

13,05

XPS-исследования межатомных взаимодействий в поверхностном слое многослойных наноструктур $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$

© Э.П. Домашевская¹, А.В. Чернышев¹, С.Ю. Турищев¹, Ю.Е. Калинин², А.В. Ситников², Д.Е. Марченко³

¹ Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

² Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

³ Physikalische und Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin, Berlin, Germany

E-mail: ftt@phys.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 10 декабря 2013 г.
В окончательной редакции 9 июня 2014 г.)

Характер межатомного взаимодействия и химическое состояние элементов в аморфных многослойных наноструктурах (МНС) $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ с различными прослойками исследованы с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с использованием синхротронного излучения. Результаты фотоэлектронных исследований показали, что в поверхностных слоях всех МНС компоненты металлического слоя Co, Fe, Zr находятся в окисленном состоянии. Независимо от предполагаемого состава прослоек SiO_2 и $a\text{-Si}$ состояние кремния оказывается одинаковым и близким к состоянию нестехиометрического оксида кремния. После удаления поверхностных слоев МНС в камере подготовки образцов методом ионного травления компоненты металлического слоя Co, Fe, Zr оказываются преимущественно в элементарном состоянии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение 14.B37.21.1272) в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. (проект № 757).

1. Введение

В последние годы в связи с развитием спиновой электроники все больше внимания уделяется наноструктурам, содержащим контактирующие магнитные и немагнитные слои [1–7]. В работе [8] были исследованы многослойные наноструктуры (МНС) $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{100}$ с толщиной аморфного кремния от 0.7 до 3.5 nm и металлической составляющей толщиной 2.5 и 3.5 nm. Было показано, что при таких сравнительно небольших толщинах начинает наблюдаться отрицательное магнетосопротивление, причем его величина достигает максимума при толщине слоя аморфного кремния ~ 1 nm, что в свою очередь не противоречит данным, полученным ранее для структур $\text{Fe}/a\text{-Si}$, в которых при тех же толщинах наблюдался максимум антиферромагнитного взаимодействия. Ввиду гранулированного характера металлической прослойки $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ наблюдаемое отрицательное магнетосопротивление, проявляющееся при уменьшении толщины $a\text{-Si}$, может быть связано со спин-зависимыми эффектами при туннелировании (или рассеянии) электронов между гранулами соседних металлических слоев. Подобное действительно имеет место в отношении поведения температурной зависимости проводимости [8]: показано, что увеличение электрического сопротивления с уменьшением температуры не превышает 30% и хорошо описывается законом $R_{xx} \propto -\xi \lg T$, причем коэффициент ξ перед логарифмом заметно уменьшается при увеличении толщины

металлического слоя в МНС. Более того, металлический характер проводимости в МНС подтверждается также данными измерений аномального эффекта Холла: магнетопольные зависимости холловского сопротивления R_H характеризуются увеличением в области насыщения с уменьшением T для данной структуры пропорционально росту R_{xx} ($R_H \propto R_{xx}^{0.5}$), что наблюдается в случае тонких металлических пленок, а также в нанокompозитах с металлической проводимостью [8]. Показано наличие планарного эффекта Холла в МНС вследствие изменения направления магнитного момента, а природа отрицательного магнетосопротивления указывает на его увеличение в магнитном поле на величину примерно 30% [8].

В наших предыдущих работах [9,10] были исследованы гранулированные нанокompозиты $(\text{CoFeZr})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ с одинаковым диэлектрическим компонентом (SiO_2) и различающимися по составу металлическими компонентами. Благодаря исследованиям XANES (X-ray absorption near edge structure) с использованием синхротронного излучения было показано наличие межатомных взаимодействий в данных структурах между металлическим и диэлектрическим компонентами в процессе формирования нанокompозитов. Показано, что нанокompозиты представляют собой многофазную кластерную систему со сложными механизмами электропроводности в области составляющих их „наноферритов“ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ в случае $(\text{CoFeZr})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ в случае $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

В нашей последней работе [11] были получены данные XANES, свидетельствующие об участии кислорода в межатомном взаимодействии в многослойных наноструктурах $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ с образованием сложных „наноферритов“ $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2(\text{CoO})$, в которых четырехзарядные ионы циркония Zr^{4+} наряду с двух- и трехзарядными ионами железа Fe^{2+} и Fe^{3+} и частично Co^{2+} участвуют в обменном взаимодействии металлического слоя МНС. Это может обуславливать анизотропное магнетосопротивление, величина которого достаточна для регистрации планарного эффекта Холла. Полученные данные свидетельствовали о частичном перемешивании атомов металлического (*Me*) слоя и неметаллической прослойки, поскольку мы одновременно регистрировали спектры не только металлов, но и кремния в поверхностном слое толщиной до 5 нм даже в МНС с более толстыми верхними металлическими слоями. Это явление способствует понижению порога перколяции и переходу к трехмерной проводимости, в результате чего температурная зависимость проводимости МНС оказывается сходной с аналогичной зависимостью для металл-диэлектрических нанокомпозитов $(\text{FeCoZr})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ [11].

Основной целью настоящей работы является определение химического состояния элементов в поверхностном слое двух систем многослойных аморфных наноструктур $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$, различающихся составом немагнитных прослоек, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS — X-ray photoelectron spectroscopy).

2. Методика получения многослойных наноструктур и спектров XPS

Многослойные наноструктуры $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ были получены ионно-лучевым распылением двух мишеней на вращающуюся ситалловую подложку по методике [12]. Одной мишенью являлась металлическая пластина сплава $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$, полученного методом индукционной плавки в вакууме. Вторая мишень представляла собой пластину кварца SiO_2 в серии образцов *O*, либо пластину кремния в серии образцов *A*. Для создания градиента толщины полупроводниковой прослойки между мишенью и подложками устанавливался V-образный экран. Последующее напыление проводилось в атмосфере Ar при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Перед получением многослойных структур производилось предварительное распыление мишеней в течение 30 мин при закрытой подложке с целью снятия верхнего слоя мишени. После окончания предварительного распыления в течение 20–30 мин осуществлялась ионная очистка подложек в процессе вращения подложкодержателя. Скорость травления поверхности составляла $0.1 \mu\text{m}/\text{h}$. Последующее напыление проводилось в течение нескольких часов на вращающуюся подложку. Толщины напыляемых слоев контролировались исходя

Таблица 1. Соотношение толщин металлических слоев и неметаллических прослоек в многослойных наноструктурах

Обозначение образца	Многослойная наноструктура	Толщина слоев в наноструктуре металл/прослойка, nm
A1	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$	1.4/0.5
A2	То же	1.6/0.5
A3	>>	2/2
A4	>>	2/3
O1	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$	10/0.5
O2	То же	12/3
O3	>>	14/8
O4	>>	15/13

из предварительно измеренной скорости их осаждения и составляли $d_m = 1.4\text{--}2.9$ нм для $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ и $d_s = 0.5\text{--}3$ нм для *a*-Si. В случае образцов с прослойкой из SiO_2 $d_m = 10\text{--}15$ нм и $d_s = 0.5\text{--}13$ нм. В табл. 1 приведены толщины контактирующих слоев исследуемых многослойных структур и обозначения образцов.

Спектры XPS были получены на российско-германском канале синхротрона BESSY II (Берлин). Для регистрации спектров МНС использовалась станция MUSTANG, оснащенная анализатором SPECS PHOIBOS 150 и оборудованная кассетной системой загрузки образцов OMICRON, а также двумя камерами (подготовительной и экспериментальной). Эффективность использования синхротронного излучения продиктована его высокой интенсивностью. Измерения проводились при энергиях фотонов 800 eV и потоке фотонов $10^{12}\text{--}10^{13}$ photon/s. Аппаратурное уширение составляло порядка 0.1 eV.

Вакуум в аналитической камере с XPS-анализатором SPECS поддерживался на уровне 10^{-10} Торр, как и в подготовительной камере. Глубина анализа используемого метода при энергиях квантов синхротронного излучения $h\nu \sim 800$ eV составляла порядка 1 нм.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи программного пакета Casa XPS (версия 2.3.15). Этот программный комплекс позволяет не только получать визуальную интерпретацию экспериментальных данных, но и применять к ним математическую обработку. В частности, методика определения линии фона, а также его вычитание согласно алгоритмам, предложенным Ширли [13], были реализованы с помощью Casa XPS.

