Surf. Sci. - 2006 - V. 600 - P. 1308-1318.
137. J. Avila, A. Mascaraque, C. Tecderescu, E.G. Michel, M.C. Acerisio. FeSi(111) interface formation studied by photoelectron diffraction. // Surf. Sci. - 1997 - V. 377-379 - P. 856.
138. К. Оура, В.Г. Лившиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма Введение в физику поверхности. // Москва Наука - 2006.
139. S. Tanuma et al. Calculation of Electron Inelastic Mean Free Path. // Surface and Interface Analysis - 1991 - V. 17 - P. 911-926.
140. Jose Pujol. The solution of nonlinear inverse problems and the Levenberg-Marquardt method. Geophysics (SEG) - 2007 - V. 72 - N 4 - P. W1–W16.
141. T.-W. Pi, C.-P. Ouyang, J.-F. Wen, L.-C. Tien, J. Hwang, C.-P. Cheng, G.K. Wertheim. Early nucleation on the Si(0 0 1)-2×1 surface. // Surf. Sci. - 2002 - V. 514 - P. 327.
142. H. Koh, J.W. Kim, W.H. Choi, H.W. Yeom. Reinvestigation of the Si 2p photoemission line shape from a clean Si(001)c(4×2) surface. // Phys. Rev. B - 2003 - V. 67 - P. 073306.

143. Kim N.D., Kim Y.K., Park C.Y., Yeom H.W., Koh H., Rotenberg E., Ahn J.R. High-resolution photoemission spectroscopy study of the single-domain Si(110)- 16×2 surface. // *Phys. Rev. B* - 2007 - V. 75 - P. 125309 (5).
144. Von Kanel H., Schwarz C., Goncalves-Conto S., Muller E., Miglio L., Tavazza F., Malegori G. New Epitaxially Stabilized CoSi Phase with the CsCl Structure. // *Phys. Rev. Lett.* - 1995 - V. 74 - P. 1163-1166.
145. Gomoyunova M.V., Pronin I.I., Gall N.R., Vyalikh D.V., Molodtsov S.L. Interaction of cobalt with the Si(1 0 0) 2×1 surface studied by photoelectron spectroscopy. // *Surf. Sci.* - 2005 - V. 578 - P. 174-182.
146. Хансен Б., Андерко В. Структуры двойных сплавов. Т. 1. // М. Металлургия - 1965 - С. 533.
147. 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.
148. G. Garreau, S. Hajjar, J.L. Bubendorff, C. Pirri, D. Berling, A. Mehdaoui, R. Stephant, P. Wetzel, S. Zabrocki, G. Gewinner, S. Boukari, E. Beaurepaire. Growth and magnetic anisotropy of Fe films deposited on Si(111) using an ultrathin iron silicide template. // *Phys. Rev. B* - 2005 - V. 71 - P. 094430.
149. G. Rossi, F. Sirotti, N.A. Cherepkov, F. Combet Farnoux, G. Panaccione. 3p fine structure of ferromagnetic Fe and Co from photoemission with linearly polarized light. // *Sol. State. Comm.* - 1994 - V. 90 - P. 557.
150. F. Sirotti, G. Rossi. Magnetic asymmetry in photoemission from Fe(100) with linearly polarized synchrotron radiation. // *Phys. Rev. B* - 1994 - V.49 - P. 15682.
151. J. Bansmann, I. Lu, K.H. Meiwes-Broer, T. Schlatholter, J. Braun. Relationship between magnetic circular and linear dichroism in photoemission from Fe 3p core level: An experimental and theoretical investigation. // *Phys. Rev. B* - 1999 - V. 60 - P. 13860.
152. B. Egert, G. Panzner. Bonding state of silicon segregated to α -iron surfaces and on iron silicide surfaces studied by electron spectroscopy. // *Phys. Rev. B* - 1984 - V. 29 - P. 2091.
153. J. Bansmann, V. Senz, I. Lu, A. Bettac, K.H. Meiwes-Broer. Iron islands and dots on W(110) studied with polarized synchrotron radiation. // *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* - 2000 - V. 106 - P. 221.
154. S. Hong, P. Wetzel, G. Gewinner, D. Bolmont, and C. Pirri. Formation of epitaxial Fe $_{3-x}$ Si $_{1+x}$ ($0\leq x\leq 1$) silicides on Si(111). // *J. Appl. Phys.* - 1995 - V. 78 - P. 5404.

