

12,11

Межатомные взаимодействия на интерфейсах 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, В.А. Терехов¹, С.Ю. Турицев¹, Д.Е. Спирин¹, А.В. Чернышев¹,
Ю.Е. Калинин², А.В. Ситников²

¹ Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

² Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: ftt@phys.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 23 июня 2015 г.)

В окончательной редакции 28 октября 2015 г.)

Исследованы межатомное взаимодействие и фазообразования на интерфейсах между металлическими слоями $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ и неметаллическими прослойками из аморфного кремния или диоксида кремния в многослойных наноструктурах (МНС) $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) и дифрактометрии. МНС были получены с помощью ионно-лучевого напыления из двух мишеней на поверхность вращающейся ситалловой подложки.

Исследования показывают, что независимо от ожидаемого состава прослойки (аморфный кремний или диоксид кремния), на интерфейсах металлический слой/прослойка образуются силициды *d*-металлов, преимущественно низших силицидов кобальта. Однако при этом толщина силицидных интерфейсов в МНС с оксидными прослойками (серия О) оказывается существенно меньшей и составляет ~ 0.1 nm, и поэтому центральный слой прослоек остается оксидным.

В МНС с прослойками из аморфного кремния практически весь кремний расходуется на образование немагнитных силицидных фаз. И когда толщина такой прослойки превосходит толщину металлического слоя, МНС становятся немагнитными.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. Проект № 757 и задание № 3.1868.2014/К.

1. Введение

Открытие гигантского магнитосопротивления в спинтронике продемонстрировало перспективность использования спинов в информационных технологиях. Магнитные наноструктуры с переходными металлами являются реальными примерами спиновых кластеров и представляют собой новый объект исследования межатомных взаимодействий в квантовых объектах сложного состава.

Многослойные наноструктуры, содержащие магнитные слои переходных металлов, чередующиеся с немагнитными прослойками, привлекают большое внимание исследователей вследствие их новых и необычных магнитных свойств [1–9]. В частности, в многослойных структурах ферромагнетиков с прослойками немагнитного материала наблюдается периодическое изменение магнитного взаимодействия от ферромагнитного к антиферромагнитному между металлическими слоями при изменении толщины прослойки [1]. Магнитное поведение таких наноструктур обусловлено несколькими конкурирующими взаимодействиями, в том числе обменными взаимодействиями *d*-электронов переходных металлов магнитных слоев, а также взаимодействия атомов магнитных слоев и немагнитных прослоек, которыми и обусловлена значительная вероятность возникновения

нелинейных свойств и эффектов сложной системы. Физические свойства наномультислойных систем, в которых толщины слоев составляют несколько нанометров, во многом определяются структурой и интерфейсными явлениями на границах слоев, что может приводить к нескольким метастабильным состояниям пограничных фаз, близким по энергии. Поэтому основное состояние системы может быть легко настроено на внешние воздействия, что обеспечивает переключения между различными состояниями.

Ранее в работе [9] были исследованы многослойные наноструктуры (МНС) $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{100}$ с толщиной металлических слоев 2.5 и 3.5 nm и толщинами прослоек из аморфного кремния от 0.7 до 3.5 nm. Было показано, что при таких сравнительно небольших толщинах в МНС наблюдается отрицательное магнетосопротивление, причем его величина достигает максимума при толщине слоя аморфного кремния ~ 1 nm. Этот факт не противоречил данным, полученным ранее в структурах $\text{Fe}/a\text{-Si}$, в которых при таких же толщинах наблюдался максимум антиферромагнитного взаимодействия [5]. В силу гранулированного характера металлической прослойки $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$, наблюдаемое отрицательное магнетосопротивление, проявляющееся при уменьшении толщины *a*-Si, может быть связано со спин-зависимыми эффектами при туннелировании

(или рассеянии) электронов между гранулами соседних металлических слоев. Более того, металлический характер проводимости в МНС подтверждается также данными измерений аномального эффекта Холла: магнетополовые зависимости холловского сопротивления R_H характеризуются увеличением в области насыщения с уменьшением T . Показано наличие планарного эффекта Холла в МНС вследствие изменения направления магнитного момента. Кроме того, природа отрицательного магнетосопротивления подтверждается его увеличением в магнитном поле на величину примерно 30% [9].

В наших последних работах [10,11] с помощью исследований методами XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) и XANES (X-ray absorption near edge structure) были получены полуколичественные оценки участия кислорода в межатомном взаимодействии МНС $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{Si}_2)_{32}$, свидетельствующие о большой вероятности образования в поверхностном слое МНС (толщиной 1–10 nm) сложных „наноперритов“ $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2(\text{CoO})$. И в этих слоях двух- и трехзарядные ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , двухзарядные ионы кобальта Co^{2+} и четырехзарядные ионы циркония Zr^{4+} участвуют в обменном взаимодействии металлических слоев МНС и обуславливают анизотропное магнетосопротивление, величина которого достаточна для регистрации планарного эффекта Холла.

Кроме того, данные по спектрам XANES позволяют получать информацию об участии каждого элемента в межатомном взаимодействии сложного объекта в пределах поверхностного анализируемого слоя толщиной до 10 nm. Полученные данные свидетельствовали о частичном перемешивании атомов металлического (Me) слоя и неметаллической прослойки, поскольку были одновременно зарегистрированы спектры атомов металлического слоя и прослойки. Это явление перемешивания способствует понижению порога перколяции и переходу к трехмерной проводимости, в результате чего температурная зависимость проводимости МНС оказывается сходной с аналогичной зависимостью для металлдиэлектрических нанокмозитов $(\text{FeCoZr})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, природу межатомного взаимодействия в которых мы исследовали не только методом XANES [12], но и с помощью метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) [13].

На основе полученных результатов исследования МНС было сделано предположение о том, что наблюдаемое в МНС отрицательное магнетосопротивление может быть 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 магнетосопротивление. Величина отрицательного магнетосопротивления является достаточной для формирования планарного эффекта Холла, природа которого напрямую связана с изменением магнитного момента металлических гранул МНС [9].

Основной целью настоящей работы является экспериментальное исследование межатомного взаимодействия и фазообразования на межфазных границах (интерфейсах) между металлическими слоями $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ и неметаллическими прослойками в многослойных наноструктурах (МНС) $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{Si}_2)_{32}$ с помощью ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) [14] и дифрактометрии.