3. Спектры XPS

В основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии лежит переход связанного электрона с основного уровня или из валентной зоны в свободное состояние посредством возбуждающих моноэнергетических фотонов. Поскольку энергии связи электронов в атомах твердого тела хорошо известны и различны для

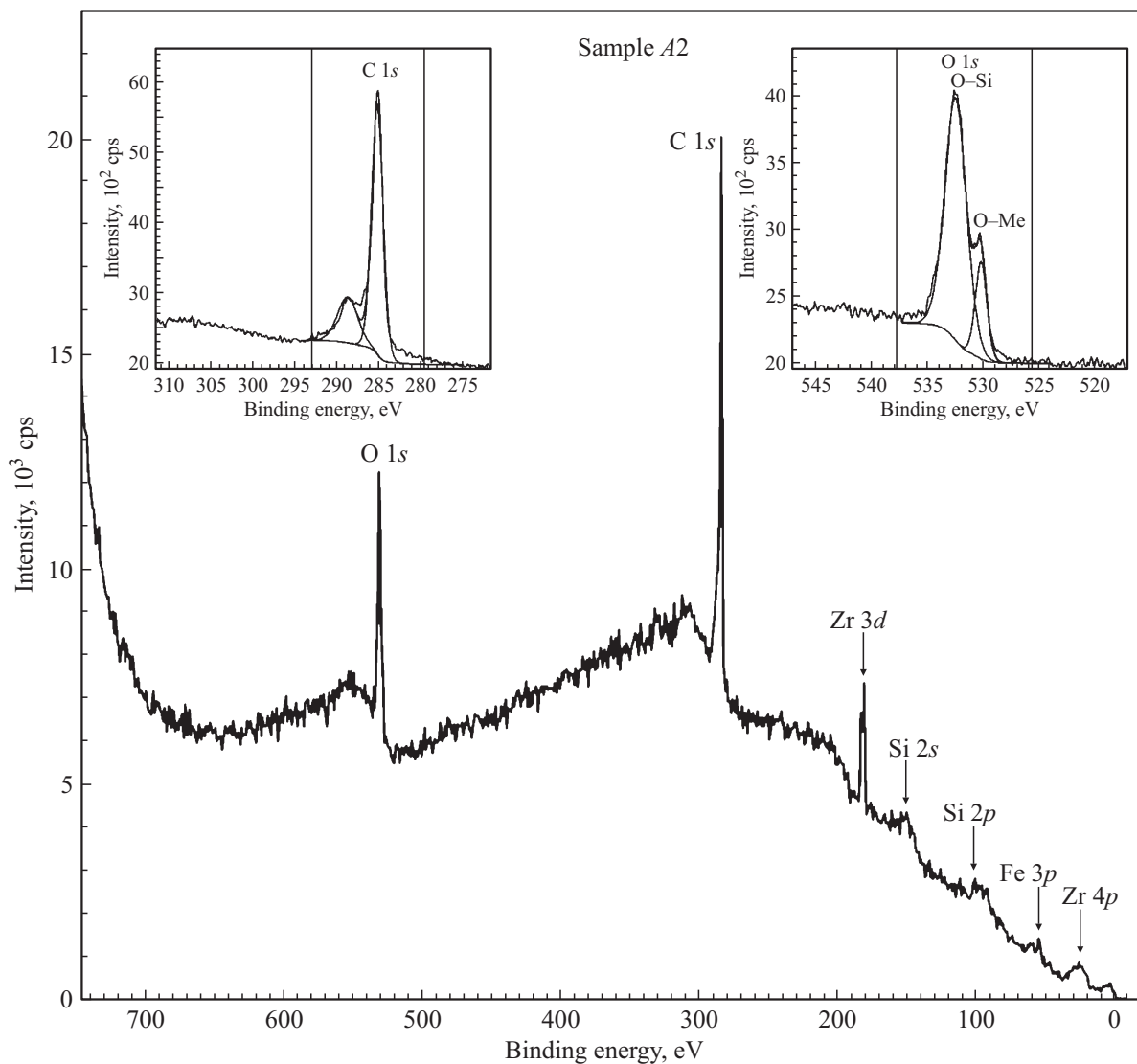


Рис. 1. Обзорный XPS-спектр совместно с XPS-спектром основных уровней C 1s и O 1s (на вставках) образца $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ (A2).

каждого элемента, можно определить химический состав поверхности различных материалов по изменению энергии связи данного элемента.

Энергия связи может быть определена по отношению к общему уровню Ферми материала спектрометра $\Phi_{\text{спец}}$ с помощью выражения

$$E_b = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_{\text{спец}}. \quad (1)$$

Обычно величина $\Phi_{\text{спец}}$ считается неизменной и учитывается по измерению энергии связи реперной линии. В качестве реперной линии нами использована линия C 1s естественных углеводородных загрязнений поверхности любого образца, не подвергнутого специальной очистке, приведенная к энергии $E_b^{[\text{C}1s]} = 285 \text{ eV}$. Положение энергии основных уровней может сильно зависеть от степени окисления (значение может меняться до нескольких eV), этот эффект называется химическим сдвигом, который

зависит от химического окружения и является результатом изменений в кулоновском и обменном потенциалах.

Интерпретация спектров валентных электронов проводится в соответствии с формулой, связывающей распределение интенсивности $I(E)$ с интегральной плотностью состояний $n(E)$:

$$I(E) = \sigma_{nl}(E)n(E), \quad (2)$$

где сечение фотоионизации $\sigma_{nl} \sim |\int \Psi_p^* \hat{r} \Psi_{nl} dV|^2$, Ψ_p — волновая функция свободного фотоэлектрона, выбитого квантом $h\nu$ из связанного состояния Ψ_{nl} [14].

3.1. Обзорные спектры XPS для $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$. На рис. 1 в качестве примера совместно со спектрами линий C 1s и O 1s приведен обзорный спектр образца серии А (образец А2), на котором в интервале энергий $E = 0\text{--}760.0 \text{ eV}$ представлены основные и валентные

Таблица 2. Энергии связей E_b остовных уровней МНС ($(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ (серия *O*) и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ (серия *A*)