155. 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.
156. C. A. F. Vaz, J. A. C. Bland and G. Lauhoff. Magnetism in ultrathin film structures. // *Rep. Prog. Phys.* - 2008 - V. 71 - P. 056501.
157. D. Sandler. The magnetic anisotropy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films. // *J. Phys.: Condens. Mater.* - 2004 - V. 16 - P. R603.
158. E. Magnano, F. Bondino, C. Cepek, F. Parmigiani, M.C. Mozzati. Ferromagnetic and ordered MnSi(111) epitaxial layers. // *Appl. Phys. Lett.* - 2010 - V. 96 - P. 152503.
159. Y.C. Lian, L.J. Chen. Localized epitaxial growth of MnSi_{1.7} on silicon. // *Appl. Phys. Lett.* - 1986 - V. 48 - P. 359.
160. R.A. Riedel, M. Turowski, G. Margorintonto, P. Perfetti, C. Quaresima. Oxidation of amorphous silicon and germanium: Photoemission evidence for high oxidation states. // *J. Appl. Phys.* - 1984 - V. 55 - P. 3195.
161. T. M. Hayes, J. W. Allen, J. L. Beeby, S.-J. Oh. // *Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors* - 1985 - P. 791-794.
162. 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).
163. N.S. Sokolov, S.M. Sutorin, B.B. Krichevstov et. al. Cobalt epitaxial nanoparticles on CaF₂/Si(111): Growth process, morphology, crystal structure, and magnetic properties. // *Phys. Rev. B* - 2013 - V. 87 - P. 125407.
164. P. D. Johnson. Spin-polarized photoemission. // *Rep. Prog. Phys.* - 1997 - V. 60 - P. 1217.
165. J.-P. Wustenberg, M. Cinchetti, M. Sanchez Albaneda, M. Bauer, M. Aeschlimann. Spin- and time-resolved photoemission studies of thin Co₂FeSi Heusler alloy films. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* - 2007 - V. 316 - P. e411–e414.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах

1. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин, С.М. Соловьев, Д.Е. Марченко, Д.В. Вялых. Формирование сверхтонких магнитных пленок железа на вицинальной поверхности кремния. ФТТ, т. 53, № 3, с. 564-568 (2011).
2. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Формирование сверхтонких магнитных пленок кобальта на поверхности Si(111)7×7. ЖТФ, т. 81, №6, с. 120-124 (2011).
3. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И.Пронин. Формирование тонких пленок сплава Гейслера Co₂FeSi на поверхности монокристаллического кремния. ЖТФ, т.81, №11, с. 130-134 (2011).
4. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Энергии связи 2р электронов кремния и 3р электронов кобальта в силицидах кобальта. Письма в ЖТФ, т. 37, № 23, с. 76-81 (2011).
5. 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).
6. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, К.М. Попов, И.И. Пронин. Формирование интерфейса Co/Si(110): фазовый состав и магнитные свойства. ЖТФ, т. 83, №6, с. 78-84 (2013).
7. 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).
8. 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 Si(100)2×1. ФТТ, т. 56, в.2, с. 375-379 (2014).
9. С.Н. Варнаков, М.В.Гомоюнова, Г.С.Гребенюк, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, И.И. Пронин. Твердофазный синтез силицидов марганца на поверхности Si(100)2×1. ФТТ, т. 56, в.4, с. 779-782 (2014).
10. 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).
11. М. В. Гомоюнова, Г. С. Гребенюк, И. И. Пронин, Б. В. Сеньковский, Д. В. Вялых. Формирование силицидов марганца на поверхности Si(111)7x7. ФТТ, т. 57, № 3, с. 609-615 (2015).

12. 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).

Тезисы докладов и труды конференций

1. И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, Г.С. Гребенюк. Начальные стадии формирования и магнитные свойства межфазной границы $\text{Fe/Si}(111)$. Труды I Международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (PLS-2008), 5 – 9 сентября 2008 г., Ростов-на-Дону – пос. Лоо, с.249-252.

2. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Магнитные наноструктуры железа на поверхности кремния. VII Национальная конференция Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии (РСНЭ-НБИК 2009). Москва, 16-21 ноября 2009 г. Тезисы докладов, с. 118.

3. Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Исследование сверхтонких слоев железа и силицидов железа, сформированных на вицинальной грани кремния. Материалы Международной научно-практической конференции XXXVIII неделя науки СПбГПУ. С.-Петербург, 30 ноября - 5 декабря 2009, часть IX, с. 110.

4. И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк. Формирование и исследование сверхтонких магнитных слоев кобальта на кремнии. Тезисы докладов XXXX Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 25 – 27 мая 2010 г., с. 202.

