

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



На правах рукописи

ПЕШКОВ ЯРОСЛАВ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И
ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ
НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ CoFeB И CoFeZr**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

*Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Ю.А. Юраков*

Воронеж 2024

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Устройства спиновой электроники и их потребности	12
1.1 Микроструктура и электрические транспортные свойства наноразмерных многослойных структур на основе ферромагнитных сплавов CoFeZr и CoFeB	12
1.2 Выводы по литературному обзору и формулировка цели и задач	31
Глава 2. Характеристика объектов исследования и обзор методов анализа .	34
2.1 Методика получения образцов и их технологические характеристики....	34
2.2 Метод рентгеновской дифракции.....	39
2.3 Рентгеновская рефлектометрия	42
2.4 Ультратонкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС, USXES).....	53
2.5 Исследование электротранспортных свойств	57
Глава 3. Результаты экспериментальных исследований многослойных наноструктур на основе CoFeZr	63
3.1 ML-I [(Co ₄₅ Fe ₄₅ Zr ₁₀)/a-Si:H] ₄₁	63
3.2 ML-II [(Co ₄₅ Fe ₄₅ Zr ₁₀) ₃₅ (Al ₂ O ₃) ₆₅ /a-Si:H] ₄₁	68
3.3 ML-III [(Co ₄₅ Fe ₄₅ Zr ₁₀) ₃₅ (Al ₂ O ₃) ₆₅ /a-Si] ₁₂₀	73
3.4 ML-IV [(Co ₄₅ Fe ₄₅ Zr ₁₀) ₃₅ (Al ₂ O ₃) ₆₅ /a-Si:H] ₁₀₀	81
3.5 Выводы по Главе 3	90
Глава 4. Результаты экспериментальных исследований многослойных наноструктур на основе CoFeB	93
4.1 Серия ML-V-VII [(Co ₄₀ Fe ₄₀ B ₂₀) ₃₄ (SiO ₂) ₆₆ /(ZnO)/C] _m	93
4.2 Серия ML-VIII-XI [(Co ₄₀ Fe ₄₀ B ₂₀) ₃₄ (SiO ₂) ₆₆ /(In ₂ O ₃)/C] _m	104
4.3 Выводы по главе 4.....	116
Заключение и выводы из работы	119
Благодарности.....	121
Список используемых сокращений и условных обозначений.....	122
Литература.....	123

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы:

С момента обнаружения высоких значений спиновой поляризации на уровне Ферми в аморфных ферромагнитных сплавах CoFeB и CoFeZr эти материалы стали активно применяться в устройствах спинтроники. Особое внимание привлекли аморфные сплавы с относительным атомным составом $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$. Это связано с тем, что их спиновая поляризация достигает 65% при комнатной температуре. При этом, в стандартных ферромагнетиках, таких как железо, кобальт, никель и другие, значение спиновой поляризации не превышает 50%. Этот факт делает аморфные ферромагнитные сплавы $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ перспективными материалами в качестве источника спин-поляризованного тока в устройствах с гигантским магнетосопротивлением, туннельным магнетосопротивлением, аномальным эффектом Холла, в датчиках магнитного поля и магниторезистивной оперативной памяти.

Стандартная схема устройств с высокими значениями магнетосопротивления представляет собой многослойную наноструктуру с чередующимися однородными слоями. Один слой представляет собой ферромагнитный материал, а второй слой – это либо проводящий немагнитный материал для устройств с гигантским магнетосопротивлением, либо полупроводниковый или диэлектрический материал для устройств с туннельным магнетосопротивлением. За открытие эффекта гигантского магнетосопротивления физикам Альберту Ферту и Петеру Грюнбергу в 2007 году была присуждена Нобелевская премия. Тем не менее, достижение высоких значений магнетосопротивления в приборах с такой архитектурой требует дорогостоящего оборудования и особых условий изготовления и подготовки материалов. Для решения данных проблем была предложена иная концепция геометрии магниторезистивных устройств. Она основана на создании структур, состоящих из не контактирующих магнитных кластеров.

Ферромагнитная наночастица окружена непроводящим материалом - диэлектрической матрицей. Образование туннельного магнетосопротивления в такой наноструктуре основано на суперпозиции относительно слабых эффектов в переходах ферромагнетик – диэлектрик в большом ансамбле наночастиц.

Однако обнаруженные значения магнетосопротивления в нанокompозитных системах различного состава и относительного содержания металлической и диэлектрической фаз оказались слишком малы для использования в микроэлектронной промышленности. В связи с этим, следующим шагом развития данной архитектуры устройств было создание многослойных наноструктур, состоящих из чередующихся нанокompозитных и немагнитных/непроводящих слоёв. Важным доводом в пользу изучения наноструктур такого типа стала их высокая технологичность: образование кластеров происходит естественным образом при осаждении частиц мишеней на подложку, где металлическая и диэлектрическая/полупроводниковая компоненты образуют слоистую структуру. Основными факторами, влияющими на магнитные и транспортные свойства таких устройств, являются выбор материала спин-поляризованного тока и диэлектрической матрицы, относительные толщины слоёв, межфазовые взаимодействия на интерфейсах слоёв. Решению данной проблемы и посвящена данная диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Тема данной работы соответствует «Перечню приоритетных направлений фундаментальных исследований», утвержденных Президиумом РАН (раздел 1.1 – «Физика конденсированных сред и материалы нового поколения»).

Объекты и методы исследований

Пять типов многослойных наноструктур (ML), полученных ионно-лучевым распылением в атмосфере аргона: $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$,

$[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$, где индекс m это число периодов сверхструктуры металлсодержащий композитный слой + непроводящая прослойка. В качестве ферромагнитного слоя использовался композит металл-диэлектрик, состав которого находится до порога перколяции. Порогом перколяции называют состав наноструктуры, при котором её механизм проводимости из-за образования проводящих гранул меняется с туннельного / прыжкового на металлический. Кроме того, в качестве магнитного компонента используется аморфный ферромагнитный сплав $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ или $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$, а в качестве диэлектрической матрицы – оксид алюминия Al_2O_3 или оксид кремния SiO_2 . В качестве непроводящей прослойки были использованы слои аморфного кремния с водородом ($a\text{-Si:H}$) и без ($a\text{-Si}$), системы бислоёв из широкозонного полупроводника и углерода ZnO/C и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$. Данные образцы были получены на установке ионно-лучевого распыления, сконструированной на кафедре ФТТ ВГТУ профессором А.В. Ситниковым. В вакуумной камере этой установки происходит попеременное распыление различных мишеней с последующим осаждением на поверхность подложки.

Морфология, электронная структура данных образцов исследовалась методами рентгеновской дифракции, рентгеновской рефлектометрии, ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопией, инфракрасной спектроскопии. Магнетотранспортные свойства изучались модифицированным четырехзондовым методом Ван-дер-Пау.

Цель и задачи работы

Целью диссертационной работы является выявление закономерностей влияния фазового состава, межфазных взаимодействий на интерфейсах, основных параметров многослойных наноструктур (толщины и плотности отдельного нанослоя в периоде сверхрешётки) на электротранспортные и магниторезистивные свойства в следующих системах: $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$,

$[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$. Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Определение кристаллического состояния и структуры многослойных наноструктур $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$, $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$, полученных ионно-лучевым распылением;
2. Определение толщин, плотности и шероховатости нанослоёв, полученных многослойных наноструктур методами рентгеновской рефлектометрии;
3. Исследование межфазных взаимодействий на интерфейсах магнитный слой/немагнитная прослойка методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии и инфракрасной спектроскопии;
4. Установление влияния основных параметров и морфологии многослойных наноструктур на электротранспортные и магнитные свойства.

Новизна, научная и практическая значимость

1. Впервые получены экспериментальные данные о кристаллической структуре, периодичности и толщинах нанослоев ML на основе ферромагнитных сплавов CoFeZr и CoFeB и полупроводниковых прослоек $a\text{-Si}$, $a\text{-Si:H}$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$, ZnO/C , полученных ионно-лучевым распылением.
2. Впервые получены экспериментальные данные об электротранспортных свойствах ML на основе сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ с различными толщинами полупроводниковых нанослоёв $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ и ZnO/C .
3. Исследованы магниторезистивные свойства многослойных наноструктур $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$.

4. Впервые определены плотности и шероховатости нанослоёв и установлено их влияние на электромагнитные свойства ML $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$.
5. Впервые обнаружены межфазные взаимодействия на интерфейсах магнитный нанослой/немагнитная прослойка в ML $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_m$ и $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$.
6. В поверхностных слоях исследуемых ML, содержащих $a\text{-Si}$ и $a\text{-Si:H}$, впервые наблюдалось формирование периодических структур как с увеличенными, так и уменьшенными по сравнению со средними значениями периодами сверхрешётки.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в дальнейшем развитии теоретических основ и углублении фундаментальных знаний об особенностях межатомных взаимодействий на интерфейсах композитный магнитный нанослой / немагнитная прослойка в многослойных наноструктурах, содержащих магнитные сплавы CoFeZr и CoFeB и немагнитные прослойки $a\text{-Si}$, $a\text{-Si:H}$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$, ZnO/C . Данное исследование позволило установить основные закономерности влияния морфологии, периодичности и плотности нанослоев на электротранспортные и магнитные свойства ML.

Практическая значимость

Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования технологии промышленного изготовления устройств спинтроники на базе многослойных наноструктур, содержащих ферромагнитные частицы CoFeZr и CoFeB . Установленные основные закономерности поведения и взаимосвязь между межатомными взаимодействиями на интерфейсах, морфологией, периодичностью микроструктуры, плотностью нанослоев и электротранспортными и магнитными свойствами позволят управлять необходимыми электромагнитными свойствами функциональных наноматериалов следующего поколения.

Научные положения, выносимые на защиту

- Межфазные взаимодействия на интерфейсах слоёв многослойных наноструктур, состоящих из нанокompозитных ферромагнитных слоёв $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ с полупроводниковыми прослойками из аморфного кремния и гидрогенизированного аморфного кремния, сопровождаются образованием силицидов железа и кобальта.
- Спин-зависимое туннелирование между кластерами CoFeB из соседних слоёв многослойной наноструктуры $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3/\text{C})/\text{C}]_m$, приводящее к возникновению эффекта туннельного магнетосопротивления, зависит от толщины аморфной полупроводниковой прослойки.
- Формирование низших силицидов железа Fe_3Si и кобальта Co_2Si на интерфейсах слоёв аморфных многослойных наноструктур $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_m$, и $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$ приводит к снижению величины магнетосопротивления.
- Гидрогенизация аморфного кремния в процессе ионно-лучевого распыления приводит к изменению механизма твердофазных реакций на интерфейсах слоёв с формированием моносилицида кобальта CoSi вместо моносилицида железа FeSi.

Достоверность результатов работы основана на применении современных апробированных методов исследования с использованием высокочувствительной регистрирующей аппаратуры, в том числе с использованием уникальной научной установки «Рентгеновский спектрометр монохроматор РСМ-500», многократной воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований, в том числе полученных на установках в различных научных центрах, и использовании современного программного обеспечения для обработки и моделирования экспериментальных данных.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: The 17th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (Montpellier, France, 2017), XVI Российская научная студенческая конференция по физике твердого тела «ФТТ-2018» (Томск, 2018), XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2018» (Москва, 2018), VIII Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 100-летию Воронежского государственного университета, Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах «ФАГРАН-2018» (Воронеж, 2018), 8th International Conference on Nanotechnology & Materials Science (Amsterdam, Netherlands, 2019), XXIII Всероссийская конференция с международным участием «РЭСХС» (Воронеж, 2019), VII Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2020» (Москва, 2020), XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2020» (Москва, 2020), The 4th International Baltic Conference on Magnetism «IVCM-2021» (Светлогорск, 2021), IX Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 100-летию со дня рождения Я.А. Угая, Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах «ФАГРАН-2021» (Воронеж, 2021), Всероссийская школа-конференция молодых ученых «КоМУ-2021» (Ижевск, 2021), XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2021» (Москва, 2021), IX Международная конференция, посвящённая 90-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН Бурханова Г.С., с элементами научной школы для молодёжи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2022).

Личный вклад автора

Определение направления исследования и постановка задач выполнены научным руководителем д.ф.-м.н., старшим научным сотрудником Ю.А. Юраковым. Образцы многослойных наноструктур различного состава были получены на оригинальной установке ионно-лучевого распыления в ВГТУ под руководством профессора А.В. Ситникова. Дифрактометрические данные получены к.ф.-м.н. С.А. Ивковым на кафедральном дифрактометре ДРОН 4-07. Анализ и обработка данных проведена автором. Рентгеновская рефлектометрия проводилась доцентом С.В. Канникиным, с последующим моделированием экспериментальных данных лично автором. Ультратонкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия проводилась к.ф.-м.н. К.А. Барковым. Моделирование тонкой структуры спектров проведено автором. Данные по ИК-спектроскопии получены совместно с доцентом А.Н. Лукиным в ЦКП НО ВГУ. Напыление токопроводящих контактов было выполнено автором совместно с д.ф.-м.н. С.В. Рябцевым. Транспортные и магниторезистивные характеристики исследованы автором совместно с д.ф.-м.н. П.В. Серединым на кафедральном оборудовании. Импедансная спектроскопия проведена автором совместно с д.ф.-м.н. А.С. Леньшиным на кафедре физики твердого тела и наноструктур ВГУ. Обсуждение результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., старшим научным сотрудником Ю.А. Юраковым. Формулировка выводов по итогам проделанной работы, а также представление результатов на международных и всероссийских научных конференциях осуществлялись лично автором.

Настоящая работа выполнена на кафедре физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета и лаборатории нитрид-галлиевой и кремниевой электроники на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» при финансовой поддержке гранта РНФ в рамках научного проекта № 19-72-10007, а также гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № ФЗГУ-2020-0036.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 работы в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ:

Domashevskaya, E.P., Peshkov, Y.A., Terekhov, V.A., Yurakov, Yu.A., & Barkov, K.A. (2018). Phase composition of the buried silicon interlayers in the amorphous multilayer nanostructures [(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)/a-Si:H]₄₁ and [(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)₃₅(Al₂O₃)₆₅/a-Si:H]₄₁. Surface and Interface Analysis, 50(12-13), 1265-1270

Yurakov, Yu.A., Peshkov, Y.A., Domashevskaya, E.P., Terekhov, V.A., Barkov, K.A., Lukin, A.N., & Sitnikov, A.V. (2019). A study of multilayer nanostructures [(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)₃₅(Al₂O₃)₆₅/a-Si:H]₁₀₀ and [(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)₃₅(Al₂O₃)₆₅/a-Si]₁₂₀ by means of XRD, XRR, IR spectroscopy, and USXES. The European Physical Journal Applied Physics, 87(2), 21301

Yurakov, Yu.A., Peshkov, Y.A., Ivkov, S.A., Kannykin, S.V., Sitnikov, A.V., & Domashevskaya, E.P. (2021). The state of individual layers and interfaces in multilayer nanostructures [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/ZnO/C]₄₆. Surface and Interface Analysis, 53(2), 244-249

Peshkov, Y.A., Ivkov, S.A., Lenshin, A.S., Sitnikov, A.V., & Yurakov, Yu.A. (2023). Microstructure and electrical transport properties of nanoscale [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/(In₂O₃)/C]₄₆ multilayers. The European Physical Journal Applied Physics, 98, 6,

и 13 тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объём диссертации составляет 129 страниц, включая 53 рисунка, 19 таблиц, список литературы, который содержит 85 наименований, включая публикации по теме диссертации.

Глава 1. Устройства спиновой электроники и их потребности.

В настоящей главе приводятся литературные данные об устройствах спиновой электроники, потребностях и трудностях на пути к их созданию. Детально рассматриваются магнитные многослойные наноструктуры на основе аморфных сплавов CoFeZr и CoFeB. Такие сплавы хорошо экспериментально зарекомендовали себя в качестве электрода спин-поляризованного тока в приборах, обладающих гигантским или туннельным магнетосопротивлением. В конце главы сформулирована цель и задачи диссертационного исследования.

1.1. Микроструктура и электрические транспортные свойства наноразмерных многослойных структур на основе ферромагнитных сплавов CoFeZr и CoFeB

Материалы, обладающие гигантским или туннельным магнетосопротивлением, спин-зависимым электронным туннелированием и аномальным эффектом Холла, привлекают значительный интерес в последние десятилетия из-за их промышленного применения в устройствах микро- и нанoeлектроники. Этот факт привел к развитию спинтроники и изучению нанокompозитных систем, содержащих магнитные и немагнитные или диэлектрические соединения [1–4]. Подобные объекты, с наноразмерными структурными составляющими, демонстрируют уникальные свойства и поведение, недоступные в объёмных материалах [5–7]. Это связано с тем, что структурные компоненты, меньшие характерных длин, связанных с конкретными явлениями, часто показывают новую химию и физику, что и приводит к размерным эффектам [8]. Подобным эффектом является гигантское магнетосопротивление (GMR), открытие которого А. Фертом и П. Грюнбергом в спиновых вентилях ознаменовало новую эру в хранении данных, датчиках и обработке информации [9]. Спиновый вентиль

представляет собой многослойную наноструктуру (ML), изготовленную из двух ферромагнитных материалов, разделенных немагнитным металлическим слоем, называемым барьером. При условии если толщина такого барьера меньше длины спиновой диффузии, а ток течет в перпендикулярном направлении, относительная ориентация намагничивания двух соседних ферромагнитных слоев приводит устройство в два возможных состояния: состояние с низким сопротивлением (R_p), когда направления намагниченности параллельны, и состояние с высоким сопротивлением (R_{ap}), когда они антипараллельны. Другое многообещающее явление обнаружено при магнитном туннельном переходе (TMR), впервые наблюдаемом М. Жюльером [10]. На этот раз барьер является диэлектриком, и ток течет от одного ферромагнитного электрода к другому посредством спин-зависимого туннельного перехода через барьер [11]. Это позволило снизить энергопотребление устройства, а также увеличить коэффициент магнетосопротивления

$$MR = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p}. \quad (1)$$

Устройства, состоящие из ферромагнитных слоёв и немагнитных или полупроводниковых прослоек, критически зависят от своей архитектуры. Также, магнитные и транспортные свойства ML во многом определяются их микроструктурой и межфазными взаимодействиями между слоями. Поэтому подбор материала в качестве источника спин-поляризованного тока, выбор непроводящей прослойки, относительные толщины слоёв и взаимодействия на интерфейсах является актуальной научной проблемой. Особое внимание привлекает интерпретация полученных результатов в подобных многослойных наноструктурах, так как она затруднена из-за критичности к качеству поверхности подложки и дефектам при получении образцов. Микродефекты могут приводить к контакту между металлическими слоями,

а процессы диффузии на интерфейсах слоёв к образованию соединений металл-полупроводник [12].

Наряду со стандартной архитектурой GMR-устройств в виде чередующихся слоёв ферромагнитного и немагнитного материалов, одним из видов архитектуры магниторезистивных устройств является многослойная структура с нанокompозитными ферромагнитными слоями металл – диэлектрик, состав которых не превышает порог перколяции. Стоит отметить, что ML, обладающие подобной архитектурой, то есть наноразмерной гранулированной структурой и полупроводниковой или диэлектрической фазой, являются перспективными объектами для исследования магниторефрактивного эффекта и аномального эффекта Керра [12,13].

В рамках модели Жульера [10,14], количественно описывающей спин-зависимое туннелирование поляризованных электронов, значение TMR связано со спиновой поляризацией электродов P по соотношению:

$$TMR = 2P_1P_2/(1-P_1P_2), \quad (2)$$

где $P_{1(2)}$ - эффективная спиновая поляризация ферромагнитного электрода 1(2), соответственно. При этом, спиновая поляризация определяется как

$$P = N_{up}-N_{down}/ N_{up}+N_{down}, \quad (3)$$

где $N_{up(down)}$ - это электронная плотность состояний для спинов "вверх (вниз)" на уровне Ферми. Поэтому эффективная генерация спин-поляризованного тока является актуальной задачей для проектирования приборов спинтроники. Одним из наиболее распространенных методов генерации спин-поляризованного тока является инжекция спина из ферромагнитного материала, например, обычных ферромагнитных металлов (Fe, Co, Ni и Gd),

полуметаллических ферромагнетиков (HMF) и разбавленных магнитных полупроводников (DMS). Обычные ферромагнетики обычно обладают спиновой поляризацией $< 50\%$ и, следовательно, не могут вводить электроны с большой степенью спиновой поляризации в немагнитный материал. Инжектированную спиновую поляризацию можно было бы увеличить, используя HMF или DMS, которые теоретически имеют 100% спиновую поляризацию, однако в настоящее время это не достигнуто при комнатной температуре (RT).