Линия	<i>O1</i>	<i>O2</i>	<i>O3</i>	<i>O4</i>	Литературные данные	A1	A2	A3	A4	Литературные данные
					E_b, eV					E_b, eV
	285.0				–	285.0				–
C 1s	288.8	288.4	288.2	288.6	NaC ₂ H ₃ O ₂ : 288.2, 288.4, 288.8; Na ₂ C ₂ O ₄ : 289.0 [15]	288.7	288.7	288.3	–	NaC ₂ H ₃ O ₂ : 288.2, 288.4, 288.8; Na ₂ C ₂ O ₄ : 289.0 [15]
O 1s	532.1	532.2	532.0	531.9	SiO ₂ : 532.0, 532.1, 532.3; SiO: 532.5; ZrO ₂ : 531.2 [16]; SiO ₂ : 531.1; ZrO ₂ : 530.4 [15]	532.0	531.9	532.2	532.2	SiO ₂ : 532.0, 532.1, 532.3; SiO: 532.5; ZrO ₂ : 531.2 [16]; SiO ₂ : 531.1; ZrO ₂ : 530.4 [15]
	529.8	530.3	–	530.0	Fe ₂ O ₃ : 529.6, 530.2; Co ₃ O ₄ : 529.6, 530.2; Fe ₃ O ₄ : 529.5, 530.1; CoO: 529.7, 530.2 [15]	530.1	530.0	530.0	529.9	Fe ₂ O ₃ : 529.6, 530.2; Co ₃ O ₄ : 529.6, 530.2; Fe ₃ O ₄ : 529.5, 530.1; CoO: 529.7, 530.2 [15]
Si 2p	102.3	102.4	102.1	101.7	SiO: 102.0, 102.7; SiO _x : 101.1, 101.9; SiO ₂ : 103.0 [15] (окисление кремния на поверхности образца)	101.8	102.0	102.6	102.7	SiO: 102.0, 102.7; SiO _x : 101.1, 101.9; SiO ₂ : 103.0 [15]
Zr 3d _{5/2} , 3d _{3/2}	–	182.2 184.4	–	182.0 184.2	ZrO ₂ : 182.0, 182.2, 182.4, 184.0 [15]; O ₂ Fe ₂₄ Zr ₇₆ : 181.6, 183.1 [15]	182.1 184.5	182.1 184.5	181.9 184.3	182.3 184.6	ZrO ₂ : 182.0, 182.2, 182.4, 184.0 [15]; O ₂ Fe ₂₄ Zr ₇₆ : 181.6, 183.1 [15];
Co 3p	61.3	60.3	60.2	60.8	CoSi ₂ : 60.0 [17]; CoO: 60.6 [18], 61.8 [19]; C ₃ O ₄ : 61.7 [20]; CoFe ₂ O ₄ : 60.9 [19]	60.6	61.1	60.7	61.1	CoO: 60.6 [18], 61.8 [19]; CoO ₃ O ₄ : 61.7 [20]
Fe 3p	55.3	55.4	55.0	55.2	FeO: 54.8, 56.0 [21]; Fe ₂ O ₃ : 55.5 [22], 55.8 [23], 56.0 [24]; Fe ₃ O ₄ : 56.8 [24], 56.4 [21]; CoFe ₂ O ₄ : 55.7 [22]	55.8	55.9	55.6	55.8	FeO: 54.8, 56.0 [21]; Fe ₂ O ₃ : 55.5 [22], 55.8 [23], 56.0 [24]; Fe ₃ O ₄ : 56.8 [24], 56.4 [21]
Zr 4p	30.1	30.1	30.3	30.3	ZrO ₂ : 30.3 [25]	30.4	30.6	30.5	30.6	ZrO ₂ : 30.3 [25]

уровни всех элементов, входящих в состав МНС ($(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$).

Следует отметить, что для всех исследованных нами образцов МНС характерна высокая относительная интенсивность C 1s-спектра, в том числе и в образцах A2 и O2. Для более точного определения энергетического положения остовных и валентных уровней были получены отдельные спектры XPS всех элементов, входящих в состав МНС. Они представлены и охарактеризованы в следующем подразделе.

3.2. XPS-спектры остовных уровней для $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$. Детальный анализ XPS-спектров остовных уровней следует начать со спектров линий C 1s и O 1s для серии A (рис. 1). Главные максимумы C 1s-спектров происходят от естественных углеводородных загрязнений, приняты нами в качестве спектров сравнения и приведены к энергии $E = 285.0 \text{ eV}$. В соответствии с отклонением от данной энергии измеренного значения для остальных спектров нами вводились поправки на положение остовных уровней всех элементов. Далее на рисунках мы приводим репрезентативные XPS-спектры одного из образцов каждой серии, а именно O2 и A2. Однако в таб-

лицах представлены энергии связи всех исследованных образцов.

Слабые максимумы в спектрах C 1s всех МНС с энергией связи в диапазоне от 288.2–288.8 eV могут быть обусловлены карбонатоподобными загрязнениями поверхности образца, однако они не имеют значения, поскольку в качестве репера используются значительно превосходящие по интенсивности основные пики естественных углеводородных загрязнений, всегда присутствующие при регистрации спектров XPS.

Значения остовных уровней элементов, образующих МНС всех образцов обеих серий, приведены в табл. 2.

Далее рассмотрим спектр остовного уровня кислорода O 1s (рис. 1). С учетом введенной поправки главный максимум XPS-спектров линии O 1s с энергией связи $E = 531.9\text{--}532.2 \text{ eV}$ соответствует кислороду, связанному с кремнием в диоксиде кремния — SiO₂ (табл. 2). Менее интенсивные максимумы с энергией связи в интервале $E = 529.8\text{--}530.3 \text{ eV}$ соответствуют кислороду, связанному с металлами (Fe, Co и Zr), образующими металлический слой МНС.

На рис. 2 представлен спектр остовных уровней Si 2p нематаллических слоев МНС серий A и O, кото-

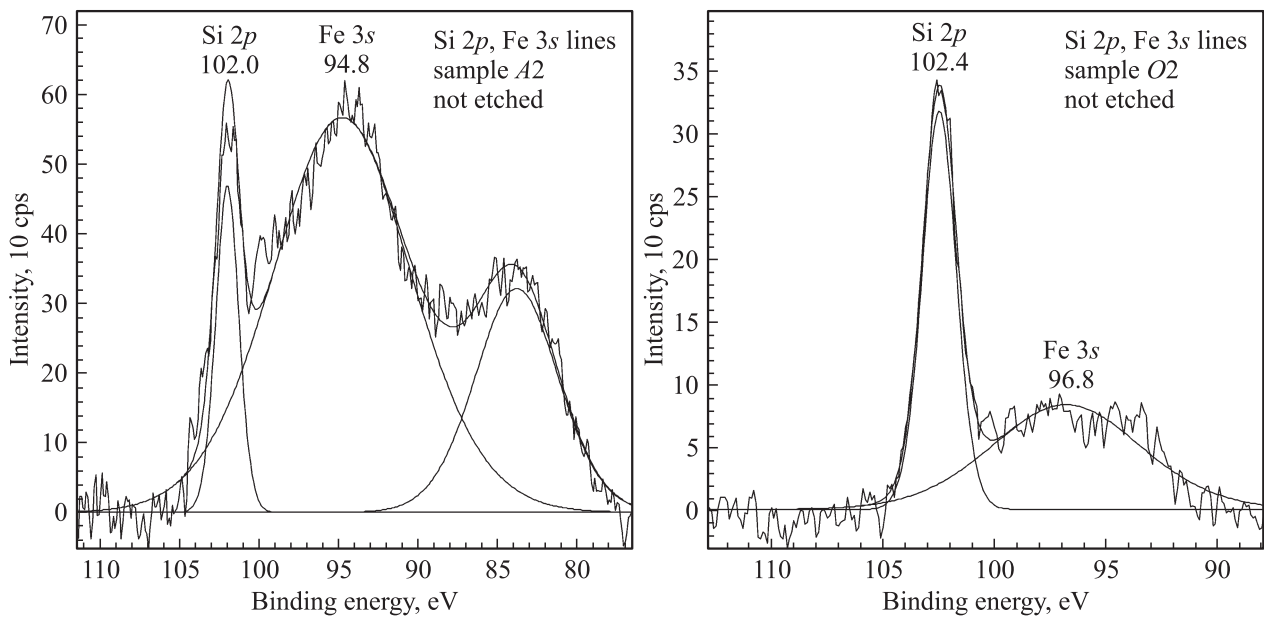


Рис. 2. XPS-спектры основных уровней Si 2p в образцах A2 и O2.