Метод УМРЭС обладает не только уникальным свойством локальной чувствительности к химической связи исследуемого элемента, но и позволяет исследовать послойно без разрушения все более толстые поверхностные слои образца путем увеличения ускоряющего высокого напряжения на разборной рентгеновской трубке с исследуемым образцом на ее аноде.

Поскольку неметаллические прослойки исследуемых нами МНС состоят из кремния или диоксида кремния, то для выяснения их состояния в результате контакта с металлическими слоями в процессе напыления большого числа бислоев, мы сосредоточили внимание на плотности состояний валентной зоны кремния, очень чувствительной к межатомному взаимодействию, в том числе с переходными d -металлами, к которым относятся все атомы металлических слоев сплава $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$.

2. Методы получения МНС и методики их исследования

2.1. Получение многослойных наноструктур. Многослойные наноструктуры были получены путем ионно-лучевого напыления из двух мишеней на поверхность вращающейся ситалловой подложки [9]. Одной из мишеней была металлическая пластина сплава $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$, второй мишенью была пластина из кварца (SiO_2) или кремния. Распыление проводили в атмосфере аргона при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Толщины металлических слоев в разных МНС варьировались от 1.4 до 15 nm и неметаллических прослоек от 0.5 до 13 nm. В таблице представлен список исследуемых образцов МНС с

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	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$	1.6/0.5
A3	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$	2.0/2.0
A4	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$	2.0/3.0
A5	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$	2.0/4.0
O1	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$	10/0.5
O2	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$	12/3
O3	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$	14/8
O4	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$	15/13

указанием толщин металлических слоев и неметаллических прослоек. Символами А1–А5 обозначена серия образцов с прослойками из предполагаемого аморфного кремния, а символами О1–О4 обозначена серия образцов с прослойками из предполагаемого оксида кремния.

2.2. Рентгеновские эмиссионные полосы кремния Si L_{2,3}. Рентгеновские эмиссионные полосы Si L_{2,3} были получены на лабораторном рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500, который работает в диапазоне длин волн 0.5–500 nm. В зависимости от применяемого высокого напряжения (1–6 V) на аноде рентгеновской трубки с исследуемым образцом, толщина анализируемого слоя МНС изменялась в диапазоне от 10 до 120 nm, без его разрушения, захватывая достаточное количество бислоев и интерфейсов. Необходимым условием регистрации эмиссионных спектров в ультрамягкой области рентгеновского спектра является высокий вакуум не хуже 10⁻³ Pa, что достигается связкой из турбомолекулярного насоса NEXT-400, фирмы Edwards и магниторазрядного насоса НОРД-250.

Точность энергетического положения особых точек спектра 0.2 eV определяется точностью позиционирования дифракционной решетки и контролируется съемкой эталонного спектра монокристаллического кремния с хорошо известным положением главного максимума Si L_{2,3} эмиссионной полосы 92.0 eV, а также записью нескольких проходов этого эмиссионного спектра.

В дипольном приближении регистрируемые Si L_{2,3}-спектры кремния дают информацию о плотности занятых (*s* + *d*)-состояний в валентной зоне кремния и локализованных состояниях дефектов и оборванных связей в запрещенной зоне. При этом распределение интенсивности *I*(*E*) рентгеновской эмиссионной полосы кремния L_{2,3} имеет те же особенности, что и распределение плотности состояний в валентной зоне с точностью до матричного элемента вероятности перехода электронов из валентной зоны на внутренний уровень атома кремния 2*p*_{3/2,1/2}. Поэтому рентгеновские эмиссионные спектры очень чувствительны к локальному окружению атомов, длинам и углам химической связи.

Рентгеновская эмиссионная Si L_{2,3}-полоса кристаллического кремния *c*-Si (верхняя кривая на рис. 1) имеет два характерных максимума при энергиях 89.5 и 92.0 eV, соответствующих распределению плотности состояний в двух нижних валентных подзонах: *s*- (первая) и *s*, *p*- (вторая). Остальная менее интенсивная высокоэнергетическая часть полосы отражает вклад 4*s*-состояний в две верхние валентные *p*-подзоны (третья и четвертая) кристаллического кремния.

В Si L_{2,3}-спектре аморфного кремния *a*-Si:H происходит сглаживание тонкой структуры по сравнению со спектром кристаллического кремния (рис. 1) в результате возникающего беспорядка в длинах и углах связи, нарушениях координационного числа.

Образование химических связей кремния с кислородом приводит к постепенному перемещению главного максимума плотности состояний от полосы при 89.5 eV

(у субоксида SiO_{0.47} [15]) к полосе при 95 eV, расположенной в области энергий связующей O 2*p*-орбитали кислорода, у субоксида SiO_{1.3} [15] и особенно у диоксида кремния SiO₂. При этом часть плотности *s*-состояний кремния оказывается в энергетической области несвязующей O 2*s*-орбитали кислорода и проявляется в виде длинноволнового сателлита при 77–76 eV (рис. 1).

На том же рис. 1 представлены Si L_{2,3}-спектры кремния тонкопленочных образцов моносилицида CoSi, низшего силицида кобальта Co₂Si и дисилицида кобальта CoSi₂, полученных нами ранее в работе [16] в результате вакуумтермических отжига металлических слоев кобальта на монокристаллической пластине Si(100), которые демонстрируют полную перестройку плотности состояний кремния в результате взаимодействия с металлом.

Si L_{2,3}-спектры кремния силицидов железа в работе [17] демонстрируют аналогичную тонкую структуру,