С момента открытия высоких значений спиновой поляризации на уровне Ферми в ферромагнитном аморфном $\text{Co}_x\text{Fe}_{80-x}\text{B}_{20}$ активно разрабатываются устройства туннельного магнетосопротивления (TMR) на основе этих сплавов [15–18]. Особое внимание было уделено соединению $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$. В отличие от обычных ферромагнетиков (Co, Fe, Ni и Gd) со значениями спиновой поляризации менее 50% , этот сплав имеет спиновую поляризацию около 65% [19]. Однако технология изготовления многослойных устройств CoFeB с высокими значениями TMR требует оборудования для высоковакуумного напыления. Это связано с тем фактом, что генерация спин-поляризованных токов сильно зависит от качества границы раздела между ферромагнитным и диэлектрическим слоями [20–22].

С целью удешевления и упрощения технологии изготовления магниторезистивных устройств, в качестве альтернативы многослойным наноструктурам были предложены нанокompозитные материалы на основе ферромагнитного сплава CoFeB. Происхождение TMR в таких нанокompозитах основано на сочетании относительно слабых эффектов в ферромагнитно-диэлектрических переходах в больших ансамблях наночастиц. Например, значения TMR около $2,5\%$ были достигнуты с использованием аморфного ферромагнитного сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и диэлектрической матрицы SiO_2 [23,24]. Стоит отметить, что аморфное состояние этого сплава существенно влияет на магнитные свойства

материала, поскольку он обладает меньшей энергией анизотропии по сравнению с кристаллическими материалами [25,26].

Наибольшее внимание в ML вызывает неметаллический механизм переноса заряда. Общая модель механизма переноса электронов в гранулированных наноструктурах с металлическими ферромагнитными кластерами и неметаллической матрицей, находящихся до порога перколяции, была разработана Шенгом и Абелесом [27–29]. Их модель основана на процессе транспорта носителей заряда за счёт туннелирования электронов из одного проводящего кластера в другой, через диэлектрический барьер. Значение туннельной проводимости экспоненциально зависит от параметров диэлектрического барьера [12]:

$$\sigma \propto \exp(-2(2\pi / \hbar)(2m\phi)^{1/2} s) \quad (4)$$

где $\hbar = h/2\pi$, h - постоянная Планка, m – масса электрона; ϕ и s - высота и ширина барьера соответственно (определяются наименьшим расстоянием между проводящими ферромагнитными кластерами). Можно заметить, что в выражении не учитывается довольно значительное и экспериментально подтвержденное влияние на проводимость температуры: учёт температуры вводится через изменение заряда кластеров, возникающего при туннельном переносе заряда [30]. Учитывая, что механизмом электропереноса в данном случае будет туннельный переход, туннелировать смогут лишь те электроны, которые термоактивированны выше кулоновского барьера. Известно [28], что для преодоления потенциального барьера (E_C) термоактивированные электроны должны обладать определенным запасом энергии, и их количество пропорционально больцмановскому фактору [12]:

$$N \sim \exp(-E_C / kT), \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура.

Энергия преодоления через барьер для кластера принимается равной

$$E_C = \frac{e^2}{\varepsilon} \frac{s}{D^2(1/2 + s/D)}, \quad (6)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость диэлектрической матрицы, D – диаметр кластера. Следует учесть, что в данной модели форма гранул принималась сферической, а, следовательно, минимальное расстояние между ними пропорционально диаметру гранул.

Многослойные наноструктуры, которые содержат в качестве источника спин-поляризованного тока аморфный ферромагнитный сплав нескольких $3d$ элементов, также характеризуются уникальным набором электротранспортных и магнитных свойств. Данные свойства можно разделить на два блока: на наноразмерные и макроскопические. Наноразмерные квантовые свойства относятся к каждому металлическому кластеру отдельно, а макро-свойства определяются всей многослойной наноструктурой в целом. Наночастица, состоящая из ферромагнитного сплава, с точки зрения микроскопических свойств, должна быть ферромагнитной ниже температуры Кюри и парамагнитной выше температуры Кюри. Теоретически было выявлено, что размерный фактор – это единственное ограничение для возникновения ферромагнитного упорядочения в нанокластере [12]. Объёмный ферромагнитный материал, без влияния внешних магнитных полей, всегда самопроизвольно делится на домены [31]. Это продиктовано энергетическими соображениями о том, что всякая система стремится занять положение, характеризующееся минимальной энергией. В отличие от объёмных материалов, даже в отсутствии внешнего магнитного поля, ферромагнитные нанокластеры в нанокompозите становятся однодоменными [32]. Объем одного нанокластера занимает один домен [33]. Для металлов критические размеры перехода для однодоменного состояния составляют около 10 - 100 нм.

В качестве примера влияния размеров кластеров и толщины полупроводникового барьера можно рассмотреть наноструктуру, состоящую из нанокompозитного ферромагнитного слоя $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ и полупроводниковой прослойки из аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si:H}$. В работе [12] была исследована зависимость удельного электрического сопротивления многослойной наноструктуры $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{30}$ от толщины кремниевой прослойки (рис. 1.1).

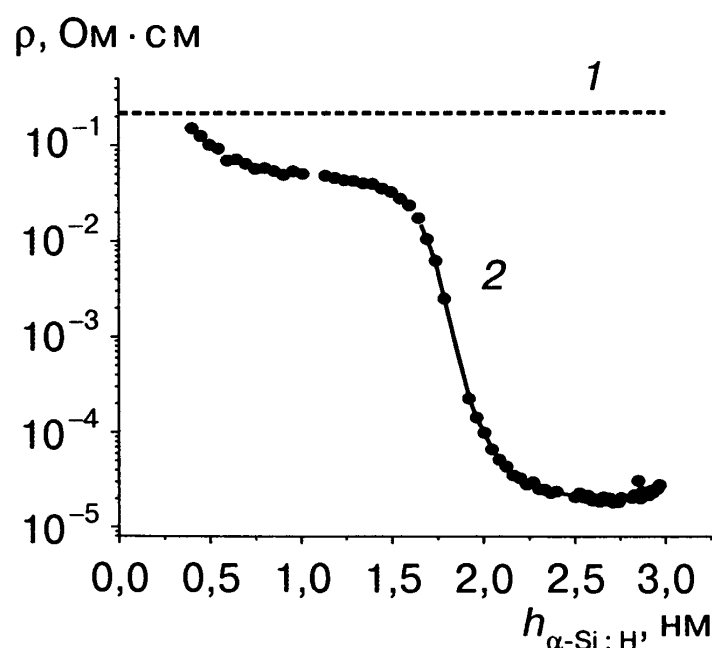


Рис. 1.1. Функция удельного электрического сопротивления ML $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{30}$ от толщины полупроводникового слоя (кривая 2). Прямая линия (1) - удельное электрическое сопротивление тонкой плёнки нанокompозита $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ [12].

Анализ полученных данных показывает, что величина удельного электрического сопротивления ML серьёзно зависит от значения толщины кремниевоего слоя. При значениях толщины полупроводниковой немагнитной кремниевой прослойки от 1,5 до 2 нм наблюдается существенное снижение значения сопротивления на три порядка. С дальнейшим возрастанием

величины кремниевой прослойки, удельное электрическое сопротивление ML не претерпевает серьёзных изменений. Такое явление может быть объяснено морфологическими особенностями роста кремниевой прослойки $a\text{-Si:H}$ на ферромагнитном аморфном доперколяционном металлосодержащем слое $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ [12]. Было выдвинуто предположение о том, что образующееся состояние немагнитной прослойки $a\text{-Si:H}$ не оказывает серьёзного влияния на величину удельного электрического сопротивления многослойной наноструктуры при низких толщинах прослойки. Тем не менее, при толщинах, когда кремниевая прослойка становится сплошной на расстояниях больших, чем межкластерное расстояние, полупроводниковая прослойка значительно влияет на удельное электрическое сопротивление.

Также был проведен комплексный анализ статистических и динамических магнитных характеристик ML $\text{CoFeZr}/a\text{-Si}$. Было выявлено, что намагниченность ML не отличается от намагниченности объёмного композита, при толщине магнитных слоёв более 5 нм. При снижении толщины до 2-3 нм показано уменьшение намагниченности слоёв, связанное с образованием перемешанных слоёв, содержащих немагнитные силициды. Также, в ML наблюдается слабое антиферромагнитное взаимодействие соседних слоёв при толщине немагнитных прослоек меньше 1 нм.

Для подтверждения предположений об особенностях роста прослойки были исследованы температурные зависимости удельного электрического сопротивления ML. Толщины кремниевого слоя были выбраны в интервале от 0.45 до 1.2 нм. Результаты экспериментальных исследований зависимостей $R(T)$ представлены на рис. 1.2.

Исследование полученных температурных зависимостей электрического сопротивления показало, что все экспериментальные точки хорошо спрямляются в координатах $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/4}$ в интервале температур от 77 до 293 K (рис. 1.3).

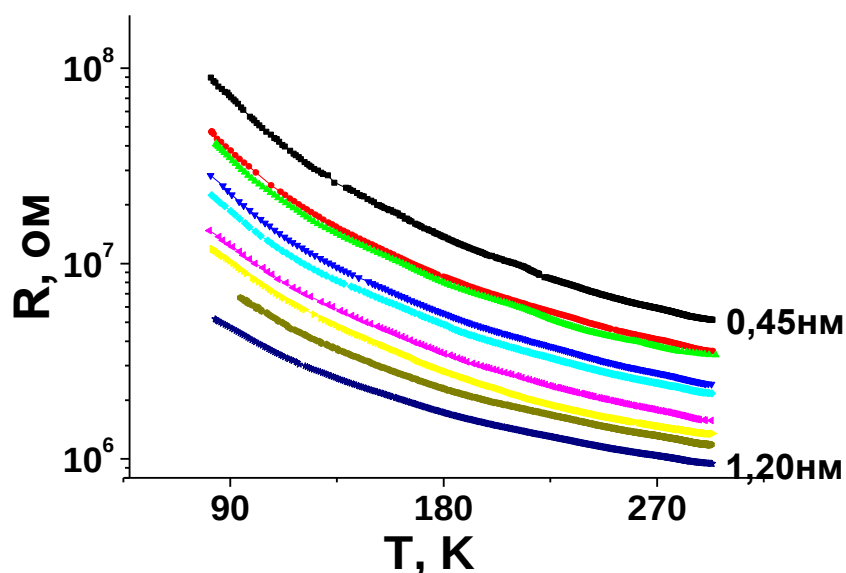


Рис. 1.2. Температурные зависимости электрического сопротивления ML $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\alpha\text{-Si:H}]_{30}$ с различными толщинами полупроводниковой кремниевой прослойки [12].

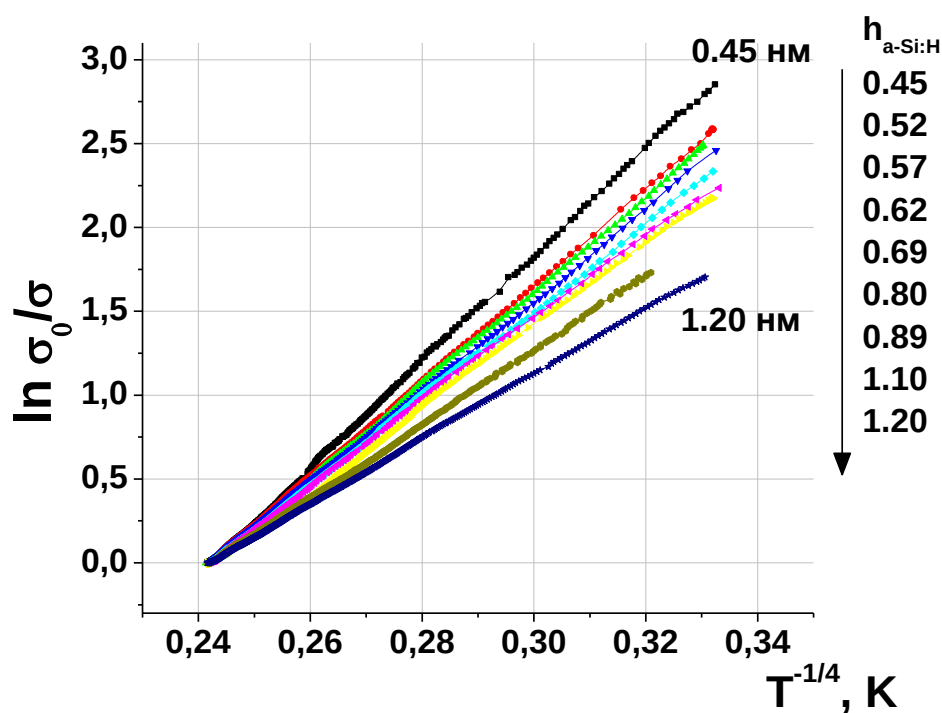


Рис. 1.3. Зависимости $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/4}$ ML $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\alpha\text{-Si:H}]_{30}$ при толщине кремниевой прослойки от 0.45 нм до 1.2 нм [12].

Это говорит о том, что в данном диапазоне температур доминирует транспорт электронов путём прыжковой проводимости, вдоль слоев

наноструктуры $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\alpha\text{-Si:H}]_{30}$. При этом перенос заряда проходит вблизи уровня Ферми по состояниям, которые лежат в небольшой полосе энергий. Наклон прямой $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/4}$ при толщине полупроводникового слоя 0.45 нм составлял - 1.03×10^6 К, при толщине 1.2 нм - 1.45×10^6 К.

Также была проведена оценка эффективной плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми в многослойной структуре композит–полупроводник $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\alpha\text{-Si:H}]_{30}$ в интервале толщин кремниевой прослойки от 0.45 до 1.2 нм (рис. 1.4).

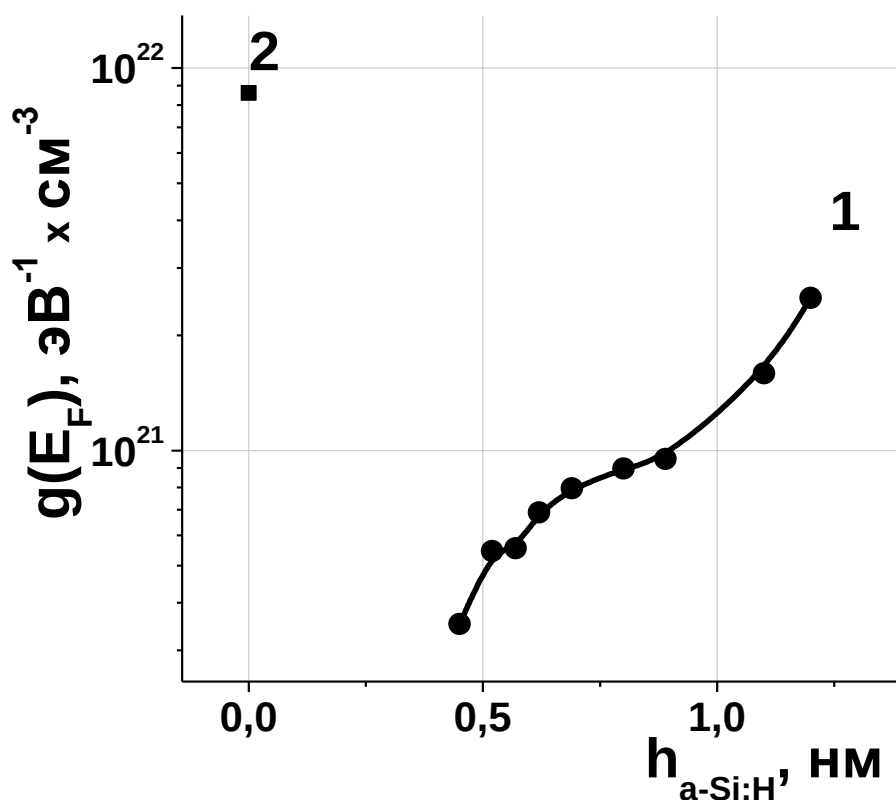


Рис. 1.4. Зависимость эффективной плотности локализованных состояний на уровне Ферми от толщины кремниевой прослойки для МЛ $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\alpha\text{-Si:H}]_{30}$ (кривая 1) и для композита $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ (точка 2) [12].

Используя выражение

$$R(T) = \frac{3}{8} \cdot a \cdot B^{1/4} \cdot T^{-1/4}, \quad (7)$$

были определены длины прыжков носителей заряда $R(T) = 100\text{К}$ в исследуемой ML для различных толщин полупроводниковой прослойки. Результаты вычислений $g(E_F)$ и R сведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Плотности локализованных состояний и средние длины прыжка носителей заряда для многослойной структуры $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\alpha\text{-Si:H}]_{30}$ от толщины полупроводниковой прослойки [12].

$[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\alpha\text{-Si:H}]_{30}$ при $h_{\alpha\text{-Si:H}}$, нм	$g(E_F) \times 10^{20},$ $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$	R, нм при T =100 К
0.00	86.09	1.36
0.45	3.51	3.02
0.52	5.46	2.71
0.57	5.54	2.70
0.62	6.89	2.56
0.69	7.96	2.47
0.80	8.97	2.39
0.89	9.51	2.36
1.10	15.92	2.07
1.20	25.07	1.85
$\alpha\text{-Si:H}$	0.02	10.29

Такие результаты показывают, что образование зародышей плёнки аморфного гидрогенизированного кремния $\alpha\text{-Si:H}$ проходит на местах контактов с металлическими кластерами. При размерах образующихся частиц кремния меньших площади поверхности металлических кластеров, перенос носителей заряда возможен двумя способами. Первым способом

переноса электронов является механизм металлическая гранула $\rightarrow$ диэлектрик $\rightarrow$ металлическая гранула, как и в объёмной плёнке нанокompозита CoFeZr – AlO до порога перколяции. Альтернативным путем переноса носителей заряда может возникнуть механизм металлическая гранула $\rightarrow$ кремниевая прослойка $\rightarrow$ металлическая гранула. Так как удельное электрическое сопротивление и ширина запрещенной зоны аморфного кремния гораздо ниже, чем у диэлектрической матрицы Al₂O₃ нанокompозитного слоя, второй путь транспорта электронов от кластера к кластеру является более вероятным. Поэтому, при возрастании толщины кремниевой прослойки, её вклад в транспортные процессы будет увеличиваться. Также необходимо обратить внимание на неоднородный характер роста плёнки кремния на поверхности металлического кластера, ввиду соотношения поверхностных энергий металлического сплава и полупроводника. Вследствие взаимодействия атомов металлических гранул с частицами кремния на интерфейсах ML, существует вероятность образования силицидов металлов сплава. Такие межатомные взаимодействия могут привести к существенному уменьшению плотности состояний на уровне Ферми в многослойной наноструктуре с прослойками из кремния, относительно композита CoFeZr - Al₂O₃. Следует отметить, что величину $g(E_F)$ составляет не только плотность состояний непроводящей матрицы диэлектрика, но, также, и плотность состояний интерфейсов непроводящая матрица - кластер. Поэтому величина $g(E_F)$ границы кластер - диэлектрик намного выше, чем на границах раздела силицид - кремний или кремний – диэлектрик [12].

Последовательное увеличение толщины слоя аморфного кремния приводит к росту размера образующихся зародышей кремнийсодержащей фазы. При достижении толщины прослойки около 1.5 нм происходит переход пути переноса электронов на альтернативный способ, описанный выше. Этот факт ведёт к резкому падению значения удельного электрического сопротивления.

При увеличении толщины полупроводниковой прослойки $h_{\alpha\text{-Si:H}} > 2.0$ нм, образуется непрерывный слой $\alpha\text{-Si:H}$, и в процессе транспорта электронов начинает преобладать переход по полупроводниковой прослойке а, роль диэлектрической матрицы композита Al_2O_3 значительно падает, то есть перенос носителей заряда проходит путь металлический кластер $\rightarrow$ кремний $\rightarrow$ металлический кластер.

Для проверки данной теории, проводились исследования магниторезистивного эффекта ML $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\alpha\text{-Si:H}]_{30}$ [12]. На рис. 1.5 представлены характерные зависимости магнетосопротивления для ML с различной толщиной слоя из аморфного гидрогенизированного кремния.