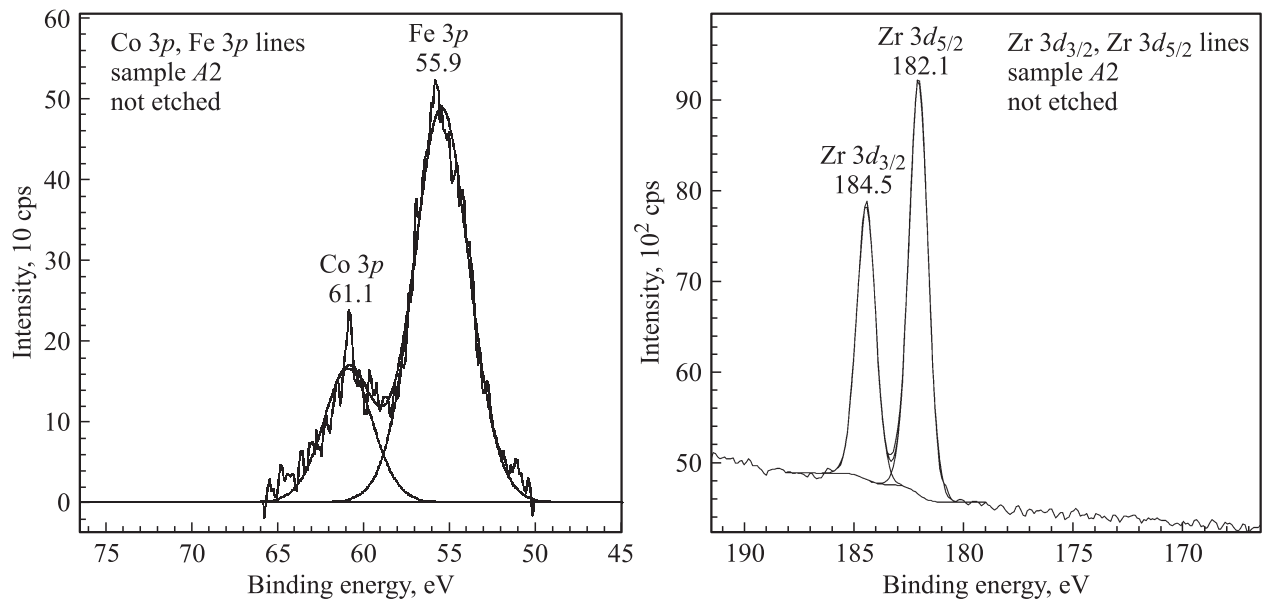


Рис. 3. XPS-спектры основных уровней Co 3p, Fe 3p и Zr 3d в образце A2.

рые появляются на фоне Fe 3s-спектра. Для XPS Si 2p-спектров $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ характерно проявление только одного ярко выраженного максимума с энергией связи $E = 101.7\text{--}102.4\text{ eV}$. Этот интервал энергий соответствует оксидам кремния. В спектрах $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ максимум Si 2p расположен в том же диапазоне энергий $E = 101.7\text{--}102.7\text{ eV}$, соответствующем оксидам кремния, что является результатом естественного окисления поверхностного слоя всех МНС. Кроме того, появление Si 2p-линий от неметаллической прослойки одновременно с Fe 3s-спектрами по-

верхностного металлического слоя (с учетом глубины анализируемого слоя $\sim 1\text{ nm}$) свидетельствует о существенном перемешивании компонентов металлической прослойки и неметаллических слоев МНС в результате взаимной диффузии элементов контактирующих слоев металл/неметалл.

На рис. 3 приведен XPS-спектр основных уровней Co 3p, Fe 3p (для образца A2), энергетическое положение которых более всего соответствует оксидным фазам CoO и Fe₂O₃. Последние могут образовывать сложный оксид $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \equiv \text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ [14].

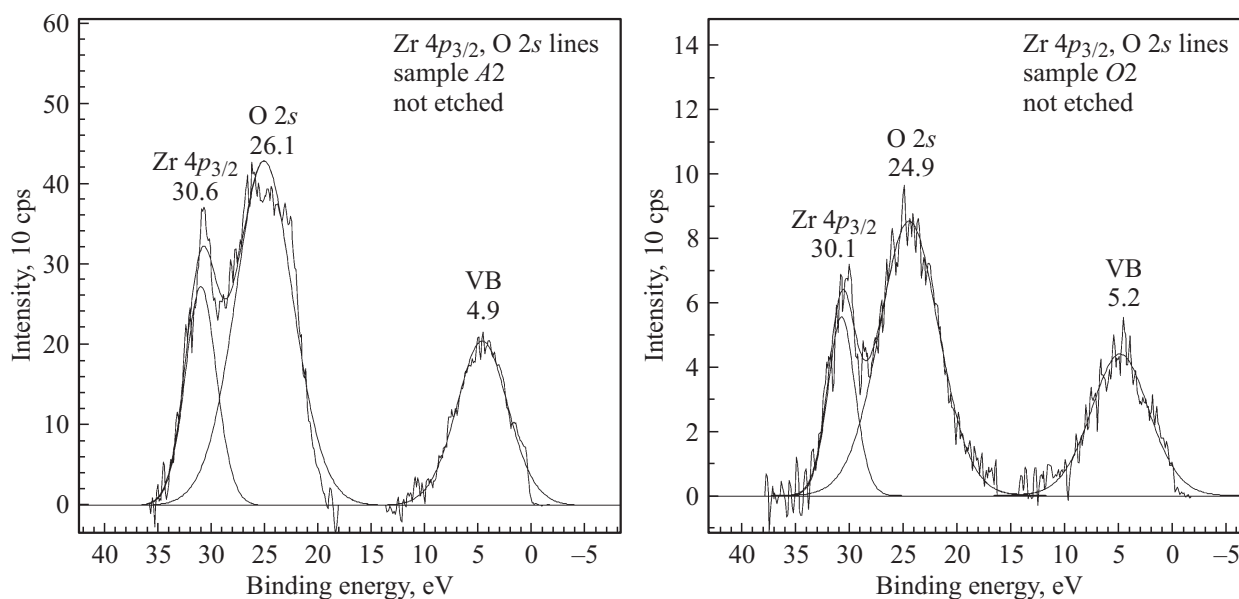


Рис. 4. XPS-спектры валентных и субвалентных состояний в образцах *A2* и *O2*.

Далее рассмотрим XPS-спектр остовных уровней МНС состояний $Zr\ 3d$ в образце *A2* (рис. 3). В спектрах обеих серий в области энергий 181–185 eV появляются два достаточно интенсивных максимума, соответствующие спин-орбитальным компонентам $3d$ -уровней диоксида циркония ZrO_2 — $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$, энергетическое расстояние между которыми составляет 2.4 eV. Энергия связи для $Zr\ 3d_{5/2}$ составляет 182.0 eV (образец *O4*) и 182,2 eV (образец *O2*) в случае $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ и 181.9–182.3 eV в случае $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a-Si)_{40}$. Для состояний $Zr\ 3d_{3/2}$ характерны энергии связи 184.2 eV (образец *O4*) и 184.4 eV (образец *O2*) и 184.3–184.6 eV (серия *A*). Энергия связи спин-дублета $Zr\ 3d_{3/2,5/2}$ соответствует ее значению в ZrO_2 и хорошо коррелирует с литературными данными по энергиям связи диоксида циркония (табл. 2).

3.3. XPS спектры валентных и субвалентных состояний МНС $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a-Si)_{40}$. На рис. 4 приведены XPS-спектры валентных и субвалентных состояний $O\ 2s$ с близкорасположенными остовными состояниями $Zr\ 4p$. Анализируя эти данные, можно определить энергии связи, характерные для субвалентных $O\ 2s$ -состояний

кислорода, связанных с металлами и кремнием (табл. 3). Энергии связей этих состояний несколько различаются в двух сериях, увеличиваясь в серии с прослойками из $a-Si$. В то же время энергии связей максимумов плотности состояний валентных зон (ВЗ), включающих гибридные d -состояния металлов Co , Fe , Zr и $O\ 2p$ -состояния кислорода, различаются меньше (5.2 и 4.9 eV).

Таким образом, этот этап исследований методом XPS позволил установить окисленное состояние всех элементов металлического компонента $CoO \cdot Fe_2O_3 \cdot ZrO_2$ и обнаружить окисленное состояние кремния неметаллического компонента прослойки, продиффундировавшего на поверхность МНС через металлические слои.

3.4. Влияние ионного травления на химическое состояние элементов МНС $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a-Si)_{40}$.