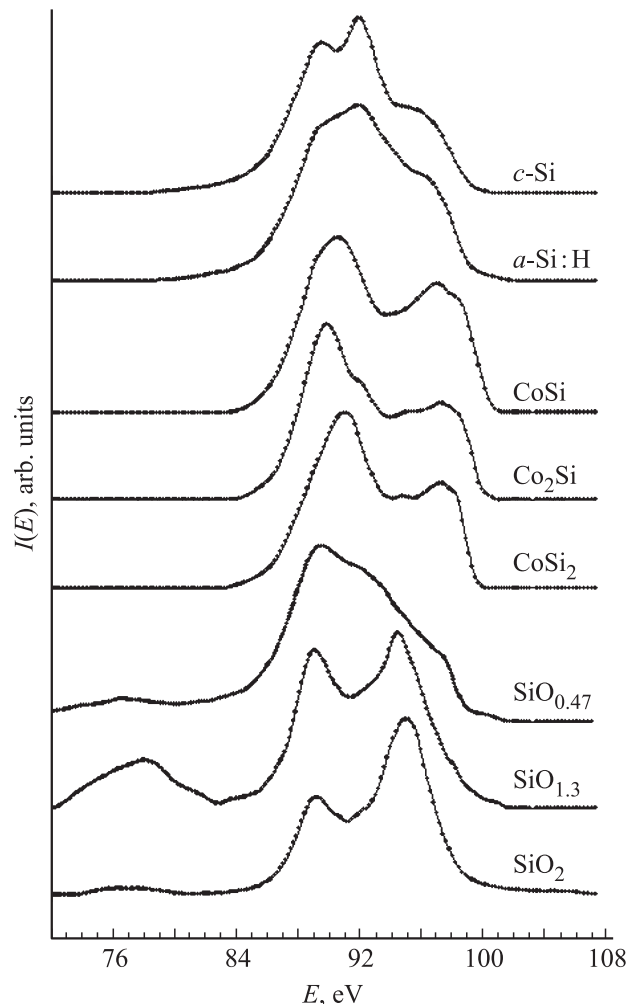


Рис. 1. Эталонные Si L_{2,3}-спектры кристаллического кремния *c*-Si; аморфного кремния *a*-Si:H; силицидов кобальта CoSi, Co₂Si и CoSi₂ [17]; нестехиометрических субоксидов кремния SiO_{0.47} и SiO_{1.3} [19]; и диоксида кремния SiO₂, используемые нами при моделировании экспериментальных Si L_{2,3}-спектров МНС.

присущую большинству переходных металлов, в том числе исследованным нами ранее тонкопленочным силицидам никеля [18].

Для низших силицидов d -металлов, к числу которых относятся Co_2Si , CoSi и Fe_3Si , характерными чертами являются наличие довольно узкого одиночного главного максимума при 90 eV, сопровождаемого высокоэнергетическим плато с двумя особенностями: первая при 94–95 eV и вторая при 99–100 eV перед уровнем Ферми. Как показывают теоретические расчеты локальных парциальных плотностей состояний и рентгеновских спектров силицидов d -металлов [18,19], именно две последние особенности отражают гибридизацию $\text{Si } 3s, p$ -состояний кремния с d -состояниями переходного металла и возникновение на кремнии локальной парциальной плотности d -состояний в результате образования химической связи.

2.3. Дифрактометрические исследования. Для исследования фазового состава интерфейса многослойных наноструктур методом рентгеновской дифракции были получены дифрактограммы образцов МНС, на дифрактометре ДРОН-4.07 с излучением $\text{Co } K\alpha$ $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$ в интервалах углов 2θ от 10 до 100° , а затем в интервале $2\theta = 51\text{--}55^\circ$.

3. Рентгеновские эмиссионные полосы кремния $\text{Si } L_{2,3}$ в многослойных наноструктурах

На рис. 2–7 представлены репрезентативные рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры кремния образцов МНС двух серий: серии А — с прослойками из предполагаемого аморфного кремния и серии О — с прослойками из предполагаемого оксида кремния, перечисленных в таблице. Все экспериментальные спектры, изображенные точками, получены при четырех различных ускоряющих напряжениях на рентгеновской трубке спектрометра $V = 1, 2, 3, 6 \text{ kV}$, которым соответствуют различные толщины анализируемых слоев 10, 20, 60, 120 nm соответственно. Сплошной линией на тех же рисунках приведены моделированные спектры, для получения которых использовались эталонные спектры, приведенные на рис. 1.

При проведении количественного анализа фазового состава исследуемых образцов по полученным рентгеновским эмиссионным спектрам кремния $\text{Si } L_{2,3}$ были использованы алгоритм и разработанная нами математическая методика анализа сложной формы рентгеновского эмиссионного спектра валентной полосы образца путем сравнения моделированного спектра из нескольких эталонных спектров кремния $\text{Si } L_{2,3}$ от известных фаз эталонных образцов с экспериментальным. На практике она была реализована с помощью разработанной компьютерной программы [20], и в течение последующих лет успешно используется нами при определении состава аморфных и нанокристаллических кремнийсодер-

жащих материалов, структур и композитов. Процентное содержание фаз аморфного кремния $a\text{-Si:H}$, нестехиометрических субоксидов $\text{SiO}_{0.47}$ и $\text{SiO}_{1.3}$, диоксида SiO_2 и силицидов кобальта Co_2Si , CoSi и CoSi_2 в каждом образце по результатам моделирования с помощью эталонных спектров, приведено к подписям к рис. 2–5 вместе с указанием толщины исследуемого слоя МНС.

3.1. $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры образцов серии А с прослойками из аморфного кремния. На рис. 2 приведены $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры образцов серии А с самыми тонкими (А1: 0.5 nm, $a\text{-Si}$) и самыми толстыми (А5: 4 nm,