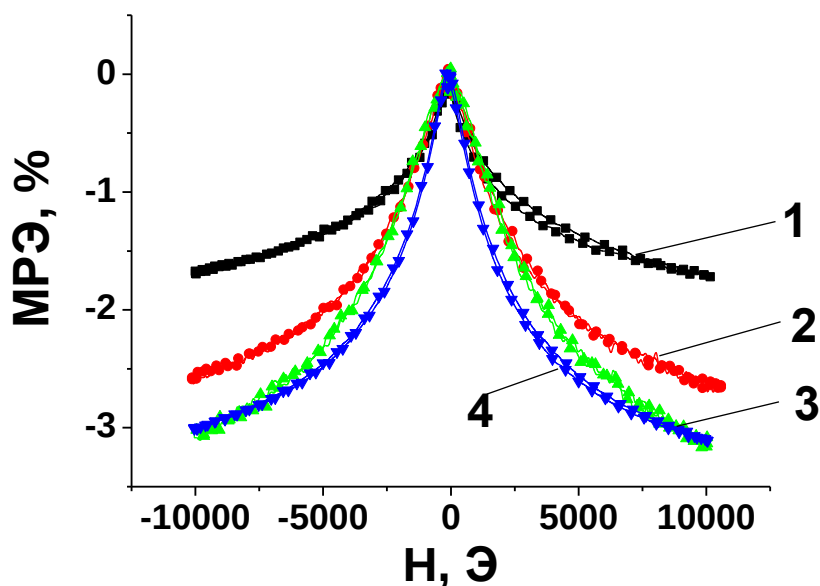


Рис. 1.5. Зависимости магниторезистивного эффекта ML $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\alpha\text{-Si:H}]_{30}$ от величины магнитного поля H при разной толщине $\alpha\text{-Si:H}$: кривая 1 – при 1.25 нм; кривая 2 – при 0.96 нм; кривая 3 – при 0.75 нм; кривая 4 – для композита $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ [12].

Данные исследования демонстрируют снижение удельного электрического сопротивления при росте величины внешнего магнитного

поля H . Этот эффект связан с увеличением количества параллельно ориентированных ферромагнитных доменов-кластеров. При высоких показателях магнитного поля образец переходит в состояние технического насыщения. Обнаруженное магнетосопротивление является следствием механизма спин - зависимого туннелирования электронов через потенциальный барьер. Полученная (рис. 1.6) зависимость магниторезистивного эффекта от толщины кремниевого слоя демонстрирует, что, в диапазоне толщин кремниевой прослойки от 0 до 0.8 нм, значение магнетосопротивления не меняется и численно совпадает с TMR для чистого нанокompозита аналогичного доперколяционного состава $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}$. При толщине прослойки аморфного гидрогенизированного кремния более 0.8 нм, значение магнетосопротивления существенно падает, а при толщинах более 1.2 нм практически исчезает [12].

Также для ML такого типа был обнаружен эффект анизотропии магнетосопротивления и планарный эффект Холла [34]. Была выявлена связь этих двух эффектов с поперечным магниторезистивным эффектом, достигающим величины 6-9%.

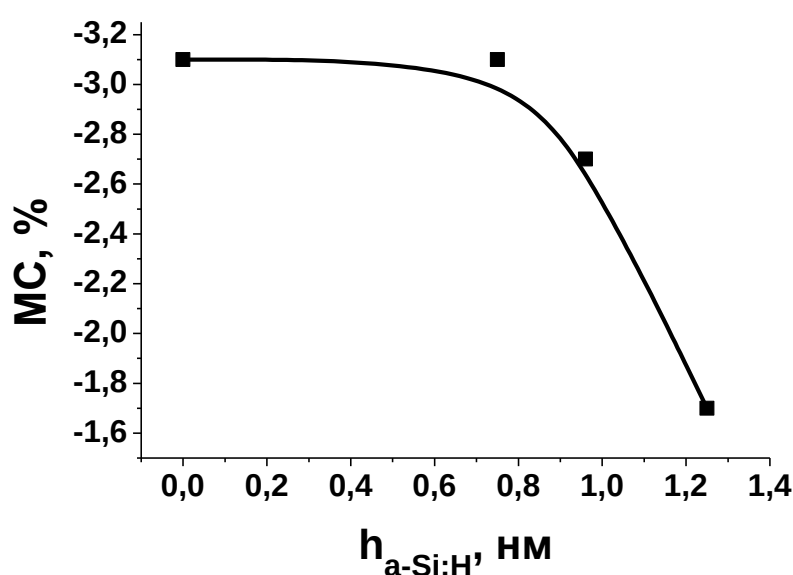


Рис. 1.6. Зависимость величины магнетосопротивления от толщины полупроводниковой прослойки в ML $[Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/\alpha-Si:H]_{30}$ [12].

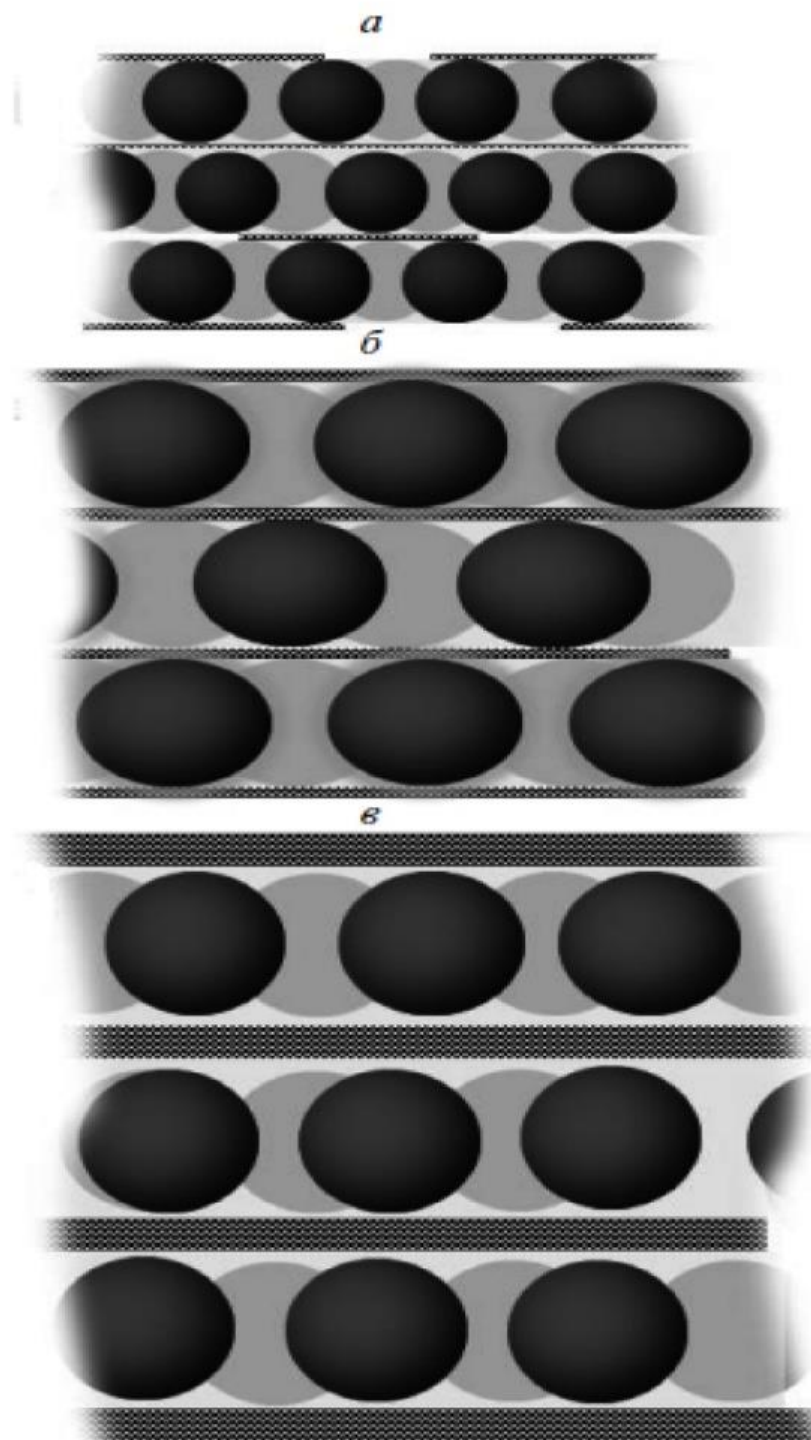


Рис. 1.7. Модели структуры трёх многослойных наноструктур, полученных в результате комбинации экспериментов по нейтронной рефлектометрии и малоугловому рассеянию синхротронного излучения в скользящей геометрии (а - толщина полупроводникового слоя 0.6 нм; б - толщина полупроводникового слоя 1.4 нм; в - толщина полупроводникового слоя 2.3 нм.) [35].

В области исследования морфологии ML данного типа, базовой является работа [35] в которой изучалась структура ML $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}$. На основании полученных данных была предложена общая морфологическая модель, предполагающая чередование слоёв сферообразных плотноупакованных металлических (Co-Fe-Zr) и металлоидных кластеров (Al-O) и прослоек аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si:H}$. На рис. 1.7 представлена модель, иллюстрирующая структуру ML при разных толщинах кремниевой прослойки.

Также следует упомянуть работы [36,37], в которых на примере ML $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/a\text{-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ показано, что большая часть кислорода в поверхностных слоях образцов находится в связанном состоянии и, вероятнее всего, сконцентрирована в области ферромагнитных гранул, состоящих преимущественно из оксидов наноферрита $\text{FeO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{CoO}$. Различие двух исследованных систем состоит в том, что в результате твердофазных реакций на интерфейсах в первой из двух систем прослойки из аморфного кремния превращаются в металлсилицидные прослойки, тогда как оксидные прослойки второй системы сохраняют в значительной степени связи кремний - кислород.

Исследования сверхрешетки многослойных гетерогенных металлсодержащих композитных наноструктур $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_m$ и $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$, методом рентгеновской рефлектометрии, показали уменьшение периода сверхструктуры ML по сравнению с технологически заданным номинальным значением и образование нескольких периодов сверхрешётки, предположительно, обусловленное физико - химическими взаимодействиями между компонентами металлсодержащих слоев и прослойками гидрогенизированного кремния [38].

Структура и морфология ML определяет их неординарные магнитные свойства. Например, при анализе структуры $\text{CoFeZr}/a\text{-Si}$, было выявлено

уменьшение намагниченности магнитных нанослоёв. Было сделано предположение о химическом взаимодействии на интерфейсах многослойных структур, связанном с образованием силицидов [12].

Важной задачей в проектировании устройств на основе нанокompозитных ферромагнитных слоёв с CoFeZ ($Z=\text{V}, \text{Zr}$) является подбор материала для непроводящей прослойки. Одним из вариантов такого материала могут служить прозрачные широкозонные полупроводники In_2O_3 и ZnO . Тонкие пленки оксида индия (In_2O_3) представляют собой полупроводники n-типа с шириной запрещенной зоны от 3.55 до 3.75 эВ. Они обладают рядом свойств, которые позволяют их использование в электронике и оптоэлектронике [39–42]. Однако нестабильный и недолговечный характер эксплуатационных характеристик полупроводников и связанных с ними твердых растворов требует поиска новых методов стабилизации их параметров. Одним из подходов к решению этой проблемы является изготовление двухфазных нанокompозитов или многослойных канальных структур с высокой подвижностью носителей и высокой стабильностью их эксплуатационных характеристик. Изученные на сегодняшний день бинарные системы включают в себя ZnO-SnO_2 , $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ и другие [43–45].

При этом следует обратить внимание на тот факт, что электрические и оптические свойства двухфазных прозрачных оксидных полупроводников значительно уступают свойствам чистого оксида индия, но они более стабильны. Для стабилизации нанокристаллической структуры оксида индия широко используется легирование различными примесями [46,47]. Углерод является одной из наиболее интересных легирующих добавок для In_2O_3 . Стоит также отметить, что высокая стоимость индия, необходимого для изготовления широко используемых тонких пленок оксида индия, также стимулирует фундаментальные и прикладные исследования, направленные на его замену.

В работе [48] были изучены структура и электрические свойства тонких пленок на основе полупроводника In_2O_3 и углерода C , выращенных методом атомно-слоевого осаждения с использованием ионно-лучевого распыления. Структура полученных материалов, формирующаяся в процессе послойного наращивания островковых слоев, состоит из нанокристаллических гранул In_2O_3 , случайным образом распределенных по аморфному углероду. Электрические транспортные свойства тонких пленок $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ зависят от их толщины (рис. 1.8).

В диапазоне температур 80-300 К доминирующий механизм переноса электричества в тонких пленках $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ толщиной $h < 70$ нм последовательно изменяется от скачкообразного перехода в переменном диапазоне между локализованными состояниями в узкой энергетической полосе вблизи уровня Ферми (между 80 и 120 К) до скачкообразного перехода к ближайшему соседу (между 120 и 250 К), а затем к скачкообразному изменению диапазона между локализованными состояниями в хвосте зоны проводимости (между 250 и 300 К).

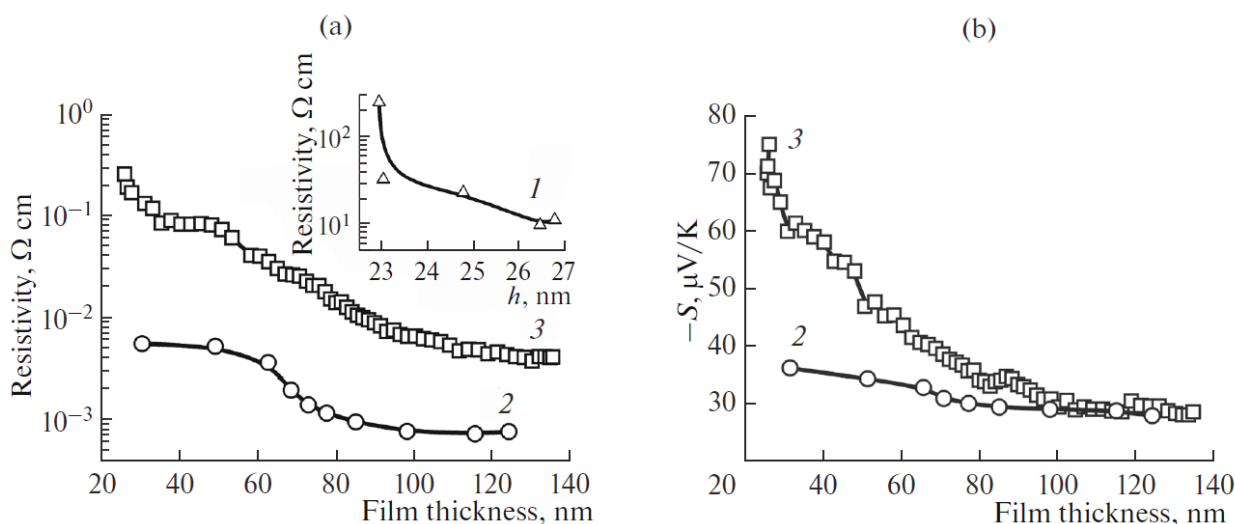


Рис. 1.8. Зависимость удельного электрического сопротивления (a) и термоэлектрической силы (b) от толщины плёнки $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$. 1 – тонкая плёнка C , 2 – тонкая плёнка In_2O_3 , 3 - тонкая плёнка $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ [48].

Рассмотрим теперь другой прозрачный полупроводник - ZnO. В работе [49] гетероструктуры на основе ZnO и C были изготовлены методом послойного осаждения с использованием процесса ионно-лучевого распыления. При увеличении толщины двухслойных пленок двухфазные пленки (ZnO и C) превращаются в многослойную структуру, состоящую из слоев аморфного углерода и кристаллического ZnO. Установлено, что когда к ZnO добавляют углерод, его электрическое сопротивление снижается (рис. 1.9).

Механизм проводимости изменяется от скачкообразного изменения в узком диапазоне энергий до скачкообразного изменения ближайших соседей в пленках ZnO-C толщиной $h < 150$ нм. Также, было найдено отрицательное магнетосопротивление до 1% при 77 К. Ферромагнетизм пленки при температуре 10 К обнаружен не был.

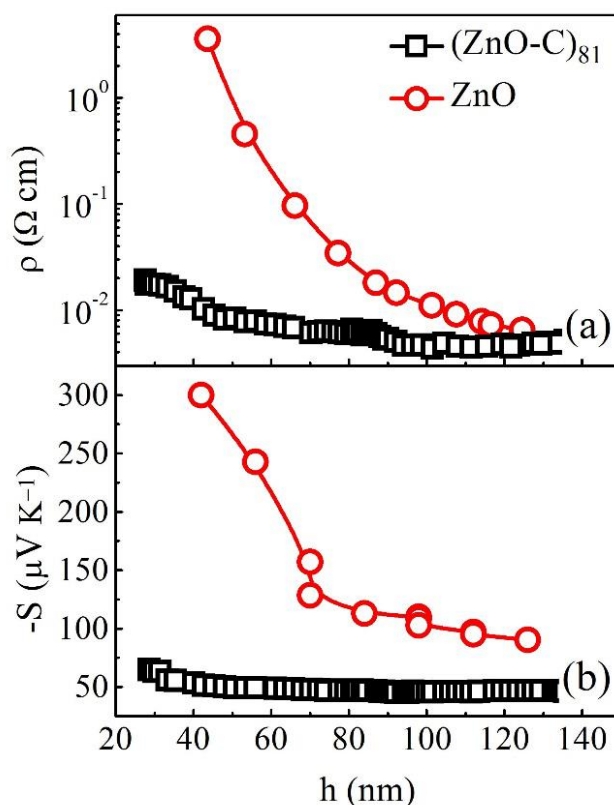


Рис. 1.9. Зависимость удельного электрического сопротивления (a) и термоэлектрической силы (b) от толщины плёнки ZnO и $(\text{ZnO-C})_{81}$ [49].

1.2. Выводы по литературному обзору и формулировка цели и задач

Многослойные наноструктуры, содержащие ферромагнитные частицы в полупроводниковой/диэлектрической матрице и обладающие нелинейными электромагнитными свойствами, такими как эффект туннельного и гигантского магнетосопротивления, аномальный эффект Холла и другие, используются в производстве устройств спинтроники и, в частности, в качестве ячеек магниторезистивной оперативной памяти. За последние десятилетия в научных центрах всего мира проводятся исследования подобных систем, с целью усовершенствования их электротранспортных свойств. Основываясь на опубликованных работах, в разработке и дизайне новых, более совершенных многослойных наноструктур, наибольшее внимание уделяется изучению электротранспортных и магниторезистивных свойств (рисунок 1.10) [50]. Однако изучение морфологии и межфазовых взаимодействий на интерфейсах многослойных систем ограничиваются стандартными методами исследования, поэтому информация о влиянии межатомных взаимодействий на электротранспортные свойства является неполной, что затрудняет прогнозирование функциональных свойств таких многослойных наноструктур.

Стандартная архитектура магниторезистивных устройств предполагает периодические многослойные наноструктуры с однородными слоями нанометровой толщины. Однако создание таких структур возможно только на дорогостоящем высокотехнологичном оборудовании, что усложняет их промышленное производство. Альтернативной архитектурой являются нанокомпозиты, состоящие из ферромагнитных гранул, окруженных непроводящей матрицей. Появление магнетосопротивления связано с относительно слабыми эффектами переходов ферромагнетик-диэлектрик в большом ансамбле наночастиц. Следующим шагом для увеличения значений магнетосопротивления было создание многослойных

наноструктур на основе нанокompозитных слоёв, разделенных непроводящими прослойками.