5. И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, Г.С. Гребенюк. Твердофазный синтез сверхтонких магнитных пленок железа, кобальта и их сплавов на поверхности кремния. Труды второго международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» Low Dimensional Systems (LDS-2), 3 – 8 сентября 2010 г., Ростов-на-Дону – пос. Лоо (Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2010, 336 стр.), с. 191-193.

6. Grebenyuk G., Pronin I.I. Magnetic-Dichroism Study of Cobalt Silicides Formed at the Co/Si Interface. Conference abstracts. International Student Conference “Science and Progress” November, 15-19, 2010, St. Petersburg State University, St. Petersburg – Peterhof, p. 82.

7. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Начальные стадии формирования на кремнии сплава Гейслера на основе кобальта. Тезисы докладов XLI международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 31 мая – 2 июня 2011 г., с. 110.

8. Pronin I.I., Gomoyunova M.V., Grebenyuk G.S., Solov'ev S.M., Vilkov O.Yu., Vyalikh D.V. Initial stages of Co/Si interface formation: Evolution of phase composition, electronic structure and magnetic properties. ACSIN 2011. Book of abstracts of 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, St.Petersburg, October 3-7, 2011, p. 72.

9. Gomoyunova M.V., Grebenyuk G.S., Pronin I.I. Formation of Heusler alloy Co_2FeSi thin films on the $\text{Si}(100)2 \times 1$ surface. ACSIN 2011. Book of abstracts of 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, St.Petersburg, October 3-7, 2011, p. 204.

10. Г.С. Гребенюк, К.М. Попов, И.И. Пронин. Формирование сверхтонких магнитных пленок кобальта на поверхности монокристаллического кремния. Тезисы докладов конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-запада (Физика.СПб). Санкт-Петербург, 26-27 октября 2011 г., Издательство Политехнического университета ISBN 958-5-7422-3213-1, с. 45-47.

11. Grebenyuk G., Popov K., Pronin I.I. Synthesis of Co-based Heusler compound on single-crystalline silicon. Conference abstracts. International Student Conference "Science and Progress" November, 14-18, 2011, St. Petersburg State University, St. Petersburg – Peterhof, p. 100.

12. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин, С.М. Соловьев, О.Ю. Вилков, Д.В. Вялых. Формирование и магнитные свойства интерфейса Co/Si. VIII Национальная конференция Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии (РСНЭ-НБИК 2011). Москва, 14-18 ноября 2011 г. Тезисы докладов, с. 102.

13. К.М. Попов, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Трехкомпонентные сплавы на основе кремния, железа и кобальта, выращенные на поверхности кремния. Тезисы докладов XIII Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. Санкт-Петербург, 21 - 25 ноября 2011 г., СПб, изд. Политехнического университета, с. 19.

14. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Формирование интерфейса кремний-кобальт. Тезисы докладов XLII международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 29 - 31 мая 2012 г., с. 185.

15. Гомоюнова М.В., Гребенюк Г.С., Пронин И.И. Формирование межфазовой границы кремний-кобальт. IX Международная конференция и VIII Школа молодых ученых «Кремний-2012». Санкт-Петербург, 9-13 июля 2012. Книга тезисов, с. 224.

16. Гомоюнова М.В., Гребенюк Г.С., Пронин И.И. Формирование сверхтонких пленок сплава Гейслера на атомно-чистой и окисленной поверхности кремния. Пятая Всероссийская

конференция (с международным участием) Химия поверхности и нанотехнология. С.-Петербург – Хилово, 24-30 сентября 2012 г. Тезисы докладов, с. 50.

17. Гомоюнова М.В., Гребенюк Г.С., Попов К.М., Пронин И.И. Формирование интерфейсов кремний - 3d металл (Co, Fe). Пятая Всероссийская конференция (с международным участием) Химия поверхности и нанотехнология. С.-Петербург – Хилово, 24-30 сентября 2012 г. Тезисы докладов, с. 49.

18. Г. С. Гребенюк, К. М. Попов, И. И. Пронин. Сверхтонкие магнитные пленки железа, кобальта и их сплавов на поверхности кремния. Тезисы докладов Российской молодежной конференции по физике и астрономии (Физика.СПб). Санкт-Петербург, 24-25 октября 2012 г., Издательство Политехнического университета, с. 82-83.

19. Grebenyuk G., Popov K., Pronin I. Ultrathin Co_2FeSi Heusler alloy films formed on silicon surface covered with a barrier layer. Conference abstracts. International Student Conference “Science and Progress” St. Petersburg – Peterhof, November, 12-16, 2012, p. 73.