3.4.1. XPS-спектры остовных уровней. Для определения химического состояния элементов в более глубоких слоях МНС исследуемые образцы были подвергнуты ионному травлению в атмосфере Ar в течение часа, что соответствует удалению поверхностного слоя образцов толщиной около 3 нм. Из каж-

Таблица 3. Энергии связи E_b плотности состояний ВЗ и субвалентных состояний элементов для $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ (серия *O*) и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a-Si)_{40}$ (серия *A*)

Линия	<i>O1</i>	<i>O2</i>	<i>O3</i>	<i>O4</i>	Литературные данные	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>A4</i>	Литературные данные
	E_b, eV					E_b, eV				
$O\ 2s$	24.9	24.9	24.6	24.6	$SiO_x/Si: 25.7$ [26]	25.0	26.1	25.2	25.8	$SiO_x/Si: 25.7$ [26]
ВЗ	5.2				Начало ВЗ	4.9				Начало ВЗ

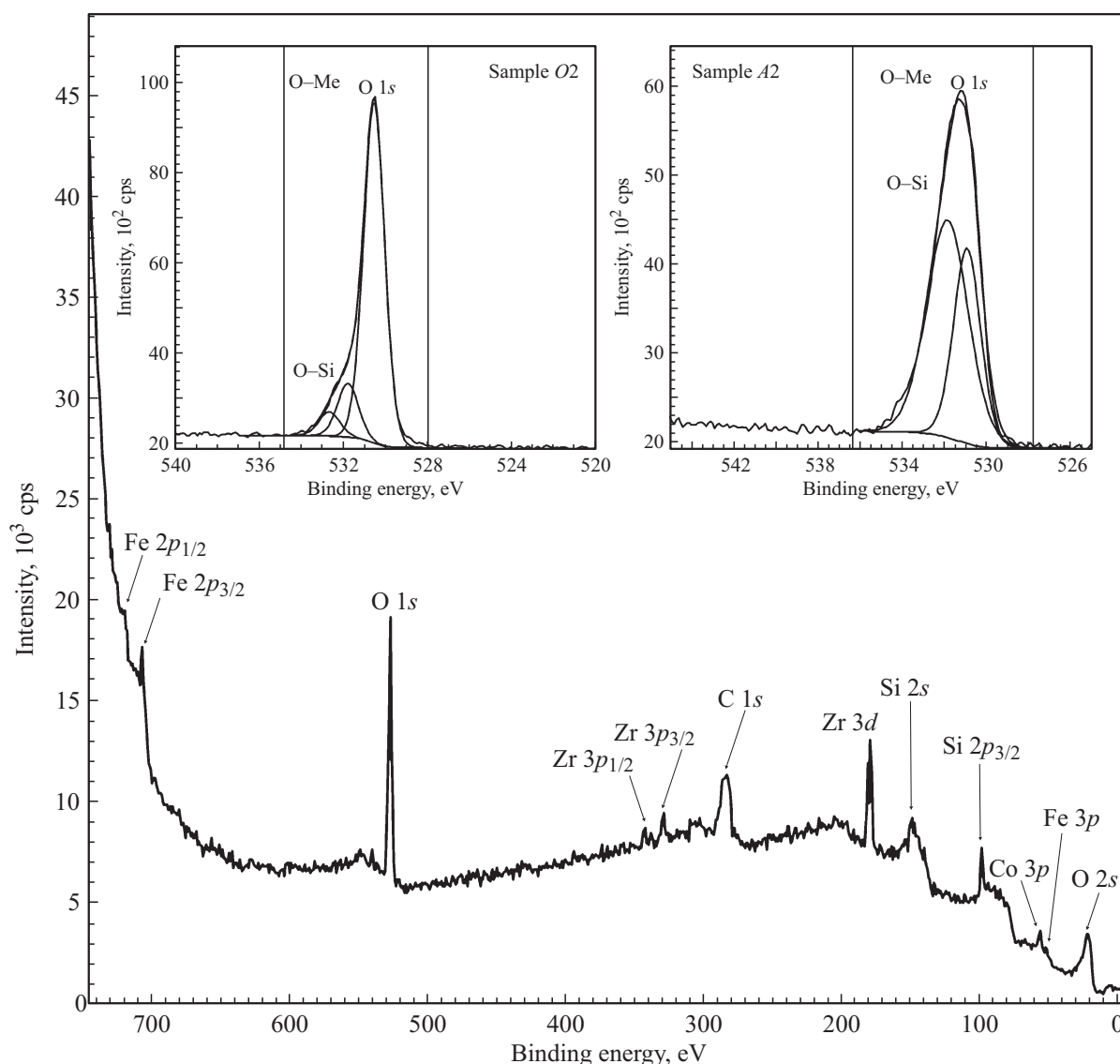


Рис. 5. Обзорный XPS-спектр для образца A2 совместно с XPS-спектрами основных уровней O 1s в образцах A2 и O2 после ионного травления.

дой серии было выбрано по одному образцу с различающимся соотношением толщин металл/прослойка для удаления поверхностного окисленного слоя. Исследовались образцы O2 ($(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$) и A2 ($(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$) с толщинами 12/3 nm и 1.6/0.5 nm соответственно.

На рис. 5 представлен обзорный XPS-спектр образца A2, подвергнутого ионному травлению (совместно с XPS-спектрами основных уровней O 1s образцов A2 и O2). В энергетическом интервале 0–750 eV представлены основные и валентные состояния всех элементов, входящих в состав МНС. Сравнение с обзорным спектром исходного образца (рис. 1) показывает, что интенсивность C 1s-спектров после ионного травления существенно уменьшилась и они стали однокомпонентными. После приведения максимумов C 1s-спектров к энергии 285.0 eV относительно них были

введены поправки на энергии связи всех остальных уровней. Кроме того, после удаления загрязнений и поверхностного слоя на обзорных спектрах появились новые линии основных уровней металлического компонента МНС. Прежде всего это линии Fe $2p_{1/2,3/2}$ и Zr $3p_{1/2,3/2}$.

Из рис. 5 также видно, что в XPS-спектрах основных уровней O 1s образцов A2 и O2 после ионного травления все еще присутствует компонента кислорода, связанного с кремнием, что может свидетельствовать о частичном перемешивании элементов в слоях МНС в результате взаимной диффузии. Разложение спектров O 1s показывает наличие спектральных особенностей, отвечающих связям O–Me (531.3 eV для A2 и 530.5 eV для O2) и O–Si: 531.8 и 530.8 eV для образца A2 и 532.7 и 531.8 eV в случае O2 (рис. 5). Сопоставляя эти данные с XPS-спектрами нетравленных образцов, можно видеть, что