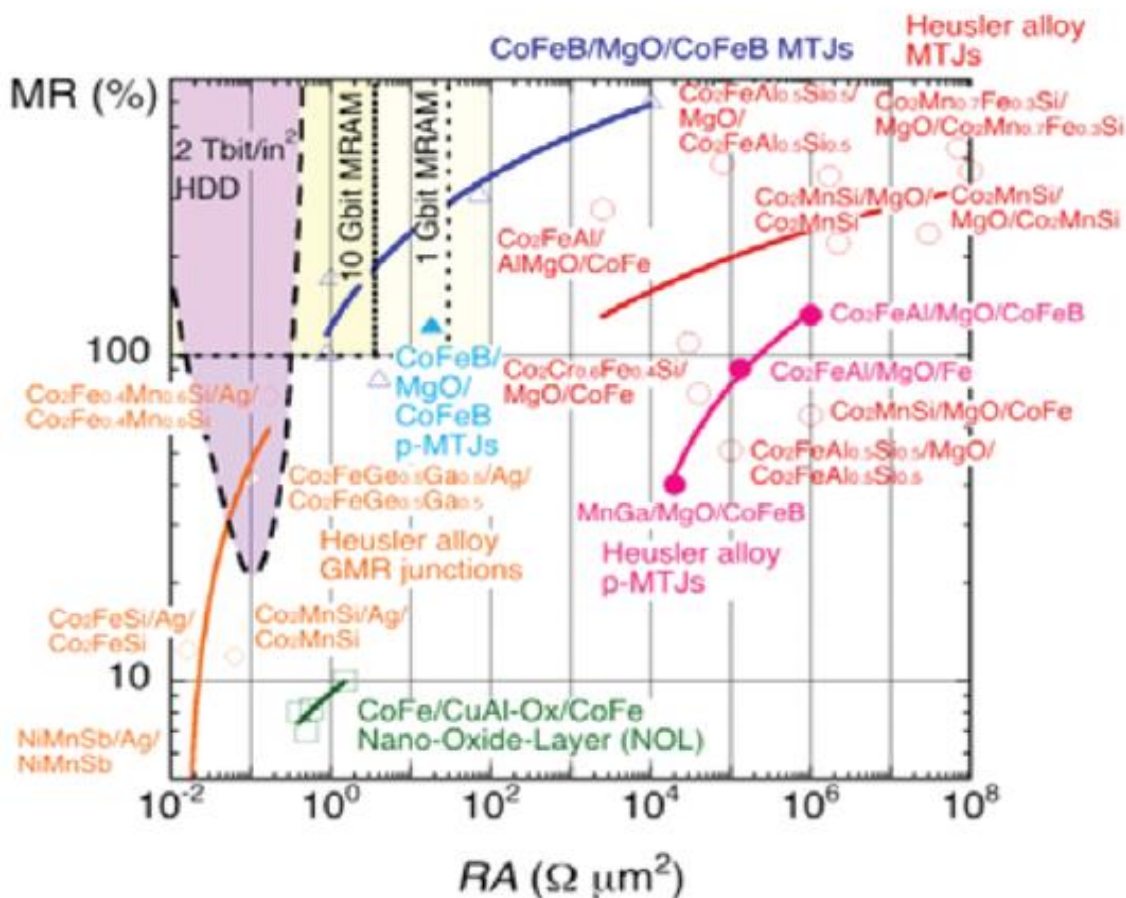


Рис. 1.10. Современные достижения в изготовлении магниторезистивных устройств различного состава. Закрашенные области демонстрируют необходимые показатели магнетосопротивления для создания магниторезистивной оперативной памяти нового поколения [50].

В данной главе затронуты достижения лишь небольшой части основных исследований многослойных наноструктур, состоящих из магнитных нанокompозитных слоёв и полупроводниковых прослоек. Тем не менее, приведены наиболее интересные моменты и проблемы в исследованиях систем, которые ближе всего подходит к объектам, приведенным в данной диссертации. Принципиально важным было изучение поведения и свойств многослойных наноструктур, как ранее исследованного

фазового состава $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_m$ и $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_m$, так и неисследованных трехслойных наноструктур на основе ферромагнитного сплава CoFeB $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$.

Поэтому целью данной работы является определение механизмов влияния фазового состава слоёв и прослоек, морфологии, межфазовых взаимодействий в многослойных наноструктурах на основе ферромагнитных сплавов CoFeZr и CoFeB с непроводящими матрицами Al_2O_3 , SiO_2 , полупроводниковыми прослойками $a\text{-Si}$, $a\text{-Si:H}$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$, ZnO/C на электротранспортные и магнитные свойства этих многослойных наноструктур. Для достижения этой цели предполагается использовать уникальные методики ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), рентгеновской рефлектометрии, рентгеновской дифракции, а также измерения туннельного магнетосопротивления и импедансной спектроскопии.

ГЛАВА 2. Характеристика объектов исследования и обзор методов анализа

В данной главе описана методика изготовления исследуемых многослойных наноструктур. Приводятся технологические параметры и номинальные значения толщин слоев ML. Описаны методики исследования кристаллической и электронной структуры, основных параметров многослойных структур, электрических и магниторезистивных свойств.

2.1. Методика получения образцов и их технологические характеристики

Исследуемые объекты представляют собой многослойные наноструктуры (ML), которые были получены ионно-лучевым распылением в Воронежском государственном техническом университете [12]. Установка ионно-лучевого распыления была создана на базе вакуумного напылительного поста УВН - 2М. Последующая модернизация вакуумной камеры напылительной установки привела к возможности размещения 7 источников ионно-лучевого распыления (рис. 2.1).

Для улучшения технологических условий производства образцов, один из источников предназначен для очистки поверхности подложки, а шесть для нанесения слоёв нанокompозитов, металлов, полупроводников или диэлектриков. Источником ионно-лучевого распыления служит система, из постоянных магнитов и корпуса магнитопровода. Напряженность магнитного поля (около 80 кА/м) в магнитном зазоре создают постоянные магниты, а к аноду прилагается высокое положительное смещение (от 1 до 4 кВ) [12]. Возникающий высокоэнергетический поток ионов аргона, выталкиваемый электрическим полем из плазмы, направляется на мишень от источника распыления или на подложку от источника ионного травления. Данный способ распыления обладает рядом достоинств относительно часто используемых методик получения тонких пленок магнетронного напыления, электронно-лучевого напыления, лазерной абляции. Подача рабочего газа в

область анода позволяет использовать невысокие значения рабочего давления $2-7 \times 10^{-4}$ Торр. Поскольку магнитная система источника не взаимодействует с материалами мишени, возможно беспрепятственное распыление магнитных и немагнитных металлических материалов.

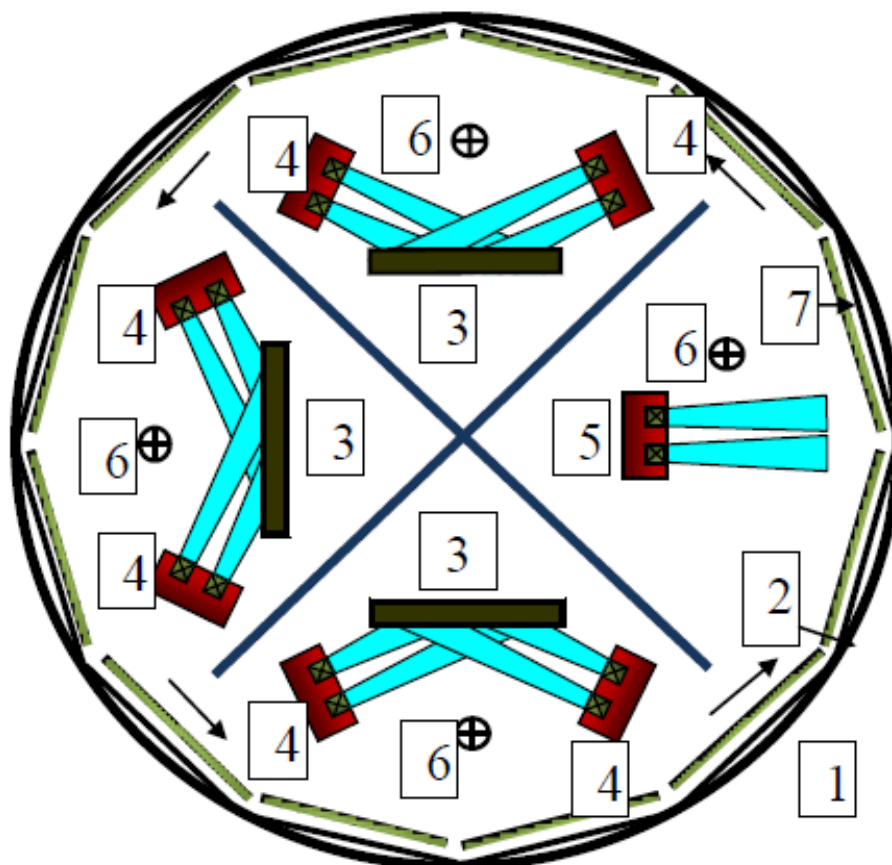


Рис. 2.1. Многофункциональная установка ионно-лучевого напыления
1 - вакуумная камера, 2 – подложкодержатель, 3 - водоохлаждаемая мишень,
4 - источник ионно-лучевого распыления, 5 - источник ионного травления, 6
– компенсатор, 7 – подложка [12].

Подобная технологическая возможность установки ионно-лучевого распыления позволяет изготавливать уникальные многослойные наноструктуры с разным составом слоев и их толщин. Для напыления многослойных наноструктур, состоящих из повторяющихся бислоев или

трислоев магнитный сплав (нанокомпозит)/немагнитная прослойка в различных системах ML $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/(In_2O_3)/C]_m$, $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/(ZnO)/C]_m$, $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si:H]_m$, $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})/a-Si:H]_m$ и $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si]_m$ использовались различные мишени. Толщины слоёв регулировались V - образным экраном, который устанавливался между мишенью и подложкой, тем самым позволяя в одном цикле изготовления ML формировать нанослои из магнитного сплава или из нанокомпозита с этим сплавом, чередующиеся с кремнийсодержащими или двуслойными прослойками из широкозонного полупроводника и углерода.

Для получения многослойной наноструктуры $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si:H]_n$ в качестве мишени использовалась пластина сплава $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$ размером $270 \times 70 \times 14$ мм³ с 10 навесками из оксида алюминия $80 \times 10 \times 1$ мм³, расположенными на поверхности мишени. Такая структура составной мишени позволила получить композит $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}$, состав которого находится до порога перколяции.

Таблица 2.1. Номинальные расчетные параметры ML с кремниевыми прослойками [51,52].

Многослойная наноструктура ML	Номинальная толщина слоев в ML металлосодержащий слой / полупроводниковая прослойка, нм	Общая толщина ML, нм
$[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})/a-Si:H]_{41}$ (ML - I)	2.2/1.6	156
$[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si:H]_{41}$ (ML - II)	3.2/2.2	221
$[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si]_{120}$ (ML - III)	3.5/3.4	690
$[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si:H]_{100}$ (ML - IV)	3.5/3.4	828

Для получения прослойки из гидрогенизированного аморфного кремния $a\text{-Si:H}$, в рабочую камеру добавлялся водород. Предварительно газ подвергался процессу осушки при температуре 77 К, что позволило получать H_2 с минимальным содержанием паров воды. В качестве подложек для ML $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si}]_m$ (ML - I) и $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$ (ML - II) были использованы пластины из ситалла, а для ML $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_m$ (ML - III) и $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$ (ML - IV) использовался монокристалл кремния (100). Для получения многослойк $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$ использовались 3 мишени. Первой была составная мишень из аморфного ферромагнитного сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и навесками из оксида кремния SiO_2 . Относительный атомный состав находился до порога перколяции. Для получения полупроводниковых прослоек использовались керамические пластины In_2O_3 или ZnO , а также графитовые пластины. Кварцевое стекло использовалось в качестве подложки.

Толщины напыляемых слоев контролировались, исходя из предварительно определенной скорости их осаждения. Элементный состав слоев диагностировался на толстых пленках, при сохранении технологических особенностей. Рассчитанные по этим данным номинальные толщины металлсодержащих слоев и неметаллических прослоек, а также общая толщина ML с кремниевыми прослойками представлены в табл. 2.1. Данные о расчетных номинальных технологических параметрах трёхслойных ML с прослойками из оксида цинка, оксида индия и углерода представлены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2. Номинальные расчетные параметры ML с прослойками ZnO/C [53].

Многослойная наноструктура	Толщина слоев в ML, нм			Общая толщина, нм
	$(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$	ZnO	C	
(ML - V)	3.8	2.8	0.6	331.2
(ML - VI)	4.2	3.1	0.8	372.6
(ML - VII)	4.8	3.8	0.9	437

Таблица 2.3. Номинальные расчетные параметры ML с прослойками $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ [54].

Многослойная наноструктура	Толщина слоев в ML, нм			Общая толщина, нм
	$(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$	In_2O_3	C	
(ML - VIII)	3.2	1.2	0.4	220.8
(ML - IX)	3.7	1.5	0.4	257.6
(ML - X)	3.8	1.6	0.4	266.8
(ML - XI)	4.7	2.3	0.6	349.6

2.2. Метод рентгеновской дифракции

Анализ кристаллической структуры и фазового состава многослойных образцов осуществлялся рентгеновской дифракцией. Дифракция рентгеновского излучения основана на рассеянии рентгеновских лучей материалом без изменения его длины волны. Дифракцию на кристаллах можно рассматривать как результат интерференции рентгеновского излучения, отражающегося от системы параллельных плоскостей, которые проходят через узлы кристаллической решетки. Отражение наблюдается лишь в тех направлениях, для которых разность хода волн, отраженных от двух соседних плоскостей, равна целому числу длин волн рентгеновского излучения. Математически это выражается уравнением Вульфа-Брэгга:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (8)$$

где θ – угол между падающим лучом и плоскостью отражения, n – целое положительное число (порядок отражения), λ – длина волны рентгеновского излучения, d – межплоскостное расстояние.

Угол между продолжением падающего луча и отраженным лучом составляет 2θ (рис. 2.2.1).

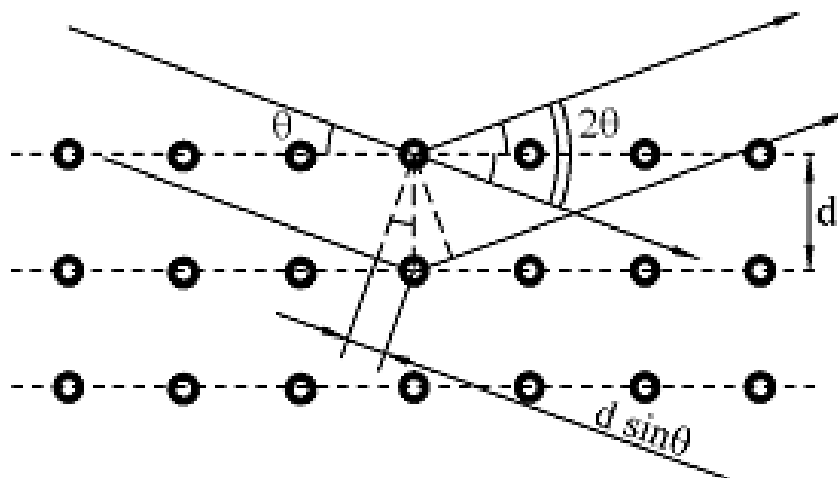


Рис. 2.2.1. Дифракция рентгеновских лучей на атомных плоскостях.

Определение кристаллического состояния ML проводилось с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН – 4-07 с излучением $\text{CoK}\alpha$ (рис. 2.2.2). Расчет положений пиков и сопутствующих характеристик в диапазонах углов $10\text{-}100^\circ 2\theta$ производился с помощью аналитического пакета Fityk [55]. Фон был аппроксимирован либо стандартной линейной, либо логарифмической функцией, предоставленной программой Fityk. По центру тяжести пиков с помощью формулы Вульфа-Брэггов были рассчитаны межплоскостные расстояния. Для определения фазового состава использовалась стандартная кристаллографическая база данных The International Centre for diffraction Data, PDF release 2012 (ICDD).



Рис. 2.2.2. Лабораторный рентгеновский дифрактометр ДРОН 4-07.

Относительные интенсивности пиков дифракционных кривых поликристаллических образцов могут отличаться от теоретически рассчитанных дифрактограмм. Также возможно существенное уширение рефлексов, возникающее из-за уменьшения размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и наличия микронапряжений (рис. 2.2.3).

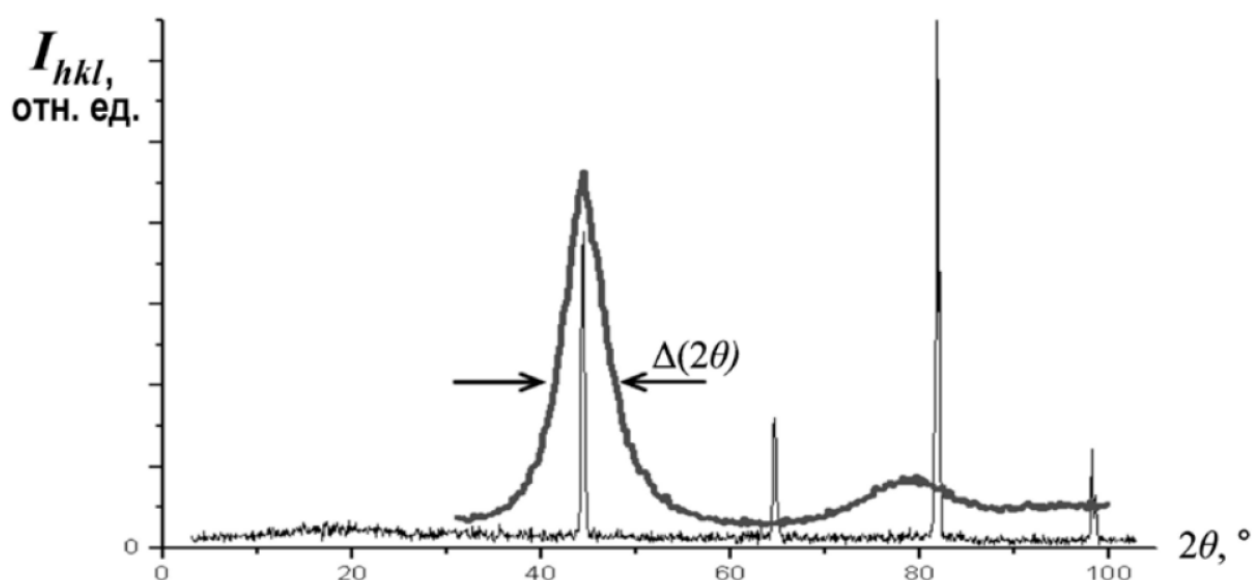


Рис. 2.2.3. Дифрактограмма металлического хрома (тонкая линия); уширенная линия хрома, полученного электролитическим осаждением (жирная линия).

Для оценки уширения, дифракционный рефлекс аппроксимируют с помощью функций Гаусса, Лоренца, Войта или псевдо-Войта. Затем с помощью формулы Селякова-Дебая-Шеррера рассчитывается размер области когерентного рассеяния в образце:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (9)$$

где $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$, B – это полуширина линии $K\alpha_1$ изучаемого материала, b – это полуширина линии $K\alpha_1$ эталона, λ – длина волны рентгеновского излучения.

2.3. Рентгеновская рефлектометрия

Рентгеновская рефлектометрия поверхности используется уже почти 50 лет. Тем не менее, только в последнее десятилетие этот метод стал чрезвычайно популярным в исследованиях поверхностей и интерфейсов. Вероятно, это связано с совпадением нескольких различных обстоятельств. Первым является появление более интенсивных источников рентгеновского излучения; вторым фактором явилось растущее значение тонких пленок и многослойных материалов, как в технологии, так и в фундаментальных исследованиях; третьим – это осознание важной роли, которую шероховатость играет в свойствах поверхностей и интерфейсов. Об этом свидетельствует настоящий взрыв подобных исследований в опубликованной литературе за последние несколько лет. Рентгеновская рефлектометрия (XRR) – это бесконтактный, неразрушающий метод измерения приповерхностной структуры материалов. Она измеряет контраст электронной плотности с разрешением по глубине. Как следствие, она дает информацию о шероховатости поверхности или границы раздела, плотности и толщине образца. Эти образцы могут представлять собой монокристаллический, поликристаллический или аморфный материал. Рентгеновская рефлектометрия не ставит необходимым условие кристалличности исследуемого вещества, поэтому работа возможна и с аморфными материалами. Практическое значение тонких плёнок и многослойных наноструктур трудно переоценить. Современная технология изготовления полупроводниковых приборов основана на последовательном нанесении тонких, в том числе и нанометровых слоев. Следовательно, существует растущая потребность в экспериментальных методах, способных изучать характеристики таких пленок.

Хорошо известно, что свет отражается и пропускается с изменением направления распространения на границе раздела двух сред, которые обладают различными оптическими свойствами. Эффекты, известные как

отражение и преломление, легко наблюдать в видимом спектре, но сложнее при использовании рентгеновского излучения. Основной причиной этого является тот факт, что показатель преломления вещества для рентгеновского излучения не очень сильно отличается от единицы, так что направление преломленного луча слабо отклоняется от падающего. Однако отражение рентгеновских лучей представляет большой интерес в исследованиях поверхности, поскольку позволяет исследовать структуру самых верхних слоев материала.

При прохождении рентгеновского излучения через границу раздела двух сред направление рентгеновского луча меняется. Зависимость угла падения и угла рефракции определяется законом Снеллиуса

$$n_2 \cos(\theta_2) = n_1 \cos(\theta_1), \quad (10)$$

где n_2 и n_1 – это показатели преломления образца и воздуха, соответственно; θ_1 – это угол между падающим лучом и поверхностью, а θ_2 – угол между поверхностью и преломленным лучом.