20. К. М. Попов, Г. С. Гребенюк, И. И. Пронин. Взаимодействие атомов кремния с поверхностью кобальта и железа. Тезисы докладов 14 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. Санкт-Петербург, 26 ноября – 2 декабря 2012 г., СПб, изд. Политехнического университета, с. 27.

21. К. М. Попов, Г. С. Гребенюк, И. И. Пронин. Формирование межфазовых границ Si/Co, Si/Fe и их магнитные свойства. 41 неделя науки СПбГПУ: Материалы научно-практической конференции с международным участием. Часть 9. Радиофизический факультет. 3-8 декабря 2012 г., с. 130.

22. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Ультратонкие ферромагнитные пленки силицида железа на кремнии. Тезисы докладов XLIII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 28 - 30 мая 2013 г., с. 67.

23. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Начальные стадии формирования силицидов в системах Fe/Co/Si Co/Fe/Si. Тезисы докладов XLIII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 28 - 30 мая 2013 г., с. 82.

24. Г.С. Гребенюк, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин, С.Н. Варнаков, В.Н. Заблуда. Межфазная граница Mn/Si(100)2x1: формирование и магнитные свойства. Труды третьего международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП, PSP&PT3). 17-21 сентября 2013 г., Нальчик – Ростов –на-Дону – Туапсе, Россия, с. 171-173.

25. Grebenyuk G., Pronin I. Synthesis of ultrathin magnetic films of transition metals silicides (Fe, Co, Mn) on silicon surface. Conference abstracts. International Student Conference "Science and Progress". St. Petersburg – Peterhof, September, 30 – October, 4, 2013, p. 43.

26. Г. С. Гребенюк, И. И. Пронин. Формирование силицидов марганца на поверхности кремния. Тезисы докладов Российской молодежной конференции по физике и астрономии (Физика.СПб). Санкт-Петербург, 23-24 октября 2013 г., Издательство Политехнического университета, с. 101-102.

27. Varnakov S.N., Gomoynova M.V., Grebenyuk G.S., Zabluda V.N., Platunov M.S., Komogortsev S.V., Ovchinnikov S.G., Pronin I.I. Peculiarities of the interface in the nanostructured Fe/Si and Mn/Si films. Moscow International Symposium on Magnetism. 29 June – 3 July 2014 (MISM – 2014). Book of Abstracts, p. 309.

28. Г. С. Гребенюк, И. И. Пронин. Процессы силицидообразования в системе Mn/Si(111)7×7. Тезисы конференции Физика.СПб/2014. Санкт-Петербург, 28-30 октября 2014 г., с. 57.

29. Grebenyuk G. (Pronin I.I.) Formation of Mn/Si interface and its magnetic properties. Conference abstracts. International Student Conference "Science and Progress". St. Petersburg – Peterhof, November 10-14, 2014, p. 74.

30. В.А. Рохин, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Ультратонкие пленки силицидов кобальта на грани кремния Si(111). Тезисы докладов 16 всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. Санкт-Петербург, 24-28 ноября 2014 г., СПб, Издательство Политехнического университета, с. 17.

31. Gomoynova M. V., Grebenyuk G. S., Malygin D. E., Pronin I. I., Formation of Ultrathin Ferromagnetic Layers of Fe₃Si and Co₃Si on Silicon Studied by Photoelectron Spectroscopy, IVESC-ICEE-2014, Saint-Petersburg, Russia, June 30 – July 04, p. 105 (2014).

32. Gomoynova M. V., Grebenyuk G. S., Malygin D. E., Pronin I. I., Photoelectron Spectroscopy of Iron, Cobalt and Manganese Silicides, IVESC-ICEE-2014, Saint-Petersburg, Russia, June 30 – July 04, p.106 (2014).

33. Г.С. Гребенюк, А.Д. Буравлев, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин. Формирование силицидов кобальта и марганца на поверхности Si(111)7×7. Труды международного междисциплинарного симпозиума "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы" (PSP& PT5). 16-21 сентября 2015 г. Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный - п. Южный. Выпуск 5, с. 61-64.

34. М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. Формирование ферромагнитных пленок силицида кобальта Co₃Si на поверхности монокристаллического кремния. Тезисы

докладов XII Российской конференции по физике полупроводников. Ершово, 21-25 сентября 2015 г., с. 141.

35. Гребенюк Г.С., Гомоюнова М.В., Пронин И.И. Магнитный линейный дихроизм фотоэмиссии электронов из сверхтонких пленок силицидов переходных металлов. Тезисы докладов международной молодежной конференции Физика.СПб 26-29 октября 2015 г., с. 71.