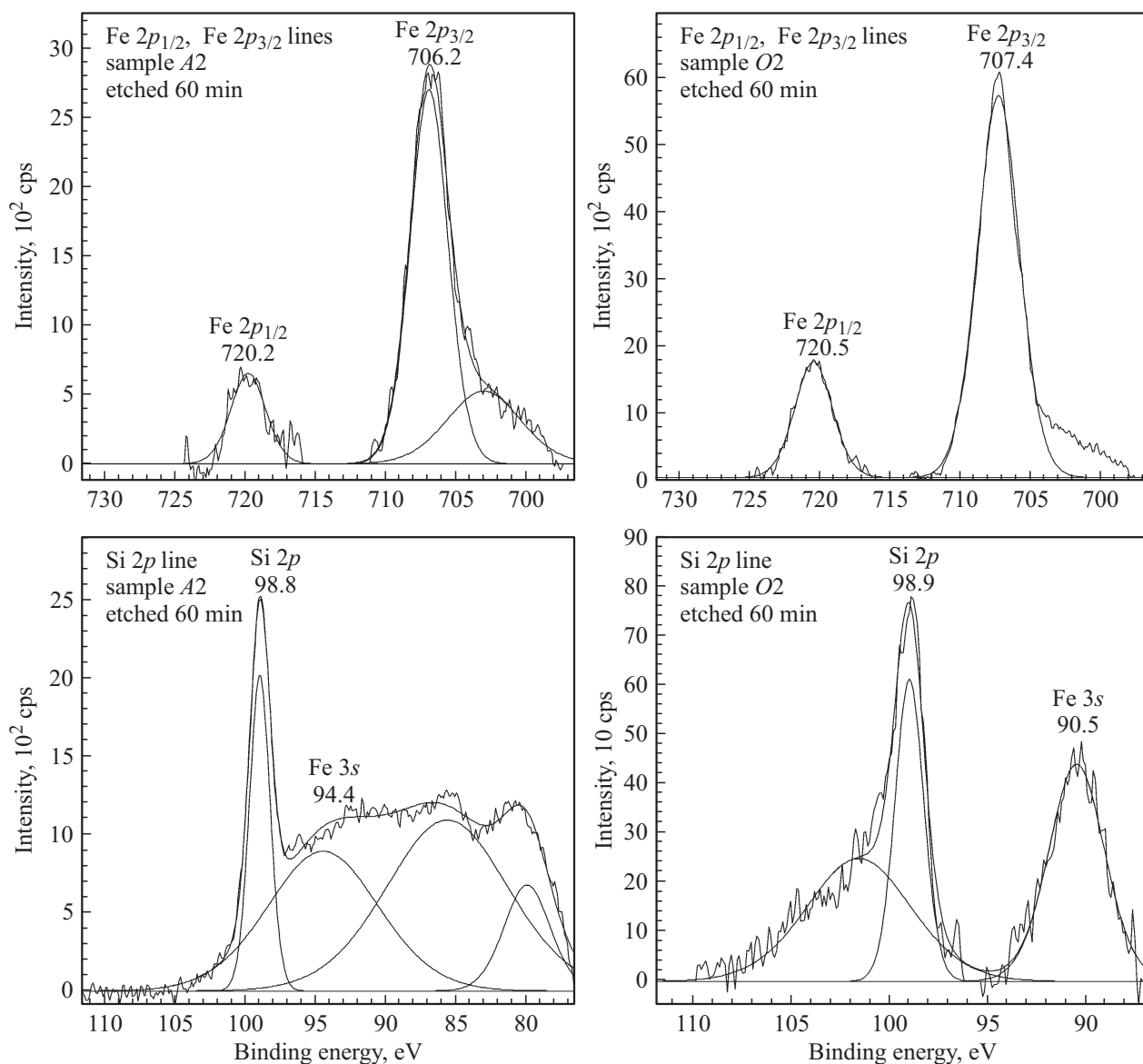


Рис. 6. XPS-спектры остовных уровней Fe $2p_{1/2,3/2}$ и Si $2p$ в образцах A2 и O2 после ионного травления.

интенсивности компонент O–Me и O–Si перераспределились в пользу связей O–Me.

После ионного травления в XPS-спектре удалось зарегистрировать слабые максимумы остовных уровней Fe $2p$ с характерным спин-орбитальным расщеплением на две компоненты $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ с энергиями связи 720.5 и 707.4 eV для образца O2, а также 720.2 и 706.2 eV для образца A2 (рис. 6). Для уточнения положения максимумов с учетом компенсации заряда экспериментальных образцов было применено разложение экспериментальных спектров методом Гаусса с учетом фона по Ширли. Оказалось, что положения максимумов для остовных уровней Fe $2p$ в образцах, вероятнее всего, отражают наличие оксидных фаз Fe₃O₄ и Fe₂O₃ в самом поверхностном слое образцов даже после ионного травления. При этом следует учитывать минимальное значение кинетической энергии фотоэлектронов Fe $2p$

при энергии фотонов синхротронного излучения 800 eV в соответствии с формулой (1).

На рис. 6 также представлены спектры остовного уровня кремния Si $2p$ для образцов двух серий. В результате ионного травления максимумы сместились и соответствующие энергии связи находятся на отметке 98.9 eV (для O2) и 98.8 eV (для A2), что соответствует элементарному кремнию. В XPS-спектрах для образцов O2 и A2 меньшие по интенсивности максимумы с энергиями 90.5 eV (O2) и 94.4 eV (A2) могут соответствовать элементарному железу (Fe $3s$) в случае образца O2 и элементарному железу (Fe $3s$) с примесью оксидов железа (FeO) в случае образца A2. Кроме того, различим небольшой „наплыв“ (101–106.5 eV) перед главным максимумом, отвечающий значениям энергии связи Si $2p$ в оксидах, что является естественным состоянием кремния в МНС с прослойками из SiO₂.

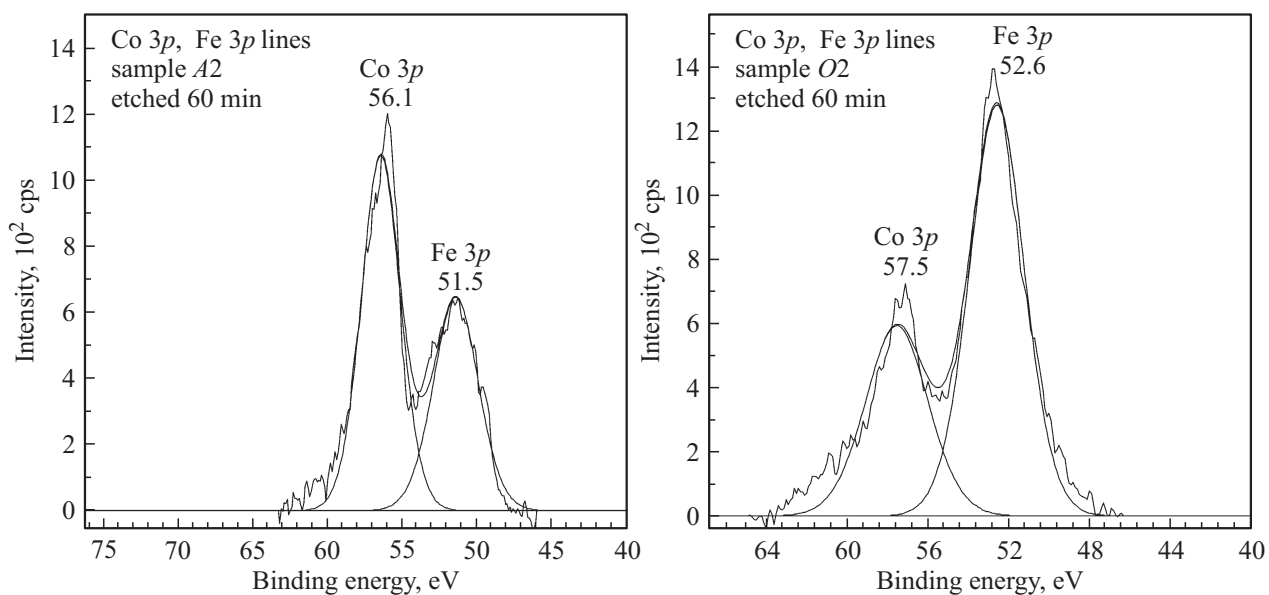


Рис. 7. XPS-спектры основных уровней Co 3*p* и Fe 3*p* в образцах A2 и O2 после ионного травления.

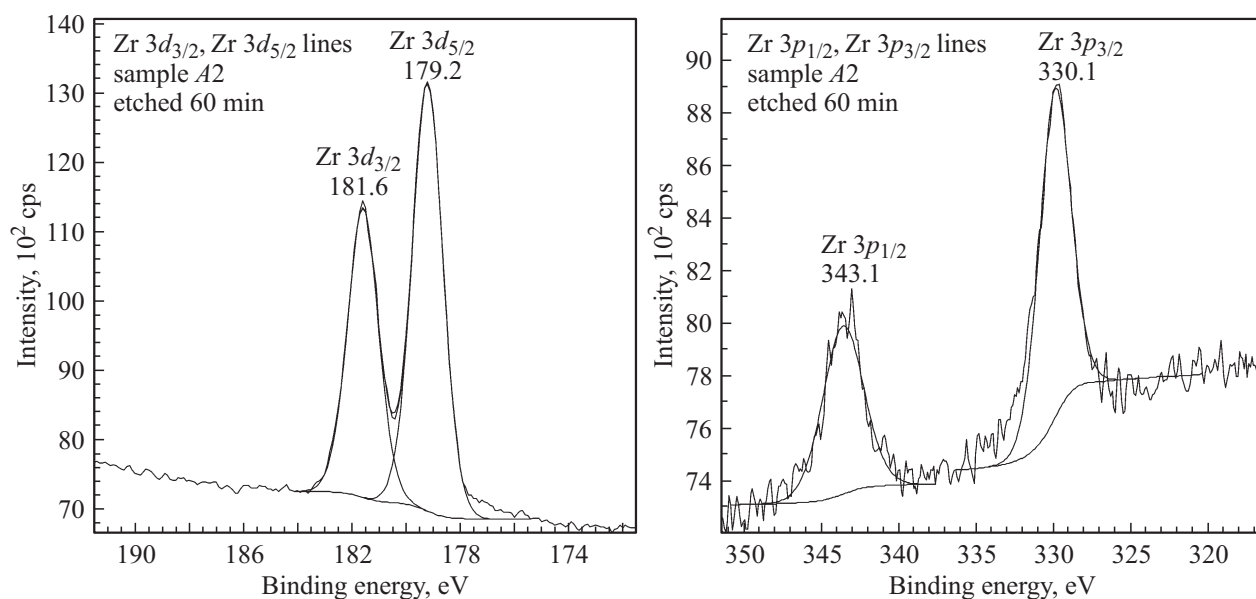


Рис. 8. XPS-спектры основных уровней Zr 3*d*_{3/2,3/5} и Zr 3*p*_{1/2,3/2} в образцах A2 после ионного травления.