В таком случае формулу абсолютного значения показателя преломления n для луча, падающего из вакуума в среду, можно представить в виде

$$n = \frac{c}{v}, \quad (11)$$

где c , v – фазовая скорость света в вакууме и среде, соответственно.

В общем случае, показатель преломления является комплексной величиной

$$n = 1 - \delta - i\beta = 1 - \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \rho_e, \quad (12)$$

где δ и β - это дисперсионный и абсорбционный показатели, r_e – классический радиус электрона, λ - длина волны излучения и ρ_e - это электронная плотность.

Классический радиус электрона

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 2.8 \times 10^{-15} m, \quad (13)$$

где e - заряд электрона, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, m_e – масса электрона, c – скорость света в вакууме.

Электронная плотность и массовая плотность связаны соотношением:

$$\rho_m = \frac{\rho_e A}{N_A Z}, \quad (14)$$

где Z - атомный номер химического элемента, N_a - постоянная Авогадро, A - атомная масса и ρ_m - массовая плотность.

Для хорошо кристаллизованных материалов объем элементарной ячейки известен, и электронная плотность ρ_e может быть записана в виде

$$\rho_e = \sum_k \frac{Z_k}{V_m}, \quad (15)$$

где V_m – объём элементарной ячейки, Z_k – число электронов на атом k в ячейке. В более подробном квантово-механическом описании атомный номер Z_k модифицируется действительной f' и мнимой f'' дисперсионными и абсорбционными поправками, соответственно, аномального атомного фактора на длине волны λ . Суммирование осуществляется по всем атомам, содержащимся в элементарной ячейке.

Также, когда известен стехиометрический состав и массовая плотность материала ρ_m , электронная плотность задается через

$$\rho_e = N_A \rho_m \frac{\sum_k x_k \frac{Z_k + f'_k + i f''_k}{A_k}}{\sum_k x_k}, \quad (16)$$

где x_k – число атомов k и A_k – молярная масса атома k .

Теперь можно записать выражение для дисперсионного и абсорбционного показателей

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho_e = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho_m N_a \frac{\sum_i x_i \frac{(Z_i + f'_i)}{A_i}}{\sum_i x_i}, \\ \beta &= \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho_m N_a \frac{\sum_i x_i \frac{f''_i}{A_i}}{\sum_i x_i}. \end{aligned} \quad (17)$$

Специфическим свойством рентгеновских лучей является то, что, поскольку показатель преломления немного меньше 1 и вакуум является оптически более плотной средой, луч, падающий на плоскую поверхность, может быть полностью отражен. Условием для наблюдения полного внешнего отражения (ПВО) является то, что угол падения θ (определяемый здесь как угол между падающим лучом и поверхностью) должен быть меньше критического угла θ_c . При прохождении рентгеновских лучей из вакуума, где $n = 1$, в оптически менее плотную среду, где $n < 1$, преломленный луч приближается к границе раздела так, как это показано на рисунке 2.3.1.

Критический угол ПВО может быть получен путем применения закона Снеллиуса: при прохождении рентгеновских лучей из воздуха ($n_1=1$) можно записать условие на критический угол полного внешнего отражения, положив угол преломления равным нулю ($\cos(\theta_2)=1$)

$$n_2 = \cos(\theta_c) \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2}. \quad (18)$$

Вдали от края поглощения ($\beta = 0$) и в приближении малого угла ($\cos(\theta_c) \approx 1 - \theta_c^2/2$), выражение для критического угла ПВО можно записать в виде

$$\theta_c^2 = 2\delta. \quad (19)$$

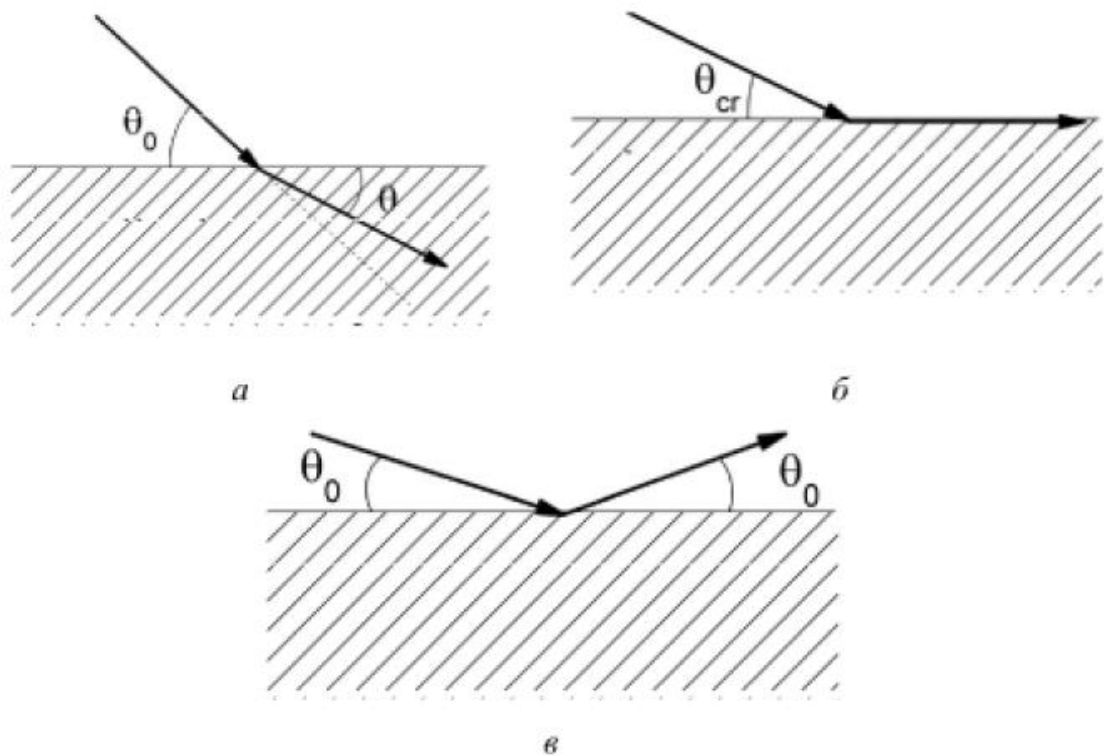


Рисунок 2.3.1. Схема взаимодействия падающего рентгеновского излучения с материалом при разных углах скольжения: *а* – угол скольжения больше критического угла ПВО; *б* – угол скольжения равен критическому углу; *в* – угол скольжения меньше критического угла

Поскольку δ имеет порядок 10^{-5} , критический угол полного внешнего отражения чрезвычайно мал. Таким образом, полное внешнее отражение рентгеновского луча наблюдается только при углах скольжения примерно $\theta < 0.5^\circ$. При больших углах интенсивность кривой уменьшается экспоненциально. Например, на рисунке 2.3.2 изображена кривая рентгеновской рефлектометрии монокристаллического кремния. Видно, что

при прохождении критического угла полного внешнего отражения (около 0.44° 2θ , для медного излучения) интенсивность кривой начинает резко падать.

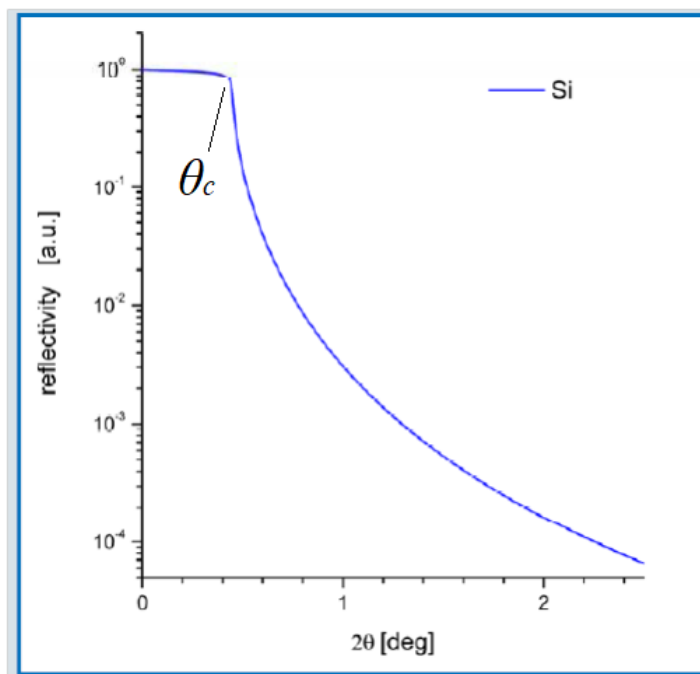


Рисунок 2.3.2. Кривая рентгеновской рефлектометрии кристаллического кремния.

Теперь изучим отражение рентгеновского пучка, падающего из вакуума (n_1) под малым углом скольжения, на тонкую однородную пленку (n_2), нанесенную на гладкую массивную подложку (n_3). При условии, что толщина тонкой плёнки (t) меньше глубины проникновения излучения происходит отражение не только от поверхности тонкой плёнки, но и от границы раздела плёнка-подложка (рисунок 2.3.3.).

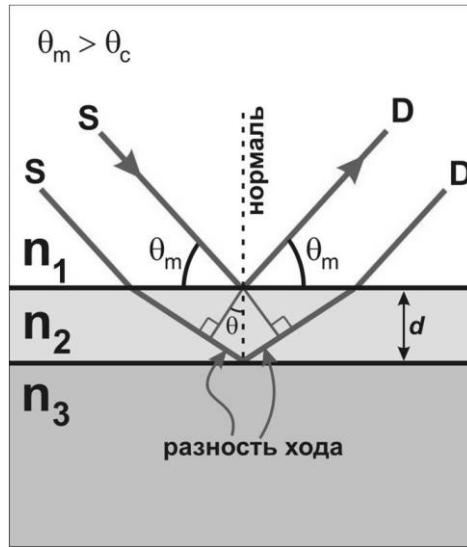


Рисунок 2.3.3. Отражение рентгеновского пучка от тонкой плёнки на подложке.

Рассмотрим теперь причины возникновения осцилляций Кайсиха, появляющихся из-за интерференции рентгеновского излучения, на кривых рентгеновской рефлектометрии. Используя схему, аналогичную схеме для вывода уравнения Вульфа-Брэгга, запишем условие максимума на интерференционной картине

$$2t \sin \theta = m\lambda. \quad (20)$$

Углы θ и θ_m связаны законом Снеллиуса

$$n_2 \cos(\theta) = n_1 \cos(\theta_m). \quad (21)$$

Подставляя выражение для показателя преломления в уравнение закона Снеллиуса и используя малость углов θ_m , θ_c и θ получаем

$$\theta^2 = \theta_m^2 - \theta_c^2. \quad (22)$$

Подставляя условие для интерференционного максимума в полученное выражение

$$\theta_m^2 = \frac{m^2 \lambda^2}{4t^2} + \theta_c^2. \quad (23)$$

Это выражение является условием возникновения максимума порядка m . Если θ_m и θ_{m+1} – углы двух соседних максимумов, то

$$t = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{\theta_{m+1}^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2}}. \quad (24)$$

При больших углах $\theta \gg \theta_c$ уравнение для толщины тонкой пленки можно преобразовать

$$t \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\theta_{m+1} - \theta_m}. \quad (25)$$

Таким образом, толщина тонкой пленки может быть точно определена даже без информации о параметрах материала плёнки, измеряя период осцилляций Кайсixa. На рисунке 2.3.4 продемонстрированы кривые рентгеновской рефлектометрии (XRR) тонких плёнок различных толщин. Наблюдается очевидное влияние толщины на частоту осцилляций Кайсixa.

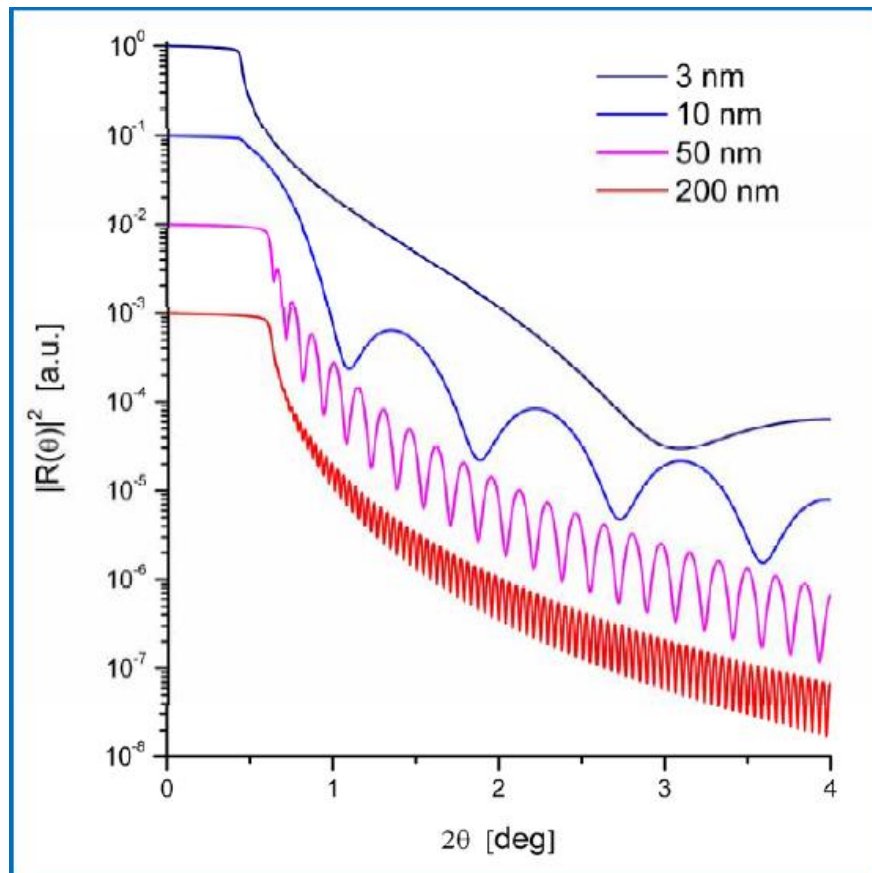


Рисунок 2.3.4. XRR кривые тонких плёнок различной толщины.

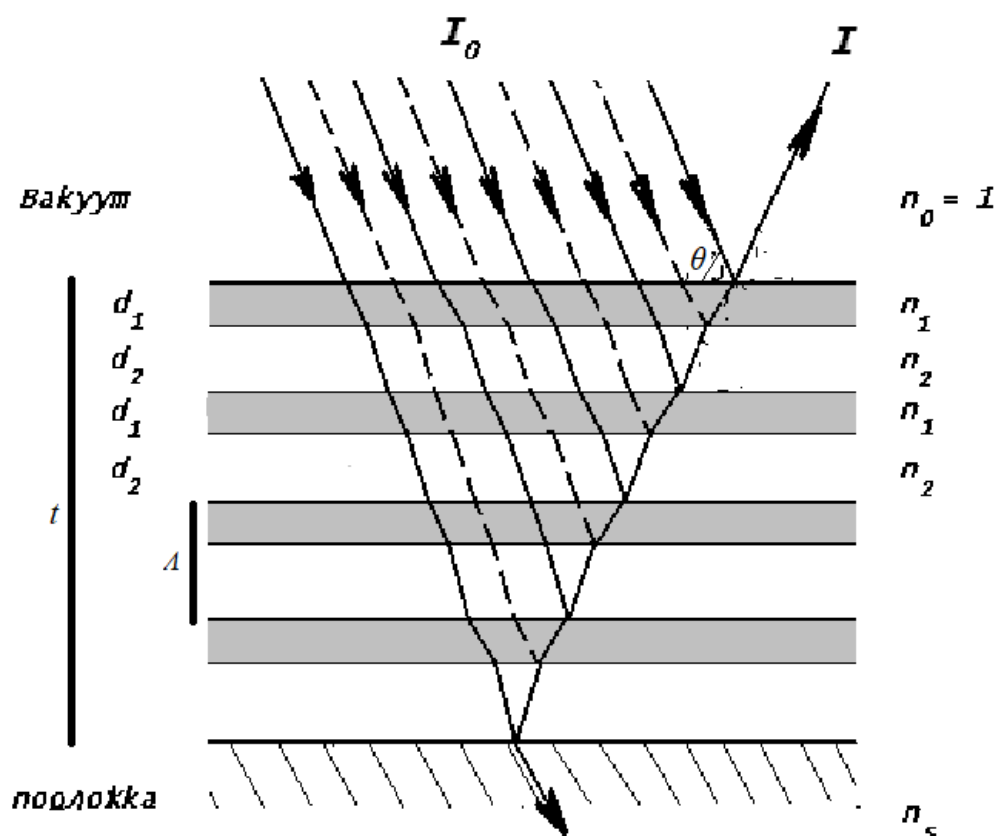


Рисунок 2.3.5. Схема отражения рентгеновского излучения от многослойной структуры с периодом $L = d_1 + d_2$.

Схема отражения рентгеновского пучка от периодической двухслойной наноструктуры представлена на рисунке 2.3.5. Положение брэгговских пиков для многослойной структуры задается модифицированным уравнением Вульфа-Брэгга

$$\sin^2 \theta = \left(m \times \frac{\lambda}{2L} \right)^2 + 2\delta, \quad (26)$$

где m – это порядок отражения. На рисунке 2.3.6 проиллюстрирована типичная XRR кривая многослойной наноструктуры. Как видно, рефлектограмма содержит 6 порядков отражения брэгговских пиков, что говорит о хорошей периодичности материала [56].

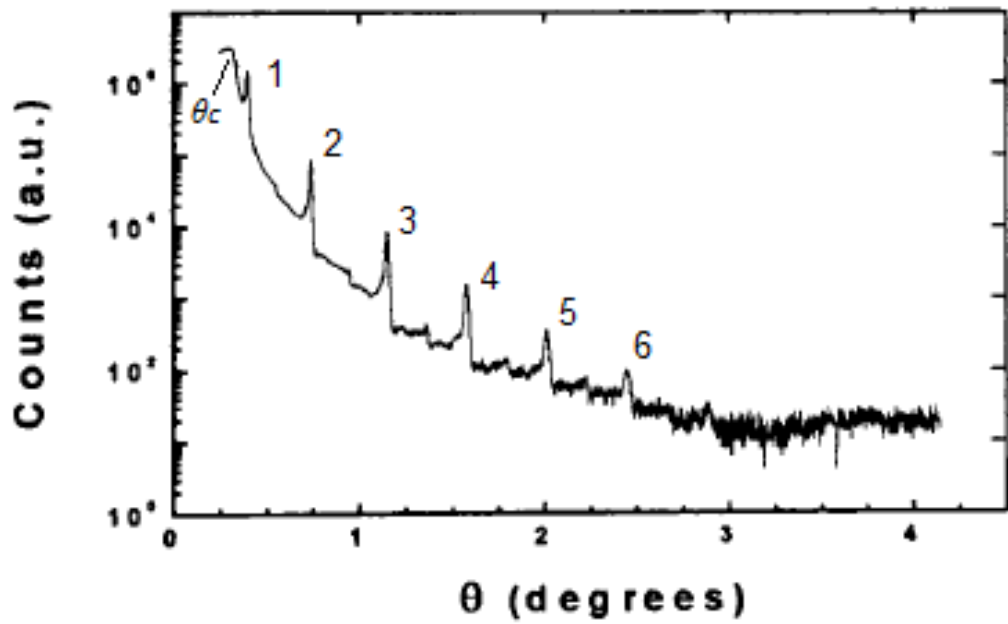


Рисунок 2.3.6. Типичная XRR кривая многослойной наноструктуры (цифрой обозначен порядок отражения).

На углах выше критического угла внешнего полного отражения θ_c , рентгеновскую рефлектометрию структуры с более чем одним слоем описывают формулы Френеля. Для рентгеновских лучей, коэффициент отражения может быть записан в виде [57]:

$$R = \left| \frac{I_R}{I_0} \right| = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2. \quad (27)$$

При рентгеновской рефлектометрии многослойных наноструктур соотношения Паррата для среднего слоя j принимают вид:

$$R_{j-1,j} = a_{j-1}^4 \left[\frac{R_{j,j+1} + F_{j-1,j}^R}{R_{j,j+1} F_{j-1,j} + 1} \right], \quad (28)$$

где

$$\begin{aligned}
R_{j,j+1} &= a_j^2 F_{j,j+1}^R, \\
F_{j,j+1}^R &= \frac{f_j - f_{j+1}}{f_j + f_{j+1}}, \\
a_j &= \exp\left(-i \frac{\pi}{\lambda} f_j d_j\right), \\
f &= \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta_j}.
\end{aligned} \tag{29}$$

Опять же, для подложки берется значение $R = 0$, а для верхнего слоя можно упростить до $f_j = \theta_j$ и $a_j = 1$.