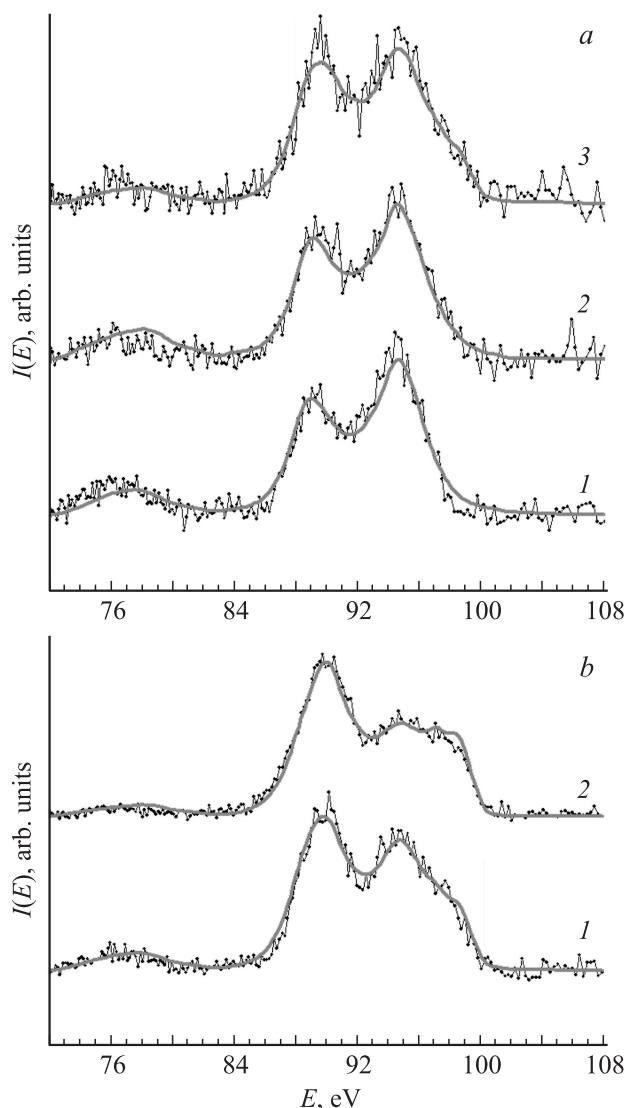


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры образцов А1 (а) и А5 (б) и результаты моделирования с учетом силицидных фаз (сплошная кривая). Образец А1 (а), спектр 1: $\text{SiO}_{1.3}$ — 34%, SiO_2 — 66%, (10 nm); спектр 2 $\text{SiO}_{1.2}$ — 65%, SiO_2 — 35%, (20 nm); спектр 3: CoSi — 34%, $\text{SiO}_{1.3}$ — 25%, SiO_2 — 41%, (60 nm). Образец А5 (б), спектр 1: CoSi — 49%, $\text{SiO}_{1.3}$ — 27%, SiO_2 — 24%, (10 nm); спектр 2: CoSi — 75%, $\text{SiO}_{1.3}$ — 25%, (20 nm). В скобках указана толщина анализируемого слоя.

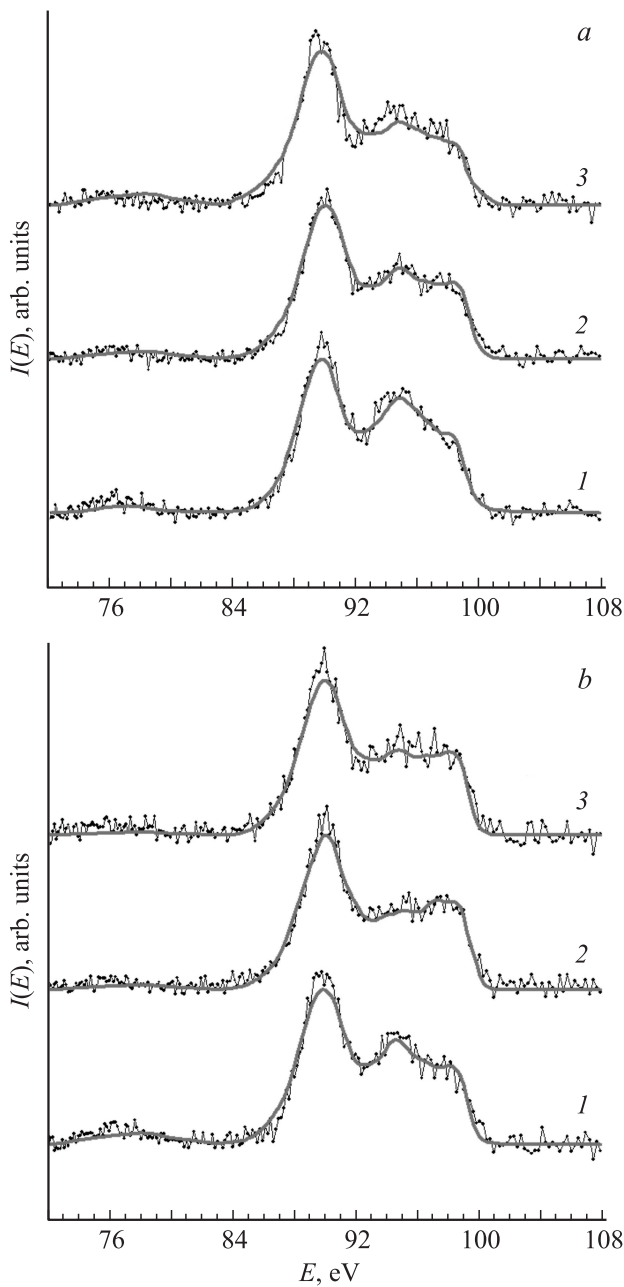


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры образцов A2 (a) и A3 (b) и результаты моделирования с учетом силицидных фаз (сплошная кривая). Образец A2 (a), спектр 1: SiO_2 — 35%, Co_2Si — 65%, (10 nm); спектр 2: $\text{SiO}_{1.3}$ — 17%, CoSi — 62%, Co_2Si — 21%, (20 nm); спектр 3: $\text{SiO}_{1.3}$ — 26%, Co_2Si — 74%, (60 nm). Образец A3 (b), спектр 1: CoSi — 75%, $\text{SiO}_{1.3}$ — 25%, (10 nm); спектр 2: $\text{SiO}_{1.3}$ — 15%, CoSi — 85%, (20 nm); спектр 3: CoSi — 65%, Co_2Si — 35%, (60 nm). В скобках указана толщина анализируемого слоя.

$a\text{-Si}$) прослойками из аморфного кремния. Сравнение приведенных на рис. 2 спектров со спектрами оксидов и силицидов кремния (рис. 1), как и результаты моделирования, показывают, что кремний в тонких прослойках образца A1 (1.4 nm/0.5 nm) оказывается окисленным до

субоксида и диоксида на глубине 20 nm, и лишь на глубине 60 nm от поверхности образца проявляется влияние фазы силицида кобальта CoSi в возникновении дополнительной тонкой структуры около 97 eV, отражающей взаимодействие s , p -электронов кремния прослойки с d -электронами переходного металла вблизи уровня Ферми. В то же время в образце с самыми толстыми прослойками этой серии A5 (2 nm/4 nm) уже по первому спектру Si $L_{2,3}$ от верхнего анализируемого слоя МНС толщиной 10 nm, содержащего 2 металлических слоя и, по крайней мере, одну кремниевую прослойку, силицидная фаза составляет половину состава прослойки (рис. 2, b), а в более толстых анализируемых слоях 20 nm начинает преобладать. И лишь в поверхностном анализируемом слое толщиной до 10 nm заметно проявляется оксидная фаза в виде максимума при 95 eV и длинноволнового/низкоэнергетического сателлита в области несвязующей $O\ 2s$ -орбитали кислорода при 76 eV.

Фактически те же самые результаты о преобладании низших силицидов переходных металлов в прослойках демонстрируют $\text{Si}L_{2,3}$ -спектры с главным максимумом около 90 eV и широким плато справа от него от образцов с толщинами прослоек, равными толщинам металлических слоев (образце A3) и даже почти в 3 раза меньшими (образце A2), представленные на рис. 3.

Таким образом, результаты неразрушающего послойного анализа МНС с кремниевыми прослойками методом УМРЭС показывают, при толщинах прослоек, существенно меньших по сравнению с толщинами металлических слоев, в составе прослоек доминируют оксидные фазы кремния вплоть до анализируемых толщин 60 nm. В образцах с толстыми прослойками, сопоставимыми и превосходящими толщины металлических слоев, оксидная фаза превалирует лишь в самых верхних анализируемых слоях ~ 10 nm. Далее, с увеличением толщины анализируемого слоя МНС в фазовом составе прослоек преобладают низшие силициды кобальта.

3.2. Si $L_{2,3}$ -спектры образцов серии O с прослойками из диоксида кремния. Следует заметить, что толщины металлических слоев в образцах этой серии значительно превышают толщины металлических слоев серии A, в то время как толщины прослоек из диоксида кремния в образцах этой серии имеют значительно меньшие относительные значения по сравнению с металлическими слоями, чем в предыдущей серии A. Именно по этой причине Si $L_{2,3}$ -спектры кремния этой серии регистрируются на фоне значительных шумов, несмотря на большое время накопления.

На рис. 4 приведены Si $L_{2,3}$ -спектры образца O1 (10 nm/0.5 nm) серии O с самыми тонкими прослойками из диоксида кремния. Сравнение спектров этого образца со спектрами образца серии A1 с самыми тонкими прослойками 0.5 nm, приведенными на рис. 3, показывает их некоторое сходство и отражает влияние низших силицидов кобальта в интерфейсных слоях (появление тонкой структуры около 97 eV), начиная с толщины

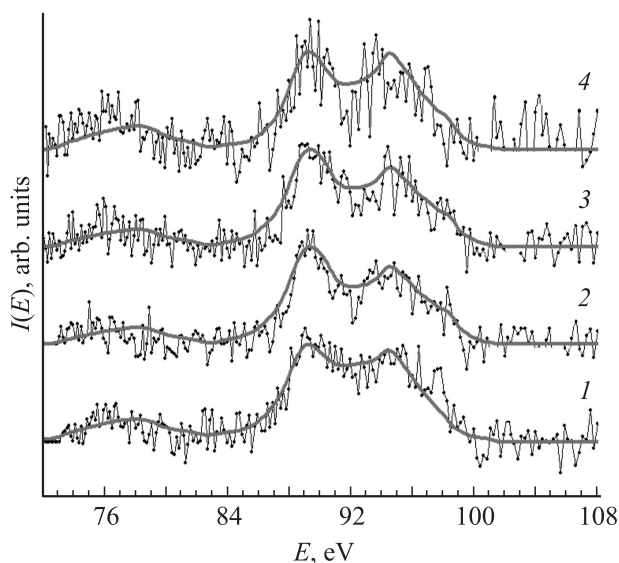


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры образца $O1$ серии O и результаты моделирования с учетом силицидных фаз (сплошная кривая). Спектр 1: $\text{SiO}_{0.47}$ — 35%, $\text{SiO}_{1.3}$ — 65%, (10 nm); спектр 2: Co_2Si — 41%, $\text{SiO}_{1.3}$ — 59%, (20 nm); спектр 3: $\text{SiO}_{1.3}$ — 61%, Co_2Si — 39%, (60 nm); спектр 4: Co_2Si — 20%, $\text{SiO}_{1.3}$ — 80%, (120 nm). В скобках указана толщина анализируемого слоя.

слоя 20 nm, но в значительно большей степени окисленных (до 80%) по сравнению с серией A (главный максимум спектра диоксида кремния около 95 eV). Таким образом, несмотря на сильную связь кремний–кислород, заметная часть атомов кремния самой тонкой диоксидной прослойки оказывается вовлеченной во взаимодействие с d -металлами с образованием низших силицидов (в первую очередь Co_2Si), о чем свидетельствует наличие тонкой структуры около 97 eV. Именно этот факт свидетельствует об образовании силицидов в очень тонких интерфейсах (переходных слоях) МНС серии O толщиной порядка 0.1 nm, существенно меньшей толщине прослоек в образце $O1$ (0.5 nm).

Однако, в отличие от образцов предыдущей серии, преобладающая часть диоксидной фазы оказывает свое влияние на Si $L_{2,3}$ -спектры в виде второго максимума около 95 eV и сателлита при 76 eV по всей глубине исследуемых слоев от 10 до 120 nm, демонстрируя относительную устойчивость связи кремний–кислород. Поэтому Si $L_{2,3}$ -спектр поверхностного слоя толщиной 10 nm образца $O1$ содержит лишь субоксидные фазы кремния $\text{SiO}_{1.3}$ и $\text{SiO}_{0.47}$ по результатам моделирования, и вклад силицидов кобальта начинает проявляться с увеличением числа бислоев МНС в более толстых исследуемых слоях этого образца, начиная с 20 nm.

С увеличением толщины оксидной прослойки в образцах $O3$ (14 nm/8 nm) и $O4$ (15 nm/13 nm) до величины, сравнимой с толщиной металлического слоя, вклад оксидных фаз $\text{SiO}_{1.3}$ и SiO_2 в образование Si $L_{2,3}$ -спектра становится преобладающим (рис. 5).

Таким образом, результаты неразрушающего послойного анализа МНС с оксидными прослойками методом УМРЭС показывают, что при толщинах прослоек, существенно меньших по сравнению с толщинами металлических слоев, в составе прослоек доминируют оксидные фазы кремния. Влияние низших силицидов кобальта на состав оксидных прослоек начинает проявляться в тонкой структуре Si $L_{2,3}$ -спектров с толщины анализируемого слоя 20 nm и далее до 120 nm. Моделирование спектров позволяет оценить толщину силицидных

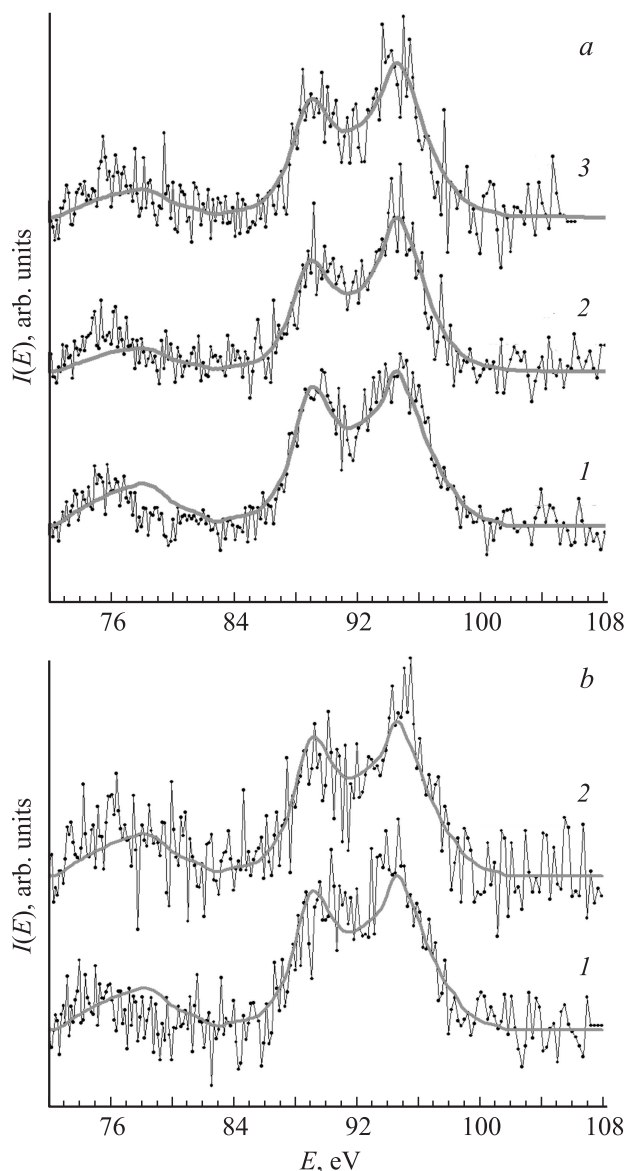


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры образцов $O3$ (a) и $O4$ (b) и результаты моделирования с учетом силицидных фаз (сплошная кривая). Образец $O3$ (a), спектр 1: $\text{SiO}_{1.3}$ — 100%, (10 nm); спектр 2: $\text{SiO}_{1.3}$ — 45%, SiO_2 — 55%, (20 nm); спектр 3: $\text{SiO}_{1.3}$ — 63%, SiO_2 — 37%, (60 nm). Образец $O4$ (b), спектр 1: $\text{SiO}_{1.3}$ — 100%, (10 nm); спектр 2: $\text{SiO}_{1.3}$ — 100%, (20 nm). В скобках указана толщина анализируемого слоя.

интерфейсов на границе металлический слой/оксидная прослойка как ~ 1 nm. В образцах с толстыми оксидными прослойками, сопоставимыми и превосходящими толщины металлических слоев, оксидные фазы обладают во всех анализируемых слоях.

4. Рентгенодифрактометрические (РД) исследования МНС

На рис. 6, слева представлены дифрактограммы образцов серии А, полученные на дифрактометре ДРОН-4.07 на излучении $\text{Co } K\alpha$ в интервале углов 2θ от 10 до 100° . Для выяснения вклада дифракционных линий подложки из ситалла, на которую наносились слои МНС, на подборках рис. 6 приведена дифрактограмма подложки, состав которой оказался близким к составу магний-алюминиевого силиката [21]. К сожалению, на обзорных дифрактограммах МНС почти все линии отражения принадлежат подложке, за исключением одной линии, обозначенной индексами (110) по аналогии с обозначением аналогичной линии в тонкопленочных образцах сплава $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ [22]. Поэтому на рис. 6, *b* мы приводим лишь участки дифрактограмм в интервале углов 2θ от 51° до 55° , содержащих именно эту дифракционную линию, которая отчетливее всего проявляется в образцах А5 и А3.

Внимательное рассмотрение этого участка дифрактограмм на рис. 6 показывает, что брэгговское отражение от МНС содержит три компонента, соответствующие межплоскостным расстояниям d , равным 2.06 \AA (51.5°); 2.02 \AA (52.5°) и 1.99 \AA (53.5°), которые в образцах с разными толщинами прослоек и бислоев проявляются с разной относительной интенсивностью.

В соответствии с международной базой данных, линия $d = 2.064 \text{ \AA}$ ($2\theta = 51.5^\circ$) является самой интенсивной у сплава $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ [23]. Однако следует принять во внимание тот факт, что самую интенсивную линию в этой области ($d = 2.05 \text{ \AA}$) имеет и низший силицид кобальта Co_2Si [24].

Линия $d = 2.02 \text{ \AA}$ (52.5°) является самой интенсивной у сплавов двух составов CoFe [25], $\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$ [26] и орторомбического силицида FeCoSi [27], имеющего еще две интенсивные линии $d = 1.99 \text{ \AA}$ и $d = 2.06 \text{ \AA}$, совпадающие с приведенными выше линиями сплавов и низшего силицида кобальта.

К счастью, линия $d = 1.99 \text{ \AA}$ (53.5°) является самой интенсивной только у силицидов переходных металлов: CoSi [28], $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Si}$ [29], Fe_3Si [30], Fe_2Si [31].

С учетом этих данных становится понятным, что в образце А1 с самыми тонкими прослойками 0.5 nm аморфного кремния линия от силицидных интерфейсов почти незаметна по сравнению со слабыми, но заметными линиями сплавов двух составов $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ и $\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$, образовавшихся в результате спинодального распада исходного сплава половинного состава металлических

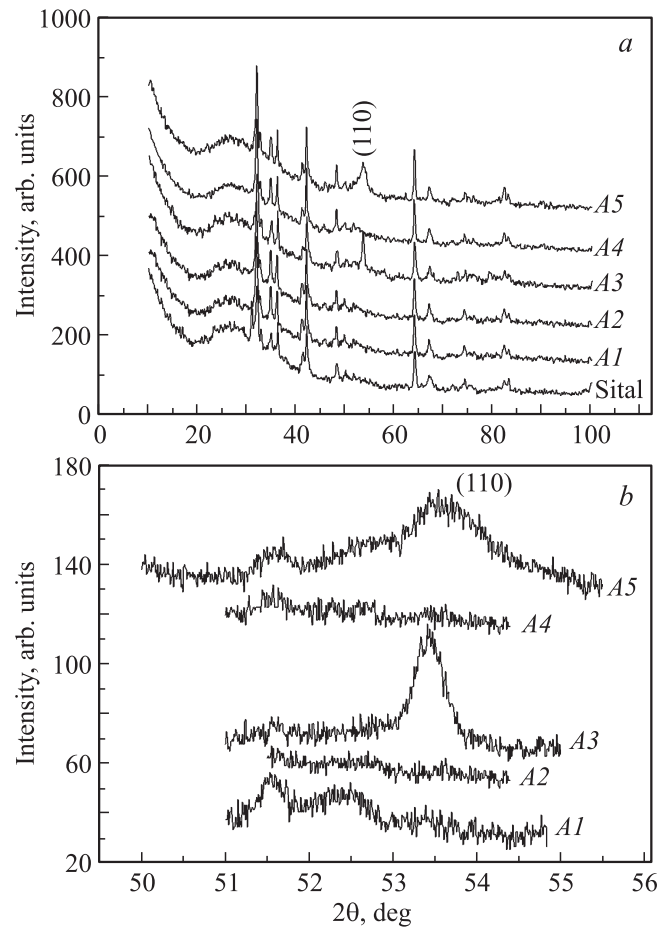


Рис. 6. Обзорные дифрактограммы образцов МНС серии А с прослойками из аморфного кремния и подложки ситалла (Sital) (*a*) и интервал углов $2\theta = 51\text{--}55^\circ$ с дифракционной линией (110) от МНС (*b*).

слоев МНС. Еще более невыразительная дифракция наблюдается в образцах А2 и А4. И совсем другое соотношение фаз происходит в образцах А3 и А5 с равными и в 2 раза превышающими толщинами кремниевых прослоек по отношению к металлическим слоям. В этих образцах преобладающими по интенсивности становятся линии $d = 1.99 \text{ \AA}$ от низших силицидов d -металлов, скорее всего, силицидов с составами, близкими к CoSi [28] и $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Si}$ [29]. Этот факт подтверждают данные УМРЭС о силицидном составе прослоек МНС серии А вместо предполагавшегося аморфного кремния.

Далее на рис. 7, *a* представлены обзорные дифрактограммы образцов серии О, полученные также на излучении $\text{Co } K\alpha$ в интервале углов 2θ от 10 до 100° . На рис. 7, *b* справа мы приводим лишь участки дифрактограмм в интервале углов 2θ от 51° до 55° , содержащих дифракционную линию (110) от МНС-образцов серии О, которая отсутствует на обзорной дифрактограмме подложки ситалла.

Как и следовало ожидать, дифрактометрические данные образцов серии О с прослойками из диоксида

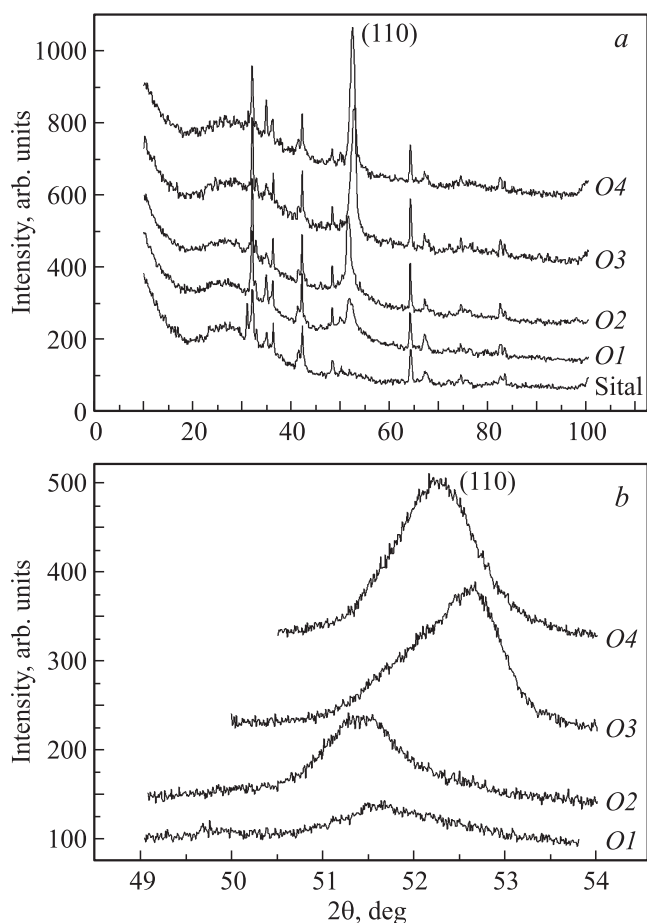


Рис. 7. Обзорные дифрактограммы образцов МНС серии *O* с прослойками из диоксида кремния и подложки ситалла (Sital) (*a*) и интервал углов $2\theta = 51-54^\circ$ с дифракционной линией (110) от МНС (*b*).

кремния существенно отличаются от предыдущих дифрактограмм серии *A*. Дифракционные линии образцов серии *O* являются широкими, иногда асимметричными, но однокомпонентными, и, что самое главное, они не содержат рефлексов при $2\theta = 53.5^\circ$, принадлежащих только силицидным фазам.

В образцах *O1* и *O2* линия $d = 2.06 \text{ \AA}$ ($2\theta = 51.5^\circ$) соответствует сплаву состава $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ [23]. Однако при этом следует принять во внимание, что самую интенсивную линию в этой области ($d = 2.05 \text{ \AA}$) имеет и низший силицид кобальта Co_2Si [24].

В образцах *O2* и *O3* максимумы линии $d = 2.02 \text{ \AA}$ (52.5°) соответствуют сплавам Co-Fe , близким к половинному составу [25], но имеют затяжки в области максимумов линий образцов *O1* и *O2*, содержащих силицидную фазу Co_2Si . Более убедительных данных о влиянии силицидных фаз на дифрактограммы образцов серии *O* с наиболее толстыми диоксидными прослойками нами не обнаружено.

Таким образом, сравнение дифрактометрических данных для образцов двух серий с различными прослой-

ками: из аморфного кремния (серия *A*) и из диоксида кремния (серия *O*) показывает, что аморфный кремний в результате твердофазных реакций с *d*-металлами на интерфейсах МНС образует силициды Co-Si и Co-Fe-Si . При этом составы твердых растворов металлических слоев могут содержать компоненты $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ и $\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$, образующиеся в результате распада твердых растворов половинного состава мишени $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$.

Влияние циркония в составе мишени проявляется в небольшом смещении и расширении линий твердых растворов образцов обеих серий. Именно поэтому мы были вынуждены оценивать межплоскостные состояния с точностью до второго знака.

