

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Гребенюка Г. С. «Фотоэлектронная спектроскопия сверхтонких пленок 3-d металлов и их силицидов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 - физическая электроника.

Проблема формирования на поверхности кремния тонких пленок 3d-металлов и их силицидов имеет большое значение для развития твердотельной электроники и спинtronики. Работы в этом направлении активно ведутся уже на протяжении нескольких десятилетий. Наноструктуры металлов группы железа оказались весьма перспективными для разработки магнитных носителей со сверхплотной записью информации, сенсорных датчиков. Особый интерес вызывают ферромагнитные сплавы Гейслера, которые обладают 100% спиновой поляризацией электронов на уровне Ферми и высоким значением температуры Кюри, что открывает возможности создания магнето-электронных устройств, работающих при комнатной температуре. Однако разработка новых приборов требует все более детальных данных о закономерностях формирования интерфейсов 3d металлов с кремнием, а также сведений о влиянии атомной структуры и морфологии поверхности подложки на магнетизм тонких слоев металлов и их термическую стабильность. В этом плане работа Гребенюка Г. С., в которой методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) проведено систематическое исследование закономерностей формирования сверхтонких пленок 3d металлов и их силицидов на различных гранях кремния, является актуальной.

Диссертация содержит 156 страниц машинописного текста, включая 111 рисунков, и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитированной литературы и перечня публикаций автора по теме диссертации.

**Во введении** приведено обоснование актуальности диссертационной работы, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту, данные об апробации работы.

**Первая глава** содержит достаточно полный обзор литературных данных о проблемах твердофазной эпитаксии силицидов железа и кобальта на кремнии. В ней рассмотрены строение и свойства стабильных и метастабильных фаз этих соединений, описаны результаты исследований, посвященных процессам роста тонких пленок силицидов на разных гранях монокристаллического кремния, полученных методом твердофазной эпитаксии. Рассмотрены вопросы, связанные с синтезом силицида кобальта и марганца на разных гранях кремния и проанализированы возможные причины разброса имеющихся экспериментальных данных. Диссертант приводит сведения о свойствах ферромагнитных сплавов Гейслера, останавливаясь достаточно подробно на соединении  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . В заключительной части главы

сформулирована цель диссертационной работы. Знакомство с материалом этой главы показало, что Гребенюк Г.С. хорошо разбирается в вопросах, касающихся темы данной работы, критически анализирует работы различных авторов. Считаю, что этот раздел диссертации может быть рекомендован к опубликованию в качестве отдельной обзорной статьи.

**Во второй главе** диссертации описана техника эксперимента. В ней приводятся сведения о методиках получения фотоэлектронных спектров и изучения магнитных свойств тонких пленок на основании эффекта магнитного линейного диахроизма (МЛД), а также методика математического моделирования полученных спектров путем их разложения на составляющие, которые соответствуют различному состоянию атомов в изучаемых объектах. Основные эксперименты диссертант выполнил на Российско-Германском канале синхротронного излучения, что гарантирует высокую надежность полученных результатов.

**В третьей главе** представлены результаты исследования начальной стадии формирования силицидов кобальта на разных гранях кремния. Разложение на составляющие спектров 2p электронов кремния позволило диссертанту выявить различные формы структурных образований, возникающих на поверхности кремния - силицид кобальта CoSi, твердый раствор Si в Co, адатомы Si на поверхности пленки Co. Далее представлены результаты экспериментов по влиянию отжига образцов при различных температурах на спектры Si 2p. Заключительная часть этой главы связана с изучением магнитных свойств тонких пленок кобальта и его силицидов. Наибольший интерес в экспериментах, изложенных в этой главе, представляют данные о зависимости эффективной толщины слоев различных химических фаз, образующихся в области интерфейса, от величины покрытия кобальтом различных граней кремния. Также большое значение представляют данные, касающиеся наличия порога магнитной асимметрии в системе Co/Si.

**Четвертая глава** посвящена изучению пленок Fe, Mn и их силицидов на поверхности кремния. Анализ спектров Si 2p на реконструированной поверхности кремния позволил диссертанту выявить различные формы взаимодействия атомов железа с подложкой в зависимости от дозы напыляемого Fe и температуры. Им детально исследована зависимость эффекта МЛД от дозы напыления Fe на регулярную и реконструированную поверхность кремния. Аналогичные эксперименты были проведены с пленками Mn. К наиболее интересным результатам этой главы можно отнести исследование начальной стадии роста пленок железа на ступенчатой поверхности кремния.

**Пятая глава** содержит сведения о формировании на поверхности кремния многокомпонентной структуры, содержащей кобальт, железо и кремний.

Диссертант провел целую серию экспериментов, в которых вышеуказанные компоненты наносились на поверхность кремния в разных дозах, в разной последовательности и при разных температурах подложки. В результате многочисленных опытов удалось получить трехкомпонентный сплав Гейслера  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ .

**Научная новизна** полученных результатов заключается в следующем.

Диссертант получил новую научную информацию о динамике изменения фотоэмиссионных спектров реконструированных поверхностей кремния на начальных стадиях роста пленок кобальта, железа и марганца, на основании которой были выявлены различные формы химических фаз, образующихся в области интерфейса  $\text{Si} - 3\text{d}$  металлы. Имевшиеся ранее в литературе сведения по данному вопросу носили разрозненный характер, поэтому систематические исследования, проведенные Гребенюком Г.С. в одинаковых, «чистых» экспериментальных условиях, позволяют воссоздать достаточно полную и достоверную картину структурных изменений в приповерхностной области кремния в зависимости от дозы наносимого материала, температуры отжига пленок.

Так при отжиге пленок кобальта, нанесенных на поверхность кремния, обнаружено образование нескольких фаз соединений Со и Si:  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_3$ , определена зависимость эффективной толщины различных слоев интерфейса от дозы напыления кобальта.

При детальном изучении магнитных свойств сверхтонких слоев Fe и Со на различных гранях кремния Гребенюком Г.С. обнаружен пороговый характер ферромагнитного упорядочения этих структур, определена зависимость магнитной асимметрии от температуры отжига.

Диссертантом установлена последовательность формирования различных фаз тройного соединения Fe-Co-Si в зависимости от дозы и очередности напыления Fe и Со на поверхность кремния, температуры подложки, что позволило ему найти условия получения тройного сплава Гейслера  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ .

Также богатый экспериментальный материал, полученный в данной работе, может послужить основой для развития теоретических моделей процессов образования силицидов в системах металл-полупроводник.

**Достоверность и надежность** экспериментальных результатов работы обусловлена тем, что все исследования выполнены *in situ* в чистых вакуумных условиях, а при их проведении автор использовал наряду с основным методом – ФЭС и другие методы эмиссионной электроники: дифракцию медленных электронов, Оже-электронную и атомно- силовую микроскопии. Правильность методики обработки и разложения полученных спектров подтверждается, в том числе, хорошим согласием результатов автора с наиболее надежными литературными данными. Достоверность интерпретации спектральных мод,

соответствующих силицидам железа, кобальта и марганца, а также тройного сплава Гейслера, подтверждается как самосогласованностью всего комплекса полученных данных, так и адекватным изменением интенсивности мод при варьировании экспериментальных параметров.

**Практическая значимость** диссертационной работы определяется тем, что полученные в ней результаты могут найти применение для разработки новых технологических процессов создания микро- и наноструктур на поверхности кремния. Это и найденные экспериментально в чистых вакуумных условиях значения энергии связи остоянных уровней Si, Co, Fe, Mn в их различных фазах, и пороговые значения магнитной асимметрии 3d металлов на кремнии, и разработка методики получения сплава Гейслера на поверхности кремния.

По работе хотелось бы высказать некоторые **замечания**.

1. Отсутствуют выводы по главам, которые должны подчеркнуть главные результаты, которые, по мнению диссертанта, изложены в данной главе.

2. Такие вопросы как методика разложения спектров на отдельные компоненты можно было бы изложить более подробно, поскольку это разложение является достаточно сложным и, видимо, не всегда однозначным процессом. Из-за отсутствия примеров из литературных данных по разложению спектров фотовозбужденных Si 2p на компоненты при нанесении слоев 3d металлов остается неясным вопрос: то ли это заслуга диссертанта с соавторами, то ли такое разложение присутствует в работах и других авторов?

3. В выражении для интенсивности сигнала фотоэлектронов присутствует множитель  $e^{-z/\lambda}$ , который справедлив для однородной по глубине структуре. В данном случае для 2-3-х слойной сложной структуры 3d металлов на реконструированной поверхности кремния потери в потоке фотоэлектронов в вакуум могут быть разными для каждого приповерхностного атомного слоя.

4. Не приводятся данные о структурах, возникающих поверхности кремния после нанесения сверхтонких слоев 3d металлов, с использованием метода ДМЭ.

5. Какова глубина области проникновения синхротронного излучения вглубь поверхности кремния и области формирования обратного потока фотоэлектронов?

6. Является ли идея использования CaF<sub>2</sub> для повышения термической стабильности идеей самого диссертанта или он только подтвердил данные других авторов?

Высказанные замечания не влияют на общую оценку всей работы, которая выполнена на высоком экспериментальном уровне.

Диссертация Гребенюка Г.С представляет собой законченное научное исследование. По новизне и значимости полученных результатов она, несомненно, удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, безусловно, достоин присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 - физическая электроника.

Основные материалы диссертации опубликованы в ведущих Российских и международных журналах и неоднократно докладывались на конференциях и семинарах. Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание работы.

Официальный оппонент,  
доктор физ.- мат. наук,  
профессор ГУТ  
им. М.А. Бонч-Бруевича

/Князев С.А./

28 февраля 2017 г.

Сведения об оппоненте

|                |   |
|----------------|---|
| ФИО            | Князев Сергей Александрович   |
| Степень        | доктор физ.- мат. наук  |
| Звание         | доцент  |
| Должность      | профессор   |
| Подразделение  | департамент фундаментальной подготовки  |
| Место работы   | Санкт-Петербургский государственный университет<br>телекоммуникаций им. проф. Бонч-Бруевича |
| Почтовый адрес | 193232, Санкт-Петербург, пр. Большевиков д.22 , корп.1                                      |
| Телефон        | (812) 305-12-59   |
| Эл. почта      | knyazef@yandex.ru   |