Рентгеновская рефлектометрия проводилась на лабораторном рентгеновском приборе ARL X`TRA в геометрии Брэгга-Брентано. В качестве источника излучения использовали рентгеновскую трубку с медным анодом ($\text{CuK}\alpha$). Для двух серий ML $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$ проводилось моделирование экспериментальных кривых рентгеновской рефлектометрии. Моделирование осуществлялось с помощью программного пакета GenX [58]. С его помощью удалось установить толщины слоёв и прослойки, плотности и шероховатости слоев.

2.4. Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС, USXES)

В твердом теле при переходах электронов из валентной зоны и локализованных состояний на внутренний уровень атома, на котором тем или иным способом образована вакансия, возникает рентгеновское эмиссионное излучение. Внутренний уровень в твердом теле энергетически локализован, поэтому возникающие рентгеновские эмиссионные полосы (РЭП) отражают распределение электронных состояний в валентной зоне твердого тела [59,60]. На рис. 2.4.1 приведено схематичное изображение образования рентгеновской эмиссионной полосы в кремнии.

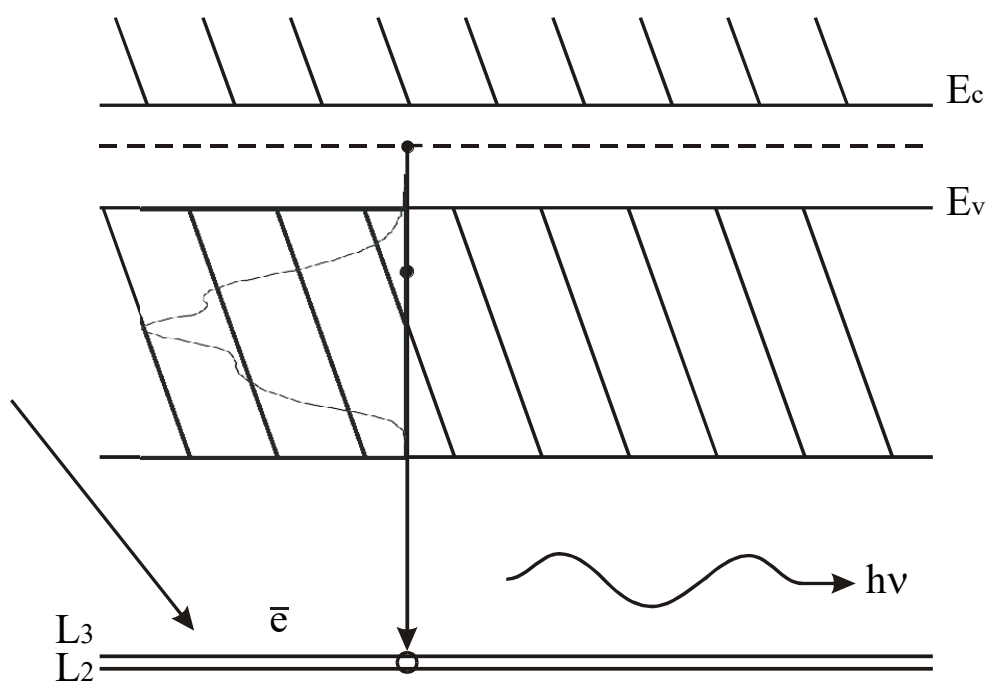


Рис. 2.4.1. Схематическое изображение образования рентгеновской эмиссионной полосы.

При переходе электронов из валентной зоны на $L_{2,3}$ - уровень ($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$) возникает $L_{2,3}$ - эмиссионная полоса. Распределение интенсивности в

эмиссионных полосах в одноэлектронном приближении может быть записано в виде:

$$I(E) \sim \sum_f |M_{if}|^2 \delta(E_i - E_f - h\nu), \quad (30)$$

где $M_{if} = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_f dV$ – матричный элемент вероятности перехода электрона из валентной зоны с волновой функцией ψ_f и собственным значением E_f на вакансию внутреннего уровня с волновой функцией ψ_i и собственным значением E_i , $\hat{H}$ – оператор возмущения, f – совокупность квантовых чисел, характеризующих собственные значения энергии E_f и собственные волновые функции ψ_f , $h\nu$ – энергия излучаемого кванта.

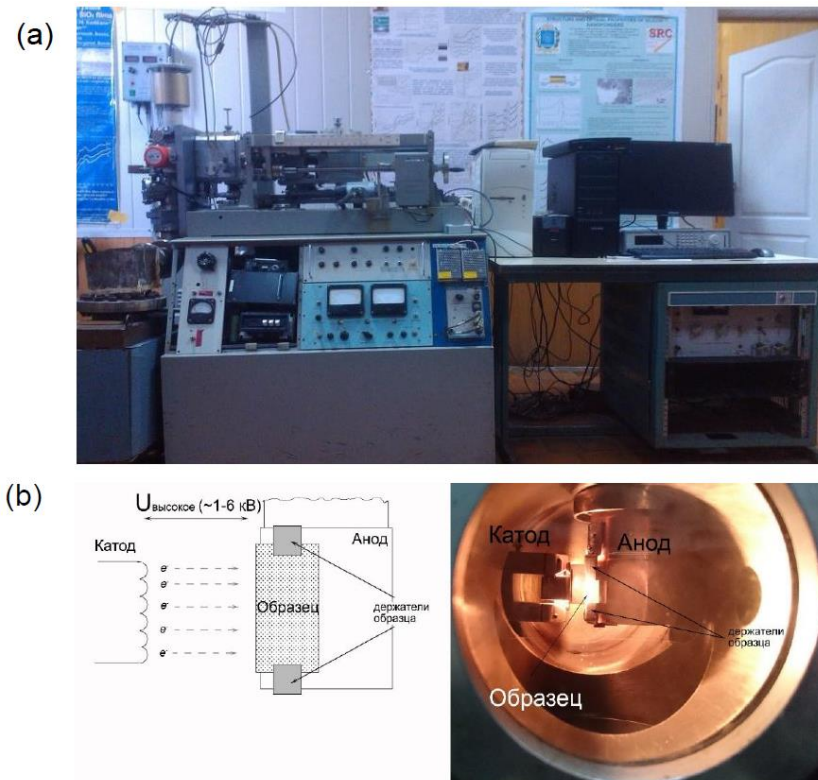


Рис. 2.4.2. Рентгеновский спектрометр монохроматор РСМ-500 (а); рентгеновская трубка в процессе съемки и ее схема (б).

Учитывая, что энергия внутреннего уровня E_i фиксирована, а разность $E_i - h\nu = E$ соответствует энергии электрона в валентной зоне относительно уровня $L_{II,III}$, можно записать:

$$I(E) \sim \nu^3 \cdot \sum_f \delta(E - E_f) |M_{if}|^2 \quad (31)$$

В настоящей работе эмиссионные Si $L_{2,3}$ - спектры были получены на рентгеновском спектрометре - монохроматоре РСМ-500 (рисунок 2.4.2), который позволяет исследовать спектры в диапазоне длин волн 1-55 нм [61].

Исследуемая многослойная наноструктура помещалась на анод рентгеновской трубки. Вариация напряжения на рентгеновской трубке в интервале 1 – 6 кВ обеспечивала изменение глубины анализируемого слоя от 10 до 120 нм. Для качественного и количественного анализа фазового состава образцов проводилось математическое моделирование экспериментальных спектров с использованием ранее снятых в нашей лаборатории и известных в литературе эталонных спектров элементов и соединений (рис. 2.4.3) [62–64].

Таким образом, исследование рентгеновских эмиссионных спектров в ультрамягкой области дает возможность исследовать распределение фазового состава по глубине.

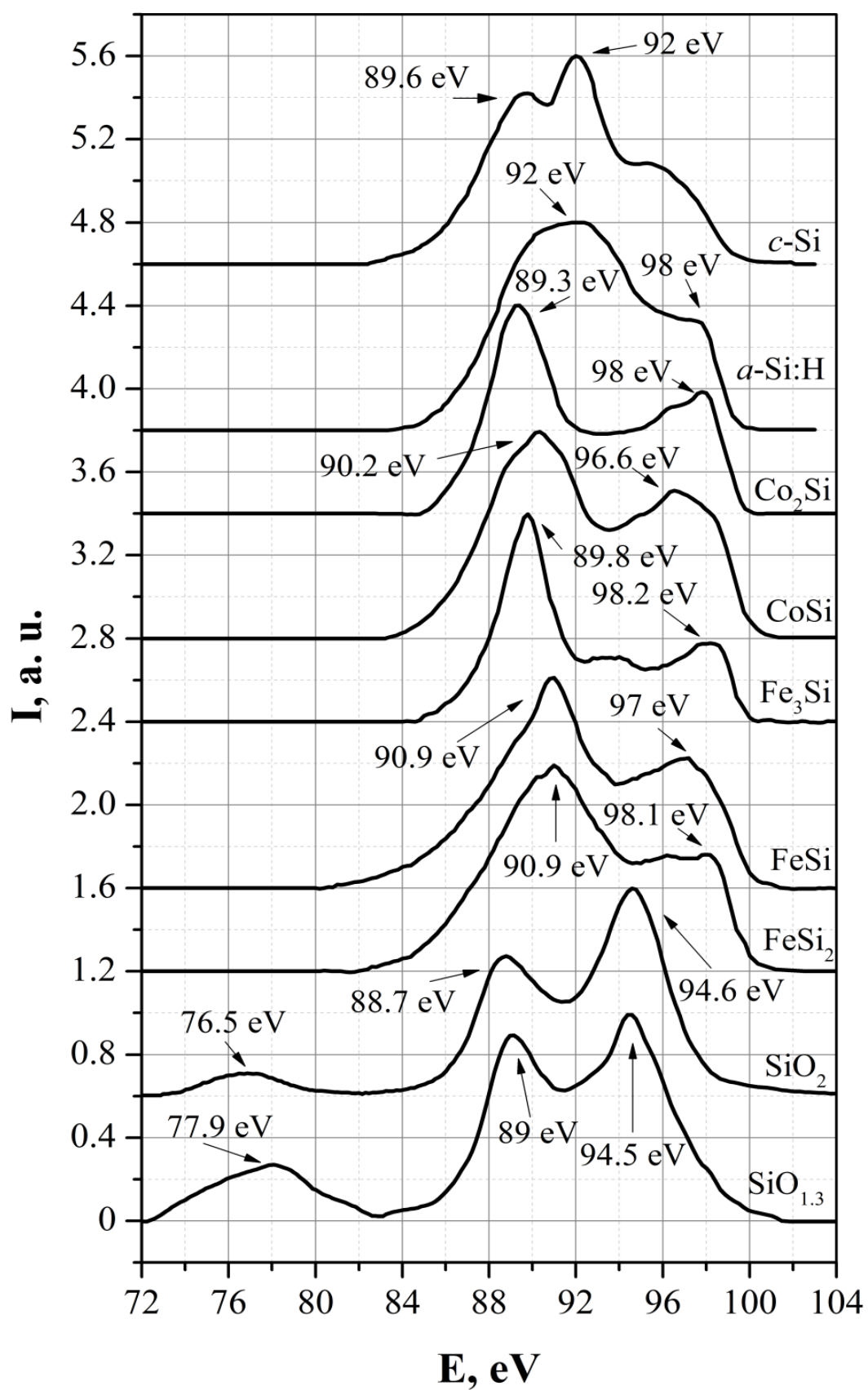


Рис. 2.4.3. Si $L_{2,3}$ - рентгеновские эмиссионные спектры эталонов, использованные для моделирования экспериментальных спектров ML.

2.5. Исследование электротранспортных свойств

Оценка магниторезистивного эффекта проводилась с помощью измерения электрического сопротивления образцов при наличии и в отсутствии внешнего магнитного поля. Для этого был использован четырёхзондовый метод Ван-дер-Пау на установке ECOPIA HMS-3000 (рисунок 2.6.1), предназначенной для измерения концентрации носителей заряда и их подвижности, удельного сопротивления и эффекта Холла, на кафедре физики твердого тела и наноструктур ВГУ [65,66]. Многослойная наноструктура была включена в электрическую цепь СІР-геометрией (измерение в плоскости подложки). В такой конфигурации электрический ток распространяется вдоль слоёв сверхструктуры. Величина магнитного поля постоянного магнита составляла 0.553 Тл.



Рис. 2.6.1. Установка ECOPIA HMS-3000 для измерения эффекта TMR.

Величина удельного сопротивления вычислялась по стандартной формуле $\rho = R\omega t/l$, где R – электрическое сопротивление, ω – ширина образца, t – общая толщина многослойной наноструктуры, полученная моделированием кривых рентгеновской рефлектометрии, и l – расстояние между потенциальными контактами. Для проведения электрофизических измерений на поверхность образцов были нанесены медные контакты магнетронным распылением.

Импедансная спектроскопия осуществлялась при помощи импедансметра Элинс Z-1500J на кафедре ФТТ и НС в ВГУ. Импедансметр Z-1500J (рисунок 2.6.2) обладает высоким максимальным частотным пределом в 3 МГц, минимальным – 1 миллигерц. Такая широкополосность позволяет использовать прибор, как в высокочастотных классических твердотельных приложениях, так и исследовать низкочастотные процессы. Обработка данных осуществлялась с помощью программного комплекса EIS Spectrum Analyser [67].

Импедансная спектроскопия композитных систем основана на измерении зависимости комплексного электрического сопротивления Z от частоты $f = \omega/2\pi$ переменного тока. На основе анализа спектров можно исследовать морфологические особенности нанокомпозита и электрофизические параметры. Важным этапом анализа является моделирование спектров с последующим построением эквивалентных схем замещения, состоящих из разнообразных элементов (резисторов, катушек индуктивности, конденсаторов и других).



Рис. 2.6.2. Импедансметр Elins Z-1500J и измеритель иммитанса Instek LCR -819.

Перейдём к рассмотрению нанокompозитного материала доперколяционного состава. Если проводящая фаза случайно распределена по объёму многослойной наноструктуры, то в переносе заряда также будет участвовать диэлектрическая матрица нанокompозитного слоя и полупроводниковая прослойка. Их удельное электрическое сопротивление много больше сопротивления металлических частиц CoFeV и CoFeZr . В связи с этим, у порога перколяции непроводящая матрица будет оказывать наибольшее влияние на электротранспортные свойства ML. На рисунке 2.6.3 продемонстрированы упрощенное схематическое изображение нанокompозитного материала доперколяционного состава и его эквивалентная схема замещения.

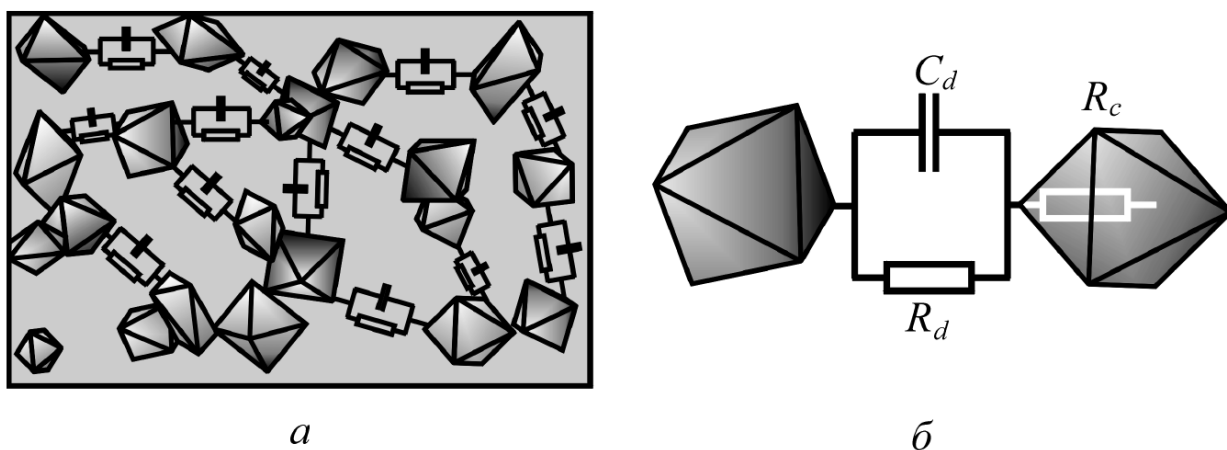


Рис. 2.6.3. Схема нанокompозитного материала с составом до порога перколяции (а) и его эквивалентная схема замещения (б).

На схеме изображена резистивно-емкостная связь между кластерами металлической фазы в виде параллельных RC - цепей. Так как в доперколяционном нанокompозите проводящие частицы разделены непроводящей матрицей, то эквивалентная схема замещения содержит два последовательно соединенных резистора. Резистор R_c соответствует электросопротивлению металлических кластеров. Второй резистор R_d отвечает за сопротивление непроводящей матрицы и прослойки. Этот резистор зашунтирован конденсатором C_d , емкость которого относится к емкости непроводящей матрицы между металлическими частицами.

Построение экспериментальных результатов в виде годографа импеданса и зависимости действительной и мнимой составляющих импеданса доперколяционного нанокompозита имеет вид полуокружности, пересекающей ось Z' в двух местах (рисунок 2.6.4). При выполнении условия, когда электросопротивление непроводящей матрицы намного больше сопротивления металлической фазы, низкочастотные измерения импеданса позволяют оценить R_d .

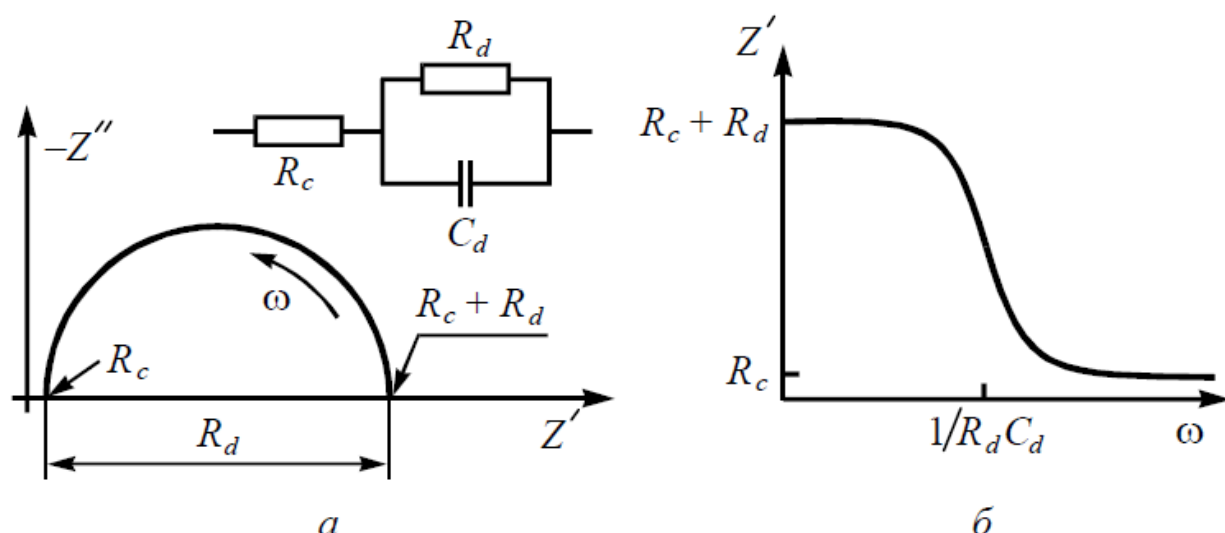


Рис. 2.6.4. Годограф импеданса доперколяционного нанокompозита (а);
зависимость действительной части импеданса от частоты (б).

Также, для сравнения, на рисунке 2.6.5 приведена схема нанокompозитного материала с составом после порога перколяции. Превышение порога перколяции приводит к образованию «бесконечного» токопроводящего кластера, пронизывающего образец от контакта до контакта. В связи с этим, перенос заряда преимущественно осуществляется по металлическому кластеру. Таким образом, эквивалентная схема замещения такого нанокompозита представляет собой последовательно соединенный резистор R_c и индуктивность L_c .