Влияние силицидных фаз на фазовый состав интерфейсов в образцах серии *O* значительно меньше ввиду сильной связи кремний-кислород диоксидных прослоек. Поэтому обменное взаимодействие между металлическими слоями в образцах этой серии осуществляется через тонкие диэлектрические прослойки SiO_{2-x} , в незначительной степени экранируемые тончайшими силицидными интерфейсами, влияние которых мы обнаружили методом УМРЭС в образце *O1* с самыми тонкими прослойками.

5. Заключение

Трансформация тонкой структуры $\text{SiL}_{2,3}$ -спектров кремния МНС с изменением толщины неметаллической оксидной прослойки по отношению к толщине металлического слоя позволяет оценить порядок толщины силицидных интерфейсов в МНС с оксидными прослойками как $\sim 0.1 \text{ nm}$, т.е. значительно меньшую, чем толщина самой тонкой прослойки 0.5 nm . Поэтому в центральных слоях более толстых прослоек кремний сохраняет связи с кислородом, и электромагнитные свойства таких МНС с оксидными прослойками должны проявлять анизотропные свойства.

Сопоставляя полученные данные рентгеноспектральных УМРЭС и РД исследований с ранее полученными результатами моделирования дифракционных спектров малоуглового отражения с учетом образования фаз силицидов кобальта на интерфейсах [8], можно предложить следующие модели профилей фазового состава МНС с прослойками из диоксида кремния и аморфного кремния.

В МНС $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ с оксидными прослойками на интерфейсах металлический слой/оксидная прослойка образуются нижние силициды переходных металлов Co-Si и Co-Fe-Si . При этом центральные слои оксидных прослоек сохраняют связи кремний-кислород в составе оксидных и субоксидных фаз. В то же время в зависимости от толщины неметаллической прослойки, половинный состав твердого раствора металлических слоев может варьироваться в пределах от $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ до $\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$.

Другая ситуация наблюдается в МНС $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ с прослойками из аморфного кремния. В этом

случае практически весь кремний прослойка расходуется на образование немагнитных силицидных фаз. И когда толщина такой прослойки превосходит толщину металлического слоя, как в образцах А4 и А5, МНС становятся немагнитными [8]. При этом исходный половинный состав твердого раствора металлических слоев может распадаться на два состава $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ и $\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$.

Список литературы

- [1] В.О. Васильковский, Г.С. Патрин, Д.А. Великанов, А.В. Свалов, П.А. Савин, А.А. Ювченко, Н.Н. Щеголева. ФТТ **49**, 291 (2007).
- [2] Л.А. Чеботкевич, А.В. Огнев, Ю.П. Иванов, К. Lenz, А.И. Ильин, К.С. Ермаков. ФТТ **51**, 1761 (2009).
- [3] R.S. Iskhakov, S.V. Stolyar, V.Yu. Yakovchuk, M.V. Chizhik. Solid State Phenomena **168–169**, 69 (2011).
- [4] A.V. 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 **2**, 87 (1999).
- [6] И.В. Быков, Е.А. Ганьшина, А.Б. Грановский, В.С. Гуцин, А.А. Козлов, Т. Масумото, С. Онума. ФТТ **2**, 268 (2005).
- [7] A.M. Kadigrobov, M.V. Fistul, K.B. Efetov. Phys. Rev. B **73**, 235 (2006).
- [8] Ju. Chekrygina, A. Devizenko, Yu. Kalinin, E. Lebedeva, I. Shipkova, A. Sitnikov, N. Syr'ev, S. Vyzulin. Solid State Phenomena **190**, 605 (2012).
- [9] 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. Тутушев. ЖЭТФ **130**, 127 (2006).
- [10] Э.П. Домашевская, А.В. Чернышев, С.Ю. Турищев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, Д.Е. Марченко. ФТТ **55**, 1202 (2013).
- [11] Э.П. Домашевская, А.В. Чернышев, С.Ю. Турищев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, Д.Е. Марченко. ФТТ **56**, 2219 (2014).
- [12] Э.П. Домашевская, С.А. Сторожилов, 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**, 4, 479 (2008).
- [13] С.А. Сторожилов. Автореф. канд. дис. ВГУ, Воронеж (2008) 16 с.
- [14] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. Ультратонкая рентгеновская спектроскопия. Изд-во ЛГУ, Л. (1971) 132 с.
- [15] G. Wiech, F.H. Oeldhutter, A. Simunek. Phys. Rev. B **47**, 6981 (1993).
- [16] В.М. Кашкаров, Э.П. Домашевская, Ю.А. Юраков. Металлофизика **7**, 57 (1985).
- [17] J.J. Jia, T.A. Callcott, W.L. O' Brien, Q.Y. Dong. Phys. Rev. B **46**, 9446, (1992).
- [18] С.В. Власов, Э.П. Домашевская, А.Г. Нармонеv, Г.Г. Попов, О.В. Фарберович, Ю.А. Юраков. Металлофизика **9**, 3, 97 (1987).
- [19] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, V.M. Cherkashenko, Yu.M. Yarmoshenko, S.N. Shamin, A.V. Postnikov, St. Uhlenbrock, M. Neumann, Z.W. Lu, Barry M. Klein, Zhu-Pei Shi. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 5529 (1995).
- [20] Э.Ю. Мануковский. Автореф. канд. дис. ВГУ, Воронеж (2000) 16 с.
- [21] JCPDS — International Centre for Diffraction Data. 2001. N 76–2428.
- [22] Yu Fu, X. Cheng, Z. Yang. Phys. Status Solidi (A) **203**, 9639 (2006).
- [23] JCPDS—International Centre for Diffraction Data. 2001. N 51–0740.
- [24] JCPDS—International Centre for Diffraction Data. 2001. N 04–0848.
- [25] JCPDS—International Centre for Diffraction Data. 2001. N 49–1588.
- [26] JCPDS—International Centre for Diffraction Data. 2001. N 48–1817.
- [27] JCPDS—International Centre for Diffraction Data. 2012. N 01–078–3552.
- [28] JCPDS—International Centre for Diffraction Data. 2001. N 50–1337.
- [29] JCPDS—International Centre for Diffraction Data. 2012. N 01–074–5667.
- [30] JCPDS—International Centre for Diffraction Data. 2001. N 11–0616.
- [31] JCPDS—International Centre for Diffraction Data. 2001. N 26–1141.