Для образца A2 размытый максимум в энергетическом интервале 80–92 eV может быть обусловлен вкладом Fe 3*s*-состояний.

На рис. 7 представлены XPS-спектры основных уровней Co 3*p* и Fe 3*p* в образцах A2 и O2 после ионного травления. Существенное уменьшение энергии связей этих уровней по сравнению с соответствующими значениями в исходных образцах свидетельствует об их принадлежности металлам Co и Fe.

Анализ XPS-спектров основного уровня циркония Zr 3*d* (рис. 8) также показывает, что максимумы с энергиями 179.2 eV (Zr 3*d*_{5/2}) и 181.6 eV (Zr 3*d*_{3/2}) для обоих образцов (A2 и O2) соответствуют металличе-

скому цирконии [27]. При этом и после травления величина спин-орбитального расщепления 3*d*-уровней циркония осталась равной 2.4 eV для всех образцов. Кроме того, ионное травление позволило зарегистрировать максимумы для состояний Zr 3*p*_{1/2} и Zr 3*p*_{3/2}, также соответствующие элементарному цирконии (рис. 8). В литературе нет достоверных данных о положении основного уровня Zr 3*p*_{1/2}, которое в нашем эксперименте соответствует 343.1 eV для образца A2 и 343.5 eV для образца O2. Тем не менее сведения о металлическом состоянии Zr 3*p*_{3/2} (330.1 eV для образца A2 и 329.9 eV для образца O2) не противоречат литературным данным [28,29].

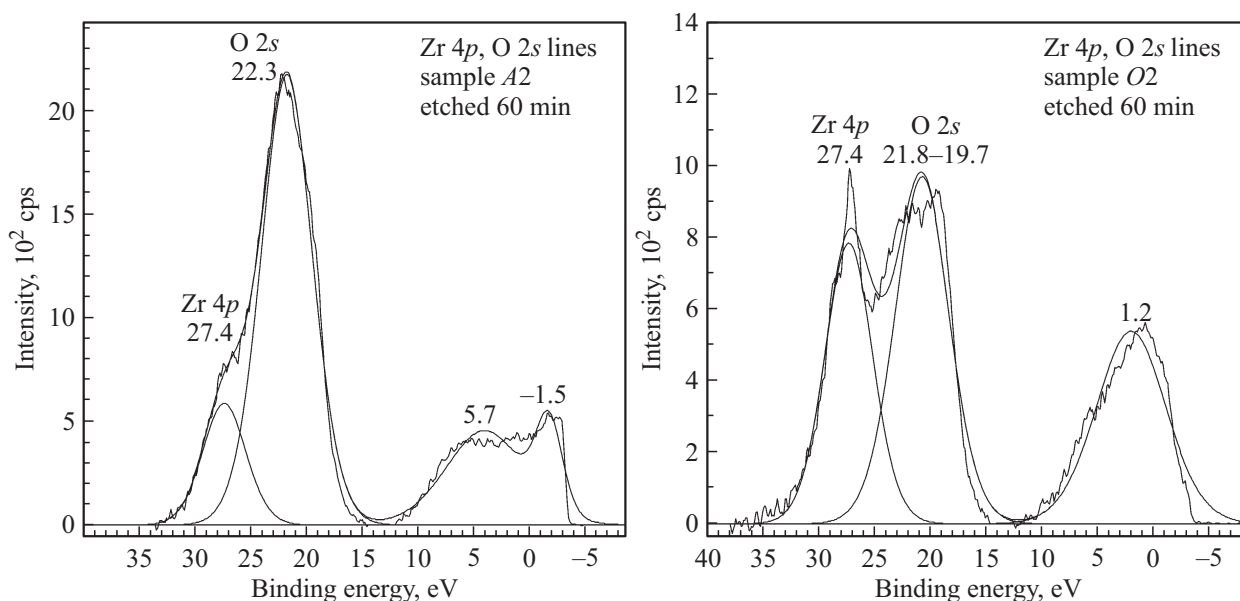


Рис. 9. XPS-спектры валентных и субвалентных состояний в образцах A2 и O2 после ионного травления.

3.4.2. XPS-спектры валентных и субвалентных состояний. На рис. 9 представлены XPS-спектры валентной зоны вместе со спектрами субвалентных O 2s- и основных Zr-4p-состояний.

Анализ этих данных для представленных образцов серий O и A показывает, что ионное травление и удаление поверхностных слоев образцов оказывают существенное влияние на положение максимумов всех состояний по сравнению с их положением в исходных образцах до ионного травления. Для этого достаточно сравнить рис. 9 с рис. 4.

В обоих образцах максимум O 2s изменил положение, его энергия связи стала ближе к значению этой энергии в Co₃O₄ (O 2s-уровень при 22.5 eV [20]) в случае образца A2 и в несвязанном O 2s-состоянии в случае образца O2. Значение энергии связи уровня Zr 4p стало соответствовать металлическому состоянию. Однако са-

мое кардинальное изменение претерпели валентные состояния, для которых максимумы плотности состояний переместились к уровню Ферми (край валентной зоны характеризуется энергетическим максимумом 5.7 eV). Это особенно выражено в образце A2: резкий обрыв плотности состояний на этом уровне и выход спектра за нулевую отметку шкалы энергии связи (спектральная особенность при -1.5 eV). Этот результат отражает отсутствие заметного количества связанного с металлом кислорода, особенно в образцах серии A с прослойками из аморфного кремния после удаления окисленного поверхностного слоя (табл. 4).

Однако в образце O2 серии O с прослойками из оксида кремния влияние связанного кислорода на распределение плотности состояний ВЗ (сдвиг края ВЗ к отметке 1.2 eV) не так сильно проявляется, как в случае образцов серии (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/a-Si)₄₀. Тем не менее и

Таблица 4. Энергии связи E_b спектров валентных и субвалентных состояний элементов для образцов O2 и A2 после ионного травления

Линия	(Co ₄₅ Fe ₄₅ Zr ₁₀ /SiO ₂) ₃₂ (образец O2)	Литературные данные	(Co ₄₅ Fe ₄₅ Zr ₁₀ /a-Si) ₄₀ (образец A2)	Литературные данные
	E_b , eV		E_b , eV	
Co 3p	57.5	Co: 59.0 [17], 59.7 [20], 60.2 [30]	56.1	Co: 59.0 [17], 59.7 [20], 60.2 [30]
Fe 3p	52.6	Fe: 52.4 [31,32], 52.8 [33,34], 52.9 [21], 53.0 [22]	51.5	Fe: 52.4 [31,32], 52.8 [33,34], 52.9 [21], 53.0 [22]
Zr 4p	27.4	Zr: 27.5 [28]	27.4	Zr: 27.5 [28]
O 2s	21.8–19.7 (размытый максимум)	Вероятнее всего, несвязанный кислород	22.3	Co ₃ O ₄ : 22.5 [20]

Примечание. Значения энергии связи для Co 3p, Fe 3p, Zr 4p соответствуют их элементарному состоянию.

Таблица 5. Результаты анализа положения максимумов в экспериментальных образцах до и после ионного травления

Образец	E_b, eV							Химический сдвиг $\Delta E, eV$						
	O 1s	Zr 3d _{3/2}	Zr 3d _{5/2}	Si 2p	Co 3p	Fe 3p	Zr 4p	O 1s	Zr 3d _{3/2}	Zr 3d _{5/2}	Si 2p	Co 3p	Fe 3p	Zr 4p
A2	531.9	184.5	182.2	102.0	61.1	55.9	30.6							
A2 (после травления)	531.3	181.6	179.2	98.6	56.1	51.5	27.4	+0.6	+2.9	+3.0	+3.4	+5.0	+4.4	+3.2
O2	532.2	184.6	182.2	102.4	60.3	55.4	30.1							
O2 (после травления)	530.5	181.6	179.2	98.9	57.5	52.6	27.4	+1.7	+3.0	+3.0	+3.5	+2.8	+2.8	+2.7

этот спектр вышел за нулевую отметку шкалы энергии связи, что свидетельствует об отсутствии запрещенной зоны в исследуемом слое МНС.

Для данных образцов также характерно наличие химического сдвига. В случае образцов O2 и A2 данные по смещению максимумов приведены в табл. 5.

4. Заключение

Результаты фотоэлектронных исследований показывают, что в поверхностных слоях всех МНС металлы Co, Fe, Zr находятся как в элементарном, так и в окисленном состоянии. Однако состояние кремния оказывается одинаковым и близким к состоянию нестехиометрического оксида кремния независимо от предполагаемого различного состава прослоек SiO₂ и *a*-Si. После удаления поверхностных слоев МНС методом ионного травления в камере подготовки образцов Co, Fe, Zr оказываются преимущественно в элементарном состоянии. Ионное травление и удаление поверхностных слоев образцов оказали существенное влияние на положение максимумов всех состояний. Значение энергии связи уровня Zr 4p стало соответствовать металлическому состоянию, однако самое кардинальное изменение претерпели валентные состояния, для которых максимумы плотности состояний переместились к уровню Ферми. Это особенно выражено в образце A2 (резкий обрыв плотности состояний на этом уровне и выход спектра за нулевую отметку шкалы энергии связи). Этот результат отражает отсутствие заметного количества связанного с металлом кислорода, особенно в образцах серии A с прослойками из аморфного кремния после удаления окисленного поверхностного слоя. В образце O2 (прослойка из SiO₂) продолжает сказываться влияние связанного кислорода на распределение плотности состояний ВЗ, хотя оно и менее выражено.

Данный результат свидетельствует о том, что большая часть кислорода в исходных образцах находилась в связанном состоянии и, вероятнее всего, была сконцентрирована в области ферромагнитных гранул, состоящих преимущественно из оксидов „наночеррита“ FeO₂ · Fe₂O₃ · ZrO₂(CoO). Слабая диффузия атомов металлического слоя в слои SiO₂ и *a*-Si приводит к образованию низкоомных контактов, что обуславливает понижение порога перколяции и, как следствие, переход

к трехмерной проводимости в МНС. Таким образом, в МНС наблюдается отрицательное магнетосопротивление, которое обусловлено антиферромагнитным взаимодействием гранул соседних металлических слоев в области низкоомных контактов, либо соседние гранулы слоя слабо взаимодействуют, и система оказывается в суперпарамагнитном состоянии, при котором также может проявляться отрицательное магнетосопротивление. Величина отрицательного магнетосопротивления является достаточной для формирования планарного эффекта Холла, природа которого напрямую связана с изменением магнитного момента металлических гранул МНС.

Авторы выражают благодарность директору и администрации Гельмгольц-центра Берлин, а также координаторам российско-германского канала синхротрона BESSY II Гельмгольц-центра Берлин.

Список литературы

- [1] О.В. Стогней. Автореф. докт. дис. ВГТУ, Воронеж (2004). 289 с.
- [2] О.В. Стогней, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, И.В. Золотухин, А.В. Слюсарев. ФММ **91**, 24 (2001).
- [3] Ю.Е. Калинин, С.Б. Кушев, П.В. Неретин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. ЖПХ **73**, 439 (2000).
- [4] А.В. Pakhomov, X. Yan. Solid State Commun. **99**, 139 (1996).
- [5] Б.А. Аронзон, Д.Ю. Ковалев, А.Н. Лагарьков, Е.З. Мейлихов, В.В. Рыльков, М.А. Седова, Н. Негре, М. Гойран, Дж. Леотин. Письма в ЖЭТФ **70**, 87 (1999).
- [6] И.В. Быков, Е.А. Ганьшина, А.Б. Грановский, В.С. Гушин, А.А. Козлов, Т. Масумото, С. Онума. ФТТ **47**, 268 (2005).
- [7] Н.Е. Казанцева, А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко, И.А. Чмутин, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников. Физика и химия обраб. материалов **1**, 5 (2002).
- [8] Б.А. Аронзон, А.Б. Грановский, А.Б. Давыдов, М.Е. Докукин, Ю.Е. Калинин, С.Н. Николаев, В.В. Рыльков, А.В. Ситников, В.В. Тугушев. ЖЭТФ **130**, 127 (2006).
- [9] Э.П. Домашевская, С.А. Сторожиллов, С.Ю. Турищев, В.М. Кашкаров, В.А. Терехов, О.В. Стогней, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, С.Л. Молодцов. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 479 (2008).
- [10] Э.П. Домашевская, С.А. Сторожиллов, С.Ю. Турищев, В.М. Кашкаров, В.А. Терехов, О.В. Стогней, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, С.Л. Молодцов. ФТТ **50**, 135 (2008).

- [11] Э.П. Домашевская, А.В. Чернышев, С.Ю. Турицев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, Д.Е. Марченко. ФТТ **55**, 1202 (2013).
- [12] О.В. Стогней, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников. ФММ **91**, 21 (2006).
- [13] D.A. Shirley. Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
- [14] В.М. Иевлев, А.Т. Косилов, Ю.К. Ковнеристый, А.И. Лебедев, Э.П. Домашевская. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов / Под ред. В.М. Ивлева. ВГТУ, Воронеж (2001). 446 с.
- [15] В.И. Нефедов. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Химия, М. (1984). 256 с.
- [16] C. Morant, J.M. Sanz, L. Galan, L. Soriano. Surf. Sci. **218**, 331 (1989).
- [17] F. Sirotti, M. De Santis, G. Rossi. Phys. Rev. B **48**, 8299 (1993).
- [18] K.S. Kim. Phys. Rev. B **11**, 2177 (1975).
- [19] G.C. Allen, S.J. Harris, J.A. Jutson, J.M. Dyke. Appl. Surf. Sci. **37**, 111 (1989).
- [20] C.A. Strydom, H.J. Strydom. Inorg. Chim. Acta **159**, 191 (1989).
- [21] P. Mills, J.L. Sullivan. J. Phys. D **16**, 723 (1983).
- [22] N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk. Anal. Chem. **49**, 1521 (1977).
- [23] H. Konno, M. Nagayama. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **18**, 341 (1980).
- [24] R.O. Ansell, T. Dickinson, A.F. Povey. Corros. Sci. **18**, 245 (1978).
- [25] D.D. Sarma, C.N.R. Rao. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **20**, 25 (1980).
- [26] M. Delfino, S. Salimian, D. Hodul, A. Ellingboe, W. Tsai. J. Appl. Phys. **71**, 1001 (1992).
- [27] S. Sinha, S. Badrinarayanan, A.P.B. Sinha. J. Less-Common Met. **125**, 85 (1986).
- [28] T.A. Sasaki, Y. Baba. Phys. Rev. B **31**, 791 (1985).
- [29] R. Nyholm, N. Martensson. J. Phys. C **13**, L279 (1980).
- [30] A.B. Mandale, S. Badrinarayanan, S.K. Date, A.P.B. Sinha. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **33**, 61 (1984).
- [31] D.R. Huntley, S.H. Overbury, D.M. Zehner, J.D. Budai, W.E. Brower, Jr. Appl. Surf. Sci. **27**, 180 (1986).
- [32] C.S. Kuivila, J.B. Butt, P.C. Stair. Appl. Surf. Sci. **32**, 99 (1988).
- [33] G. Panzuner, B. Egert. Surf. Sci. **144**, 651 (1984).
- [34] D. Brion. Appl. Surf. Sci. **5**, 133 (1980).