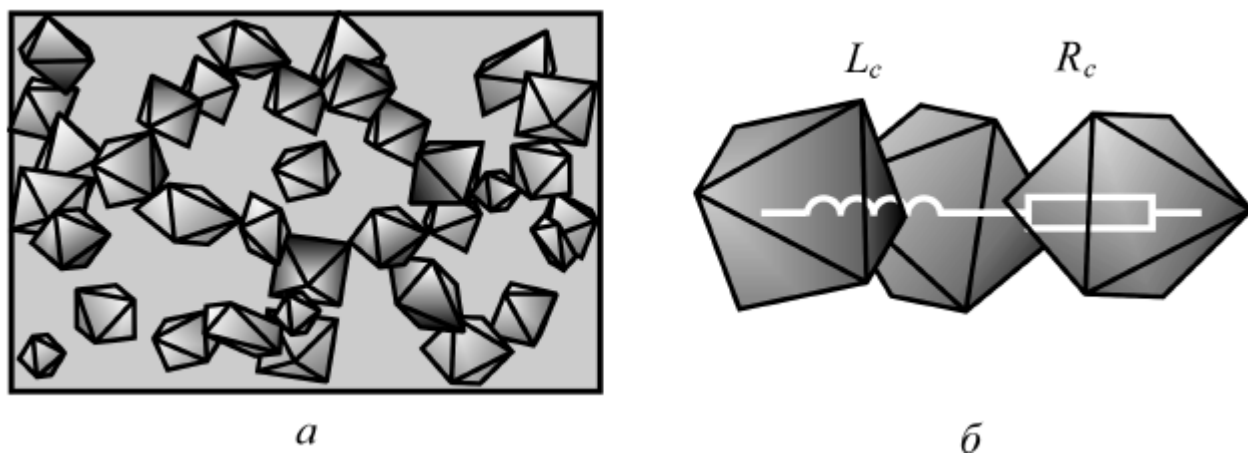


Рис. 2.6.5. Схема структуры постперколяционного нанокompозита (а); его
эквивалентная схема замещения (б).

Годограф импеданса постперколяционного нанокompозита имеет вид прямой, параллельной оси Z'' и выходящей из точки R_c на оси Z' (рисунок 2.6.6). В приведенном случае доминирует индуктивная составляющая, поэтому на рисунке $Z'' = \omega L$.

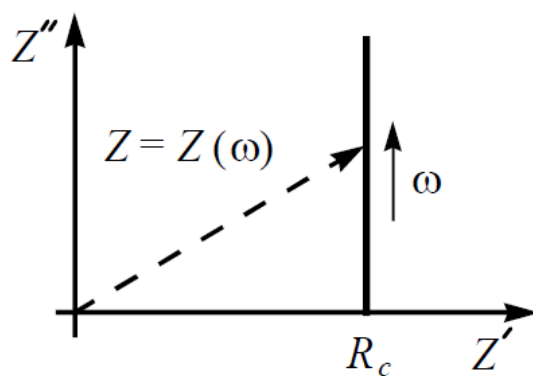


Рис. 2.6.6. Годограф импеданса постперколяционного нанокompозита.

Глава 3. Результаты экспериментальных исследований многослойных наноструктур на основе CoFeZr

3.1. ML - I [(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)/a-Si:H]₄₁

На рис. 3.1.1 показана дифракционная картина ML - I [(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)/a-Si:H]₄₁ на углах 48 - 56° [52].

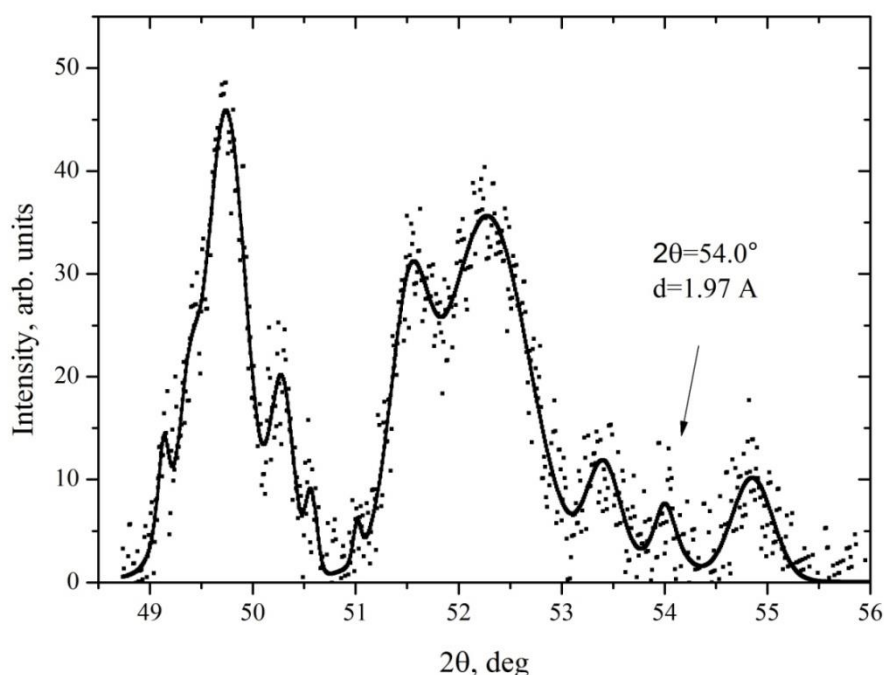


Рис. 3.1.1. – Картина рентгеновской дифракции ML - I [(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)/a-Si:H]₄₁ на ситалловой подложке: точками изображена экспериментальная кривая, сплошной - суммарная модельная кривая. Стрелкой указан пик, свидетельствующий о наличии низших силицидов Fe и Co (Co K_α излучение).

После сопоставления с дифракционной картиной ситалловой подложки, можно выделить пик $2\theta = 54.00^\circ$ ($d = 1.97 \text{ \AA}$). Этот пик можно отнести к силицидам Co₂Si (пространственная группа *Pnma*, $a = 0.4918 \text{ нм}$, $b = 0.3738 \text{ нм}$, $c = 0.7109 \text{ нм}$), CoSi (пространственная группа *P2₁3*, $a = 0.44445 \text{ нм}$), Co_{0.4}Fe_{0.6}Si, Fe₃Si (пространственная группа *Fm3m*, $a = 0.5651 \text{ нм}$) (табл. 3.1.1):

Таблица 3.1.1. Некоторые сведения о картинах рентгеновской дифракции в кристаллических структурах фаз силицидов и интерметаллидов (ICDD Database), присутствие которых возможно в исследуемых ML.

Фаза	Центр пика, $2\theta^\circ$	d , Å	I, у. е., %	h k l
Co ₂ Si	53.9	1.97	74	0 1 3
CoSi	53.6	1.98	100	2 0 1
Co _{0.4} Fe _{0.6} Si	53.5	1.99	100	-
Fe ₃ Si	53.3	1.99	100	1 0 -1
CoFe	52.8	2.01	100	1 0 1

Его низкая интенсивность обусловлена малым количеством образующихся силицидов и рентгеноаморфностью всей наноструктуры. Наиболее интенсивный пик Co₂Si на $2\theta = 53.14^\circ$ ($d = 2.00$ Å) мы не рассматриваем, из-за его наложения на пик ситалловой подложки.

Таким образом, данные рентгеновской дифракции дают основание предполагать образование силицидов кобальта и железа, а также интерметаллида CoFe в процессе формирования ML. Ввиду рентгеноаморфности исследуемых материалов мы решили провести их исследование методом УМРЭС с использованием моделирования спектров Si $L_{2,3}$. Эти спектры существенно изменяются в зависимости от ближайшего окружения атома, что, по нашему мнению, позволит решить вопрос об образовании кремнийсодержащих фаз [52].

На рис. 3.1.2 представлены Si $L_{2,3}$ ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры ML - I на глубинах анализа до 10 нм, 60 нм и 120 нм.

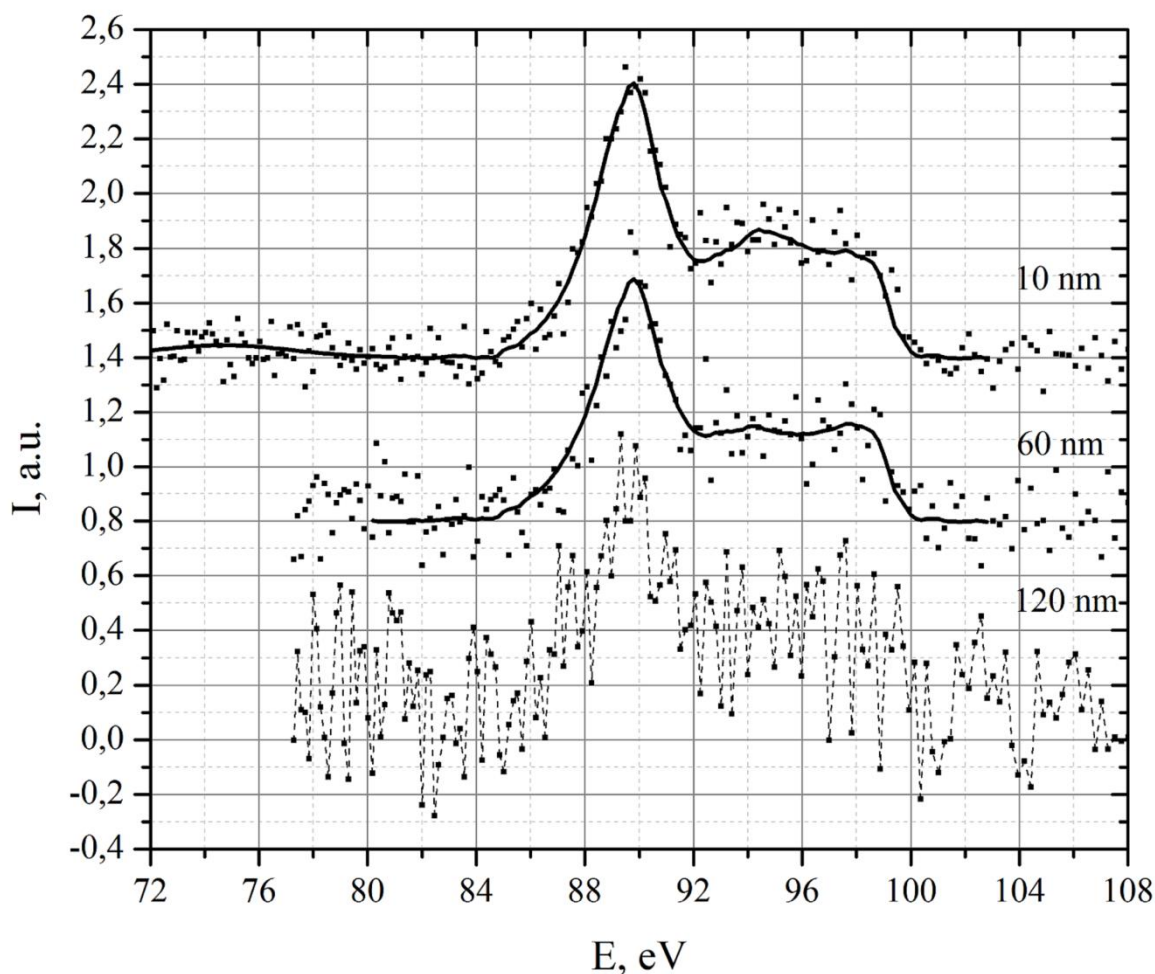


Рис. 3.1.2. - Si $L_{2,3}$ рентгеновские эмиссионные спектры ML – I $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})/a-Si:H]_{41}$ на глубинах исследования до 10 нм, до 60 нм и до 120 нм (точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - модельный спектр, пунктирной линией обозначен спектр на глубине анализа до 120 нм, моделирование которого затруднено ввиду слабости сигнала).

В этих спектрах можно выделить две области энергий: область главного максимума (86 - 92 эВ) и область плеча (92 - 100 эВ). На глубине анализа до 10 нм, в области низких энергий фотонов, существует узкий симметричный пик с центром несколько ниже 90 эВ, ассоциирующийся с несвязывающими Si 3s-орбиталями низших силицидов (рис. 2.4.3). Очевидно, что s - пик сужается при переходе от высших силицидов к низшим. Как указывается в [62], s - состояния Si не участвуют в связях с атомами металла, поэтому ширина этого пика, по существу, определяется перекрытием

волновых функций соседних атомов кремния. В богатых металлами силицидах, межатомные Si - Si расстояния в соответствии с кристаллической структурой фаз наибольшие: так величина межатомного расстояния Si - Si в силициде Fe₃Si, равна 3.999 Å. В плечевой области наблюдается пик около 95 эВ, а вблизи уровня Ферми имеется широкий пик с максимумом приблизительно 98 эВ. Небольшой пик около 95 эВ показывает наличие малого количества оксида кремния SiO₂:H в поверхностных слоях наноструктуры. Широкий пик с центром около 98 эВ относится к перекрытию *d* - состояний железа и кобальта с *d*-состояниями кремния [68]. На глубинах анализа до 60 нм, пик около 95 эВ явно уменьшается, что говорит об уменьшении количества оксида кремния по мере углубления в ML. Образование SiO₂:H в глубинных слоях ML, наиболее вероятно, связано с присутствием молекул остаточного кислорода в рабочем объеме вакуумной установки нанесения ML. В то же время, увеличение интенсивности спектра в области главного максимума двуокиси кремния в поверхностных слоях ML свидетельствует о дополнительном окислении образца при экспозиции на воздухе. На глубине до 120 нм промоделировать спектр не удалось, ввиду высокой погрешности при его регистрации, но можно отметить, что структура спектра соответствует богатому металлом силициду, как и в более тонких слоях ML.

После моделирования спектров ML с использованием эталонов (рис. 2.4.3), мы получили сведения о составе ML на двух глубинах анализа (табл. 3.1.2):

Таблица 3.1.2. Результаты расчёта фазового состава ML - I [(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)/a-Si:H]₄₁ на двух глубинах анализа.

Глубина анализа, нм	Фазовый состав, %	
	Fe ₃ Si	SiO ₂ :H
10	80	20
60	90	10

Отсутствие в модельном фазовом составе аморфного кремния говорит о том, что этот компонент многослойной наноструктуры вступил в соединение с железом и кислородом, образуя включения из низшего силицида железа (Fe_3Si) и малого количества оксида ($\text{SiO}_2\text{:H}$), что соответствует результатам рентгеновской дифракции.

3.2. ML - II $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{41}$

На рис. 3.2.1 представлена дифракционная картина ML - II $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{41}$ на углах 48 - 56°.

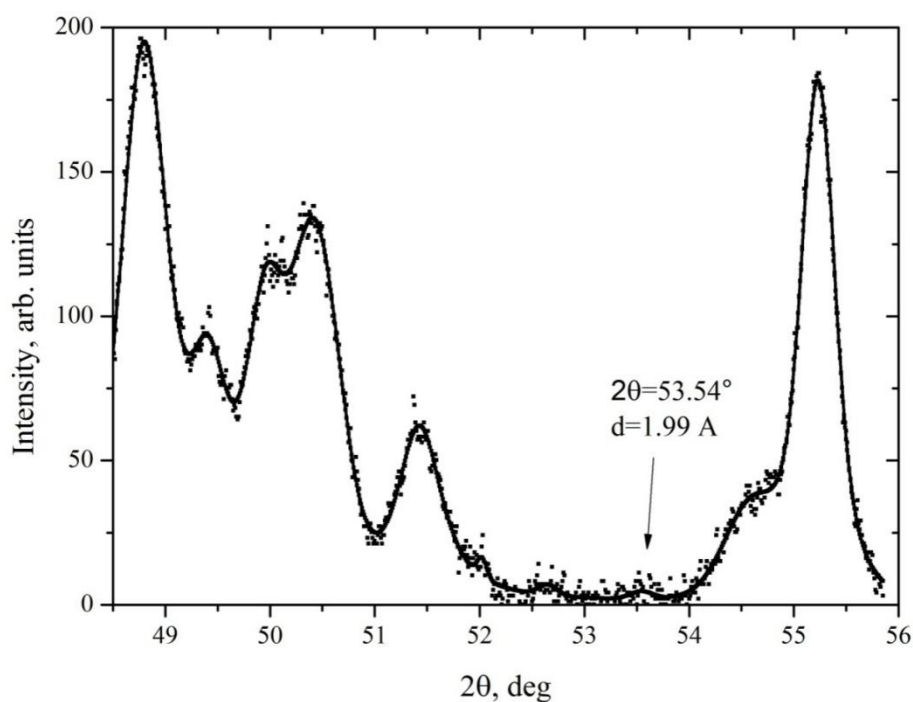


Рис. 3.2.1. – Картина рентгеновской дифракции ML - II $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{41}$ на ситалловой подложке : точками изображена экспериментальная кривая, сплошной - суммарная модельная кривая. Стрелкой указан пик, свидетельствующий о наличии низших силицидов и интерметаллида CoFe (Co K_α излучение).

В результате расчета, анализа и сопоставления положения всех пиков на снимках многослойной наноструктуры и ситалловой подложки, было найдено отражение ML $2\theta = 53.54^\circ$ ($d=1.99 \text{ \AA}$). Этот пик можно отнести к силицидам CoSi, $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Si}$, Fe_3Si и Co_2Si , а также к интерметаллиду CoFe (пространственная группа $Pm\bar{3}m$, $a = 0.2856 \text{ нм}$) (табл. 3.2.1).

На рис. 3.2.2 представлены Si $L_{2,3}$ рентгеновские эмиссионные спектры ML - II $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si:H]_{41}$ на глубинах анализа до 10 нм, до 60 нм и до 120 нм [52].

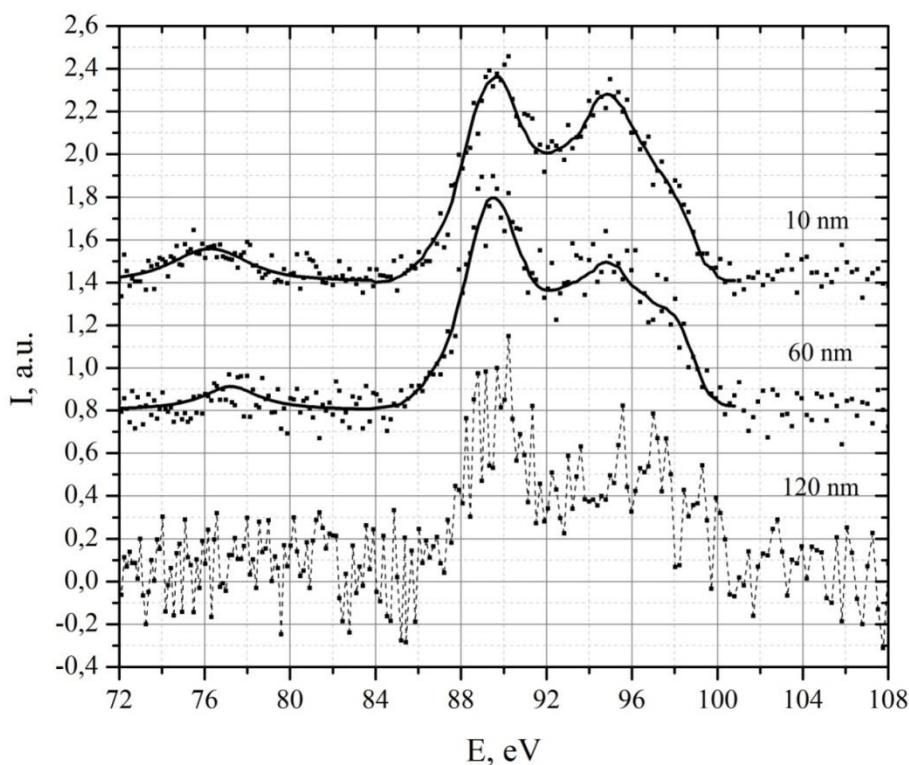


Рис. 3.2.2. Si $L_{2,3}$ рентгеновские эмиссионные спектры ML - II $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si:H]_{41}$ на глубинах исследования 10 нм, 60 нм, 120 нм (точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - модельный спектр, пунктирной линией обозначен спектр на глубине анализа 120 нм, моделирование которого затруднено ввиду слабости сигнала).

На глубине 10 нм спектр имеет два ярко выраженных пика (90, 95 эВ) и небольшой выступ в зоне высоких энергий фотонов (98 эВ). Симметричный s - орбитальный пик, отнесенный нами ранее к низшему силициду железа имеет заметно большую ширину, относительно образца, показанного на рис. 3.1.2. Пик, наблюдающийся около 95 эВ, соответствующий оксиду кремния ($SiO_2:H$), более интенсивный по

сравнению с рис. 3.3.2. Максимумы этого оксида на 90 и 95 эВ отображают Si 3s - состояния, гибридные с O 2p - состояниями. Ввиду этого можно предполагать, что уширение пика при 90 эВ обусловлено наложением низкоэнергетических пиков низших силицидов и оксидов кремния. Дополнительно о присутствии оксида свидетельствует относительно малоинтенсивный пик при энергии 76 эВ, который относится к оксиду кремния и отражает взаимодействие O 2s - Si 3s. Образование связей Si - O в оксидах кремния и рост их количества приводит к перераспределению электронов от кремния к кислороду. Чем больше атомов кислорода окружают атом кремния, тем больше этот эффект. Ввиду этого происходит увеличение интенсивности структуры, связанной происхождением с O 2s - Si 3s и ее смещение в область больших энергий фотонов с увеличением числа атомов кислорода в ближайшем окружении кремния. Небольшой выступ вблизи 98 эВ определённо показывает наличие силицида. На глубине анализа до 60 нм, спектр претерпевает заметные изменения. Пик 3s - состояний кремния сужается. Также уменьшилась интенсивность оксидного пика на 95 эВ, что говорит как о снижении количества оксида кремния, так и снижении числа атомов кислорода по отношению к кремнию в структуре оксида. Об изменении стехиометрии оксида кремния можно судить и по пику O 2s - Si 3s на 77 эВ, так как одновременно со значительным уменьшением его интенсивности наблюдается низкоэнергетическое смещение относительно спектра на глубине 10 нм.

На глубине 120 нм промоделировать спектр не удалось, ввиду высокой погрешности при регистрации, но можно сделать вывод, что количество оксида кремния уменьшилось по отношению к спектру на глубине 60 нм и спектр соответствует обогащенному металлу силициду.

После моделирования спектров ML с использованием эталонных данных (рис. 2.3.2) мы получили состав ML на двух глубинах анализа (табл. 3.2.1):

Таблица 3.2.1. Результаты расчёта фазового состава ML - II

[(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)₃₅(Al₂O₃)₆₅/a-Si:H]₄₁ на двух глубинах анализа.

Глубина анализа, нм	Фазовый состав, %				
	Co ₂ Si	Fe ₃ Si	a-Si:H	SiO ₂ :H	SiO _{1.3} :H
10	10	30	10	50	0
60	30	20	10	0	40

Расчет фазового состава ML показывает наличие небольшого количества аморфного кремния, не вступившего в реакцию с кислородом и металлами. Очевидно, что в связи с использованием составной мишени Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀ - Al₂O₃, в слоях ML типа II обнаруживается больше оксида кремния, относительно ML типа I. Так же, как и в предшествующей структуре, имеет место снижение концентрации кислорода в глубинных слоях, проявляющееся в снижении интенсивности пика при 95 эВ. Природа образования оксидов кремния SiO₂:H и SiO_{1.3}:H отличается от предыдущего образца типа I. При распылении мишени, содержащей оксид алюминия, происходит диспропорционирование Al₂O₃ и высвобождающиеся атомы (молекулы) кислорода замуровываются в слоях наноструктуры, впоследствии вступая во взаимодействие с кремнием. Состав оксидных фаз, где наблюдается оксид кремния с пониженным содержанием кислорода, а также наличие в результатах моделирования аморфного кремния свидетельствует о том, что реакция металлоксидного слоя со слоем аморфного гидрогенизированного кремния отличается от таковой для случая чистого сплава. Стоит отметить то, что кремний вступает в связь не только с железом, но и с кобальтом, в отличие от предыдущего образца, причем, количество силицида кобальта увеличивается, а количество силицида железа снижается в глубинных слоях ML. Эти обстоятельства свидетельствуют об особенностях морфологии твердофазной реакции, связанной с включением в состав металлосодержащего слоя оксида алюминия. Одной из причин таких отличий может быть различие размеров элементов ML (Табл. 2.1). Образец структуры

типа II имеет на 45 % большую толщину слоев элементов по сравнению с типом I при сохранении отношения толщин металлсодержащего и полупроводникового слоев.

3.3. ML - III $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_{120}$

На рис. 3.3.1 показана картина рентгеновской дифракции ML - III.

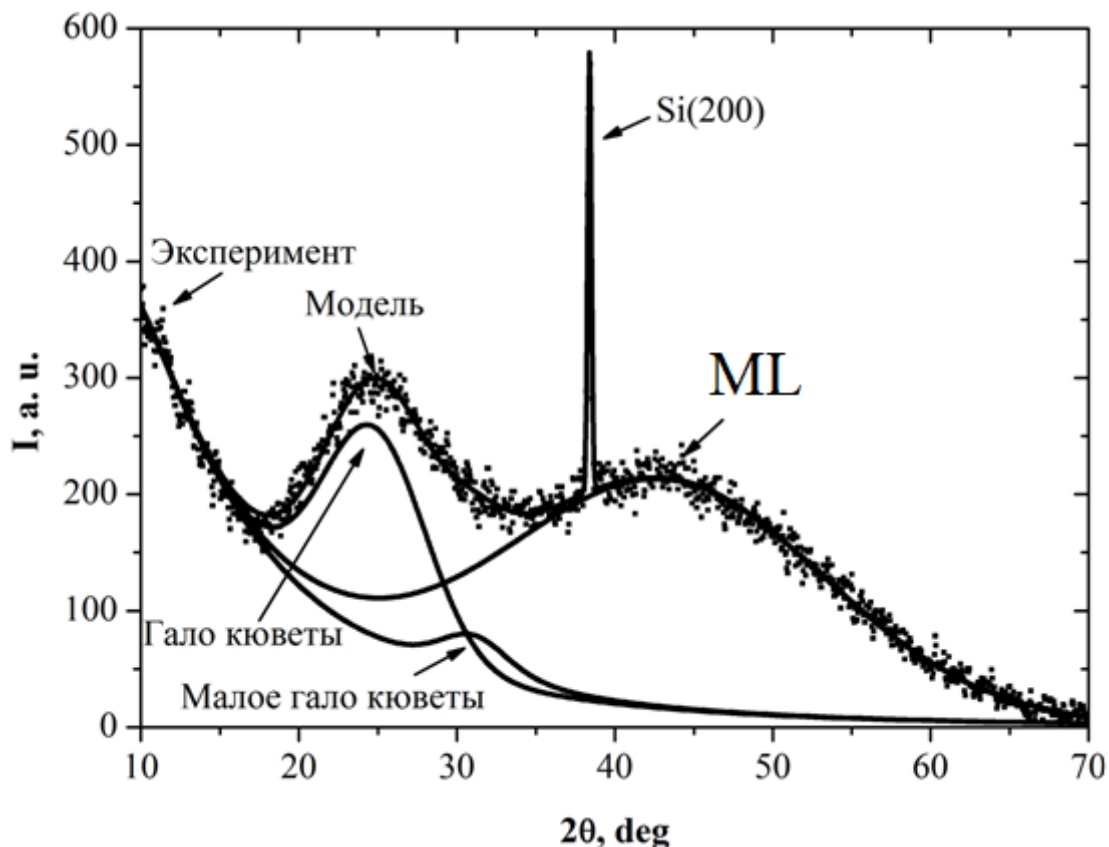


Рис. 3.3.1. - Картина рентгеновской дифракции ML

$[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_{120}$ на подложке кремния (100): точками изображена экспериментальная кривая, сплошной - суммарная модельная кривая (Co K_α излучение).

По данным рентгенофазового анализа в образцах возможно образование аморфных фаз, создающих на снимках гало с центром в 42.96° ($d=2.43 \text{ \AA}$). Они являются, главным образом, двойными и тройными оксидами кобальта, железа, алюминия (Co_3O_4 , Fe_3O_4 , CoO , Co_2O_3 , Al_2O_3 , CoAl_2O_4 , Co_2AlO_4 , $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{O}_{11}$) (ICDD Database). Также как и в предыдущем образце присутствуют две структуры гало на малых углах, относящиеся к дифракции кварцевой кюветы держателя образца и имеется пик от подложки монокристалла кремния.

Таким образом, данные рентгеновской дифракции также дают основание предполагать образование оксидов кобальта, алюминия и железа в процессе формирования многослойной наноструктуры.

Исследование ML - III ИК - спектроскопией (рис. 3.3.2) показали обширные межфазовые взаимодействия внутри металлосодержащего слоя и на интерфейсах металлосодержащий слой – кремниевая прослойка [51].

ИК-спектры ML были получены на инфракрасном Фурье-спектрометре VERTEX-70. Регистрация спектров проводилась методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием приставки ATR-Platinum с алмазной призмой.

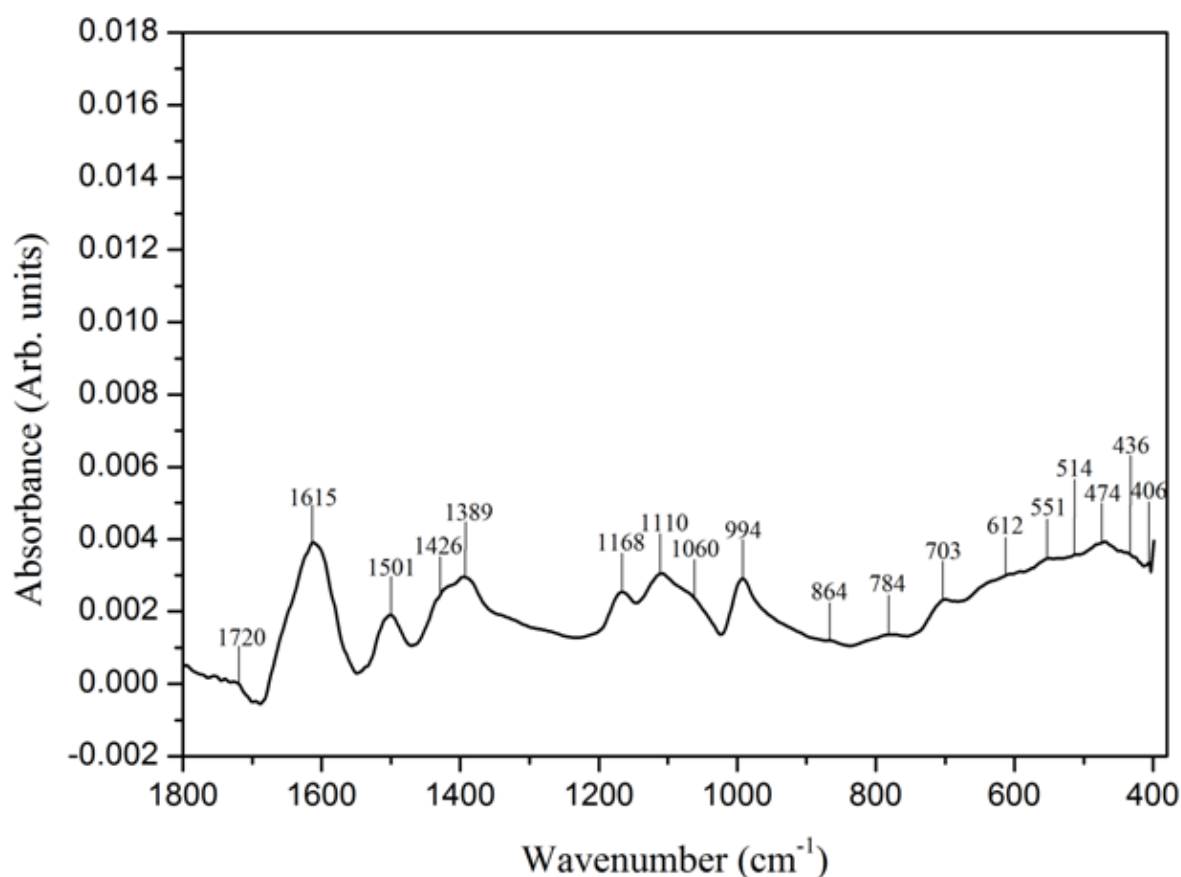


Рис.3.3.2. - ИК - спектр отражения ML –III.

Наличие мод связей Co-Fe и Fe-Zr говорит о сохранении металлического ядра внутри ферромагнитного кластера (табл. 3.3.1):

Таблица 3.3.1. Характеристические моды межатомных связей в ML-III.

	Моды, см ⁻¹								
	1615	1501	1426	1389	1323	1168	1110	1060	994
Связи	O-H [69]	O-H [69]	CH ₃ [69]	O-H [69]	Si-O [69]	Fe-O [37]	Si-O-Si [70], Al- O [71]	Zr-O-Si [72]	Si-O [70], Al-O [72]
	Моды, см ⁻¹								
	864	784	703	612	551	514	474	436	406
Связи	Si-O [70]	Zr-O [72]	Fe-O [37]	Fe-Zr [70], Al-O [72]	Co-Fe [37]	Zr-O-Si [70], Si-O-Al [72]	Co-Fe [37], Si-O-Al [72]	Si-O [69]	Fe-O [37]

Однако многочисленные моды оксидов железа и циркония показывают взаимодействие металлов кластера с кислородом, и образующиеся оксиды окружают металлическое ядро.

Диэлектрическая компонента металлсодержащего слоя Al₂O₃ мало взаимодействует и сохраняется. Также видно наличие образующегося оксида кремния, что подтвердит исследование ML с помощью УМРЭС.

На рис. 3.3.3 представлены Si L_{2,3} рентгеновские эмиссионные спектры ML - III на глубинах анализа до 10 нм, до 60 нм и до 120 нм [51].

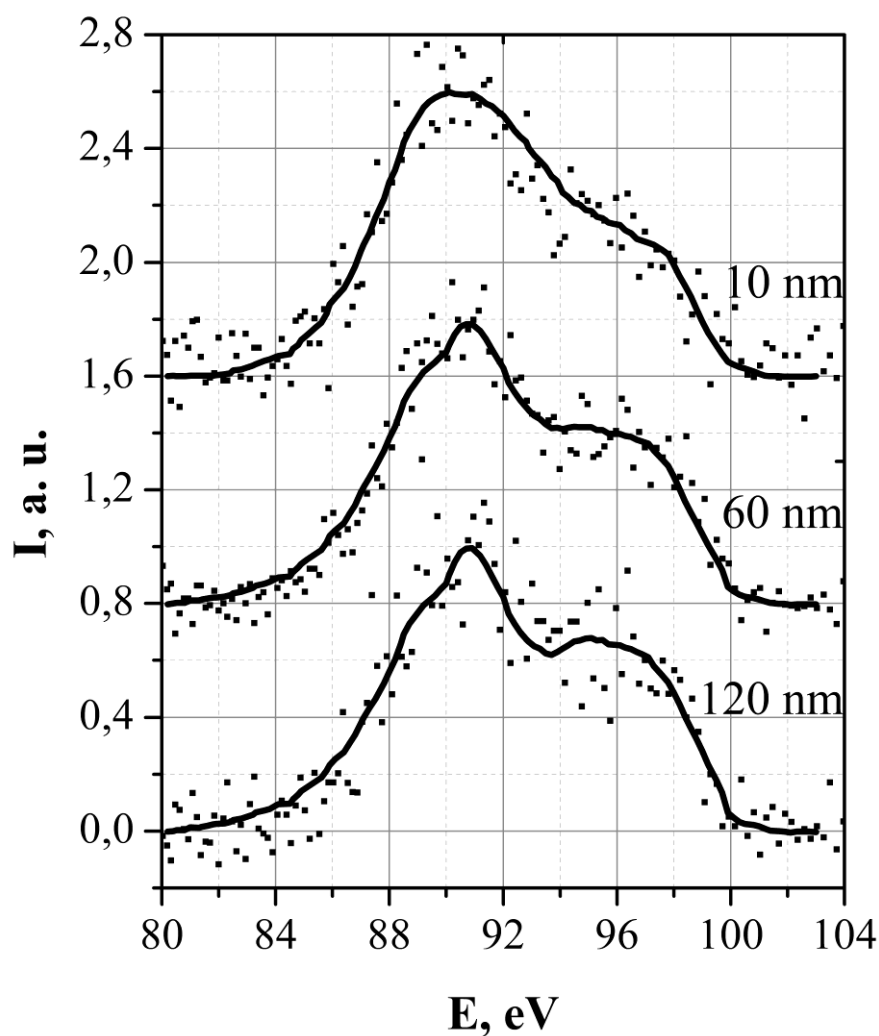


Рис. 3.3.3. - Si $L_{2,3}$ ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры ML $[\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}]_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_{120}$ на глубинах исследования до 10 нм, до 60 нм и до 120 нм (точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - модельный спектр).

Важным отличием от образца, рассмотренного ранее, является то, что в нём используется прослойка аморфного кремния без добавления водорода. Это существенно влияет на межфазовые взаимодействия на интерфейсах многослойной наноструктуры. Экспериментальный спектр поверхностного слоя ML - III (рис. 3.3.4 (а)) почти не отличим от эталонного спектра субоксида кремния $\text{SiO}_{0.47}\text{H}$.

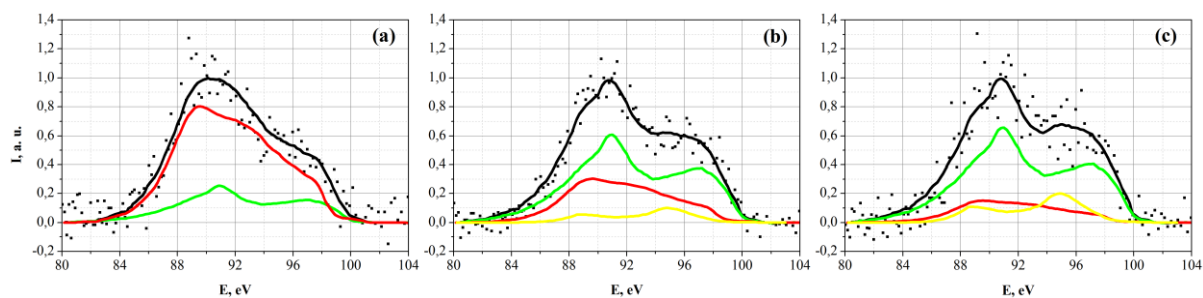


Рис. 3.3.4. - Моделирование Si $L_{2,3}$ ультрамягких рентгеновских эмиссионных спектров ML - III на глубинах исследования 10 нм (а), 60 нм (б), 120 нм (с). Спектры эталонов представлены в процентном соотношении, по результатам расчёта фазового состава (SiO_{0.47}:H - красный, FeSi - зелёный, SiO₂:H - жёлтый).

Только максимум на 90,5 эВ и более выраженная структура на 98 эВ показывают на наличие моносилицида железа FeSi (Табл. 3.3.2):

Таблица 3.3.2. Фазовый состав кремниевой прослойки ML - III по результатам моделирования Si $L_{2,3}$ спектров.

Глубина анализа, нм	Фазовый состав, %		
	FeSi	SiO _{0.47}	SiO ₂
10	20	80	-
60	60	30	10
120	70	10	20

Моносилицид железа, так же как и моносилицид кобальта, кристаллизуется в кубическую структуру B20 [73]. Это существенно усложняет исследование методом рентгеноструктурного анализа таких наносистем. Но Si $L_{2,3}$ ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры этих моносилицидов существенно различаются. Основной пик спектра FeSi узок и асимметричен с максимумом около 91 эВ и плечом, наложенным на его низкоэнергетический склон. Асимметричная форма основного пика спектра FeSi, вероятно, связана с нерегулярным числом и расстояниями

соседей Si в сложной кубической кристаллической структуре B20 FeSi. Область плеча представляет собой широкий горб между 93,5 и 100 эВ, который достигает максимума около 97 эВ. Расчет кластеров [74] на FeSi показал, что самая сильная связь между Fe и Si представляет собой орбитальные взаимодействия Si *sp* - Fe *sp* (это, вероятно, справедливо и для CoSi, поскольку оно имеет ту же кристаллическую структуру, что и FeSi). Тот же расчет также указывает на то, что хотя *d* - орбитали Fe значительно способствуют связыванию, они делают это через электростатические двухатомные взаимодействия. Это говорит о том, что большая часть интенсивности горба, центрированного на уровне 97 эВ, вероятно, связана с гибридизованными состояниями Si *sp* [62].

Спектр многослойной наноструктуры претерпевает значительные изменения на глубине анализа 60 нм (рис. 3.3.4 (б)). Главный максимум около 90 эВ расщепляется на две структуры. Чуть выше 90 эВ отчетливо появляется узкий максимум моносилицида. Ниже расположен пик от небольшого количества оксидов кремния (SiO₂, SiO_{0.47}). На глубине анализа 120 нм (рис. 3.3.4 (с)) наблюдается увеличение концентрации FeSi. Отсутствие в модельