

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Гребенюка Георгия Сергеевича «**Фотоэлектронная спектроскопия сверхтонких магнитных пленок 3d-металлов и их силицидов**», представленную на соискание
ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.04 – физическая электроника

Оппонируемая работа посвящена установлению механизма формирования на поверхности кремния сверхтонких (~ 1 нм) магнитных пленок 3d-металлов и их силицидов. Кроме этого, в работе методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) изучены основные физические свойства этих пленок.

Тема диссертационной работы безусловно **актуальна**, т.к. наноструктуры металлов группы железа перспективны для спинтроники, области материаловедения, связанной с созданием магнитных носителей нового поколения, а также сенсорных датчиков.

Научная новизна проведенных в работе исследований состоит в том, что автором впервые установлены закономерности формирования силицидов кобальта и марганца на основных гранях монокристаллического кремния в режиме твердофазной эпитаксии. При этом определены условия роста ферромагнитной фазы Co_3Si .

Выявлены размерные зависимости магнитных свойств сверхтонких слоев железа и кобальта на кремнии. Исследовано влияние морфологии поверхности подложки на магнитные свойства пленок железа.

Работа имеет и **методическую ценность**, т.к. в ней разработана методика синтеза сверхтонких ферромагнитных слоев сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности кремния, модифицированной барьерным слоем CaF_2 .

Отмечу вводную часть представленной диссертации, в которой автор кратко, четко и профессионально подчеркнул актуальность работы, ее цель, научную новизну и практическую значимость, а также представил защищаемые положения.

Перейду к краткому анализу диссертации по главам.

Обзор литературы (глава I) представлен четырьмя параграфами, в которых детально анализируются проблемы формирования на поверхности кремния тонких пленок 3d-металлов и их силицидов (железа, кобальта, марганца). Особого внимания заслуживает четвертый параграф (синтез сплавов Гейслера). Эти сплавы, обладающие высокой температурой Кюри (T_c), весьма перспективны для создания магнитно-электронных устройств, работающих при комнатной температуре. Отмечено, что проблемы, связанные с формированием пленок сплавов Гейслера на поверхности кремния, практически не изучены.

В заключительном (пятом) параграфе приведены выводы из обзора литературы и весьма логично поставлена задача исследований.

Глава II посвящена описанию техники эксперимента. В ней представлена экспериментальная установка в российско-германской лаборатории на синхротроне BESSY II (г.Берлин), оснащённая фотоэлектронным спектрометром CLAM-4 (энергетическое разрешение $\sim 0,1$ эВ). Приведена методика обработки экспериментальных данных.

Кратко рассмотрены технологии подготовки поверхности кремниевых подложек и напыления металлов на поверхность образцов.

Особое внимание уделено описанию методике исследований магнитных свойств поверхности образцов с помощью эффекта МЛД в угловом распределении 3p фотоэлектронов атомов магнитных металлов.

В заключительном параграфе главы представлена установка и методика регистрации спектров фотоэлектронов с разрешением по спину; эти исследования выполнены в Техническом университете г. Дрездена.

Отмечу, что экспериментально-методические возможности используемого оборудования отвечают самым высоким требованиям, предъявляемым к современным исследованиям в рассматриваемой области.

Третья глава диссертации посвящена анализу результатов исследования магнитных пленок кобальта и его силицидов, синтезированных на поверхности кремния.

Для начальных стадий роста пленок Co на поверхности Si (111) 7x7 показано, что на первой стадии нанесения Co на Si образуется тонкий слой силицида Co Si (толщиной $\approx 0,2$ нм). На нем сразу образуется островковая пленка твердого раствора Si в Co (Co-Si). При покрытии $\approx 0,6$ нм она становится сплошной; затем рост пленки Co-Si замедляется вследствие формирования пленки чистого Co. Отмечено, что в диапазоне покрытий до $\approx 1,2$ нм поверхность Co покрыта субмонослойной пленкой сегрегированного Si.

На основании анализа процессов роста пленок Co на поверхностях Si (100) 2x1 и Si (110) 16x2 установлено, что эти процессы имеют сходный характер. На всех гранях рост пленок начинается с формирования интерфейсного моносилцида Co. Почти одновременно с его формированием на всех гранях образуется островковая пленка твердого раствора Si в Co. Отмечается практически полное совпадение энергий связи всех компонент спектров, наблюдавшихся для разных граней Si, что свидетельствует о том, что различия в атомной структуре поверхности Si слабо влияют на образование различных химических фаз.

В третьем параграфе главы представлены результаты исследования процессов силицидообразования на поверхности Si.

Автором установлено, что формирование трех стабильных силицидов кобальта (Co₂ Si, Co Si, Co Si₂) и метастабильной фазы Co₃ Si является общей закономерностью протекания твердофазных реакций в системе Co/Si. В системах Co/Si (100) и Co/Si (110) твердофазные реакции начинаются при температурах 260 и 270 °C, а для системы Co/Si (111) – при 320 °C,

В заключительном параграфе главы приведены результаты исследования магнитных свойств тонких пленок Co и его силицидов.

Показано, что для всех трех граней Si при дозах наполнения Co менее 0,6 нм спектры Co 3р электронов, регистрируемые при разных направлениях намагниченности образца, совпадают, т.е. эффект МЛД отсутствует!

Изучено влияние отжига образцов на величину эффекта МЛД; показано, что увеличение температуры отжига приводит к трансформации магнитных фаз в немагнитные.

В главе IV приведены результаты исследований пленок Fe, Mn и их силицидов на Si.

Для пленок Fe на Si показано, что взаимодействие атомов Fe с поверхностями Si (100) 2x1 и Si (111) 7x7 при комнатной температуре протекает по-разному. Детально описаны различия процессов формирования пленок Fe на разных гранях Si.

Результаты исследования процессов силицидообразования в системе Fe/Si показали, что термостимулированные реакции в тонких пленках в обеих системах начинаются при достаточно низких температурах (≈ 100 °C). Установлены стадии трансформации пленок Fe в моносилцид FeSi для разных подложек Si, показано, что при температурах выше 600 °C ϵ -Fe-Si в обеих системах преобразуется в полупроводниковую фазу β -FeSi₂.

Анализ результатов исследования магнитных свойств сверхтонких пленок Fe показал, что в обеих системах ферромагнитное упорядочение пленок в плоскости

поверхности носит пороховой характер и обнаруживается после нанесения $\approx 0,7$ нм Fe. Установлены значения остаточной намагниченности интерфейса Fe/Si(111) и Fe/Si(100); их различия объясняются разной природой химических фаз, образующихся на ранних стадиях формирования интерфейсов.

Параграф 2 посвящен исследованию сверхтонких слоев Fe на вицинальных поверхностях Si.

Из ряда важных результатов, полученных автором, выделю лишь следующие:

А) формирование интерфейса Fe/Si для гладких и ступенчатых поверхностей Si идет практически одинаково.

Б) для вицинальной грани порог ферромагнитного упорядочения системы наступает при заметно более высоких покрытиях Fe (≈ 1 нм), чем для гладкой поверхности.

В) намагниченность пленки Fe, выращенной на ступенчатых подложках Si (100), в направлениях ступеней примерно на 25 % выше, чем в перпендикулярном направлении.

В параграфе 3 приведены результаты анализа опытов по формированию интерфейса Mn/Si и роста пленок Mn на поверхностях Si (100) 2x1 и Si (111) 7x7.

Показано, что в обоих случаях интерфейс Mn/Si, формирующийся при комнатной температуре, не является атомно резким; при дозах напыления менее 1,7 нм Mn на поверхности образцов наблюдается сегрегированный Si.

Последний параграф посвящен исследованию твердофазных реакций в системах Mn/Si: Mn/Si (100) и Mn/Si (111). Показано, что реакции силицидообразования для отмеченных систем протекают в три этапа. Приведен детальный анализ этих этапов с указанием промежуточных фаз, формирующихся на них.

Пятая глава посвящена анализу результатов, связанных с синтезом сверхтонких пленок ферромагнитного сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности Si. Подобные пленки могут быть успешно использованы в спинтронике, поэтому разработка физических основ процесса, их формирования носит принципиальный характер.

В качестве методов синтеза были выбраны методы реактивной и твердофазной эпитаксии. В этих методах на поверхность Si в различной последовательности наносятся сверхтонкие слои Fe, Co и Si.

В первой части главы приведен анализ результатов исследования систем Si/Co и Si/Fe. Установлены основные закономерности формирования межфазных границ отмеченных систем; показаны основные различия в механизмах информирования. Детально описаны этапы формирования исследуемых интерфейсов.

Во втором параграфе приведены результаты исследований роста сверхтонких двухслойных пленок Fe и Co на поверхности Si (100) 2x1 при нанесении их на Si в разной последовательности. Кроме того, проанализированы термические процессы, протекающие в пленках при повышенных температурах и их влияние на магнитные свойства получаемых структур.

Автором установлены и детально описаны основные закономерности исследуемых процессов; в частности, сделан вывод: меняя последовательность нанесения слоев Fe и Co, можно влиять на фазовые строения при поверхностной области образца и изменять свойства растущей пленки.

В работе детально описаны результаты экспериментов по формированию пленок Co_2FeSi на поверхности Si. Первоначально для синтеза пленок был использован метод реактивной эпитаксии, который при рассмотренных автором условиях эксперимента не дал требуемого результата.

Был найден более перспективный способ – послеростовой отжиг (при > 40 °C) сплошной пленки сплава Co-Fe-Si с низким содержанием Si.

Однако полученная этим способом пленка Co_2FeSi оказалась нестабильной и распадалась при росте температуры отжига (до 275°C).

Проблема была решена путем формирования пленок Co_2FeSi на Si с барьерным слоем CaF_2 ; синтез Co_2FeSi проводился методом твердофазной эпитаксии. Полученные пленки демонстрируют стабильность в интервале температур до 400°C .

Установлено, что пленки сплава Co_2FeSi обладают полуметаллическими свойствами, а степень спиновой поляризации элетронов на уровне Ферми равна $\approx 20\%$ при комнатной температуре.

Отдельно выделю **важнейшие новые научные результаты**, полученные в работе Г.С. Гребенюка:

1. Детально изучены начальные стадии роста пленок кобальта на трех основных гранях кремния – Si (100), Si (111) и Si (110) при комнатной температуре. В частности, установлено, что на всех поверхностях рост начинается с образования сверхтонкого ($\approx 0,2$ нм) слоя интерфейсного моносилицида кобальта, на котором формируется пленка твердого раствора кремния в кобальте.

2. Установлены закономерности протекания термостимулированных твердофазных реакций в системе Co/Si; пороги этих реакций зависят от типа грани кремния и лежат в диапазоне температур $260 - 320^\circ\text{C}$. В результате реакций образуются многофазные слоистые структуры, состоящие из трех стабильных силицидов кобальта - Co_2Si , CoSi , CoSi_2 – и метастабильной ферромагнитной фазы Co_3Si , обнаруженной впервые. Изучены магнитные свойства системы Co/Si.

3. Детально исследована система Fe/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.

4. Выявлены специфические магнитные свойства структур Fe, формируемых на ступенчатых поверхностях Si. Изучена магнитная анизотропия пленок железа, выращенных на ступенчатых подложках Si(100).

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

6. Показана возможность синтеза сверхтонких пленок сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности Si (100) 2×1 методом реактивной эпитаксии с послеростовым отжигом образца при температуре 240°C . Разработана методика формирования сверхтонких пленок этого сплава на поверхности монокристаллического кремния, покрытого барьерным слоем CaF_2 .

Диссертационная работа Г.С. Гребенюка имеет несомненную **практическую значимость**. В первую очередь это связано с тем, что установленные закономерности получения сверхтонких слоев 3 d - металлов и их силицидов могут быть использованы для оптимизации режимов получения низкоразмерных магнитных структур. Разработанная методика синтеза на поверхности монокристаллического кремния сверхтонких пленок сплава Гейслера Co_2FeSi может быть применена для создания источников спин-поляризованных электронов, перспективных для использования в спинтронике.

Достоверность результатов, полученных в работе, обосновывается их совпадением с данными теоретических рассмотрений, а также с литературными данными (если таковые имеются).

Считаю необходимым сделать **следующие замечания** по оппонируемой работе:

- в параграфе 4.2 (стр. 80) автор не приводит сведения о соответствии областей образцов, анализируемых методами атомно-силовой микроскопии и ФЭС;
- считаю, что недостаточно представлены сведения о методике разложения на составляющие спектров ФЭС;
- не указана точность измерения температуры в проводимых экспериментах.

В **заключение** считаю, что диссертационная работа Г.С. Гребенюка «Фотоэлектронная спектроскопия сверхтонких магнитных пленок 3-d металлов и их силицидов» безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ и критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым кандидатским диссертациям. Автореферат и публикации полно и правильно отражают содержание диссертации, а ее автор Г.С. Гребенюк несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 – «Физическая электроника».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
 профессор кафедры физической электроники
 Санкт-Петербургского политехнического
 университета Петра Великого

Кораблёв Вадим Васильевич

Сведения об оппоненте:

ФИО	Кораблев Вадим Васильевич
Степень	доктор физико-математических наук
Звание	профессор
Должность	профессор кафедры "Физическая электроника"
Место работы	Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Адрес	Политехническая ул., д. 29, 1 корп., каб. 42
Эл. Почта	korablev@spbstu.ru
Телефон	+7 (812) 297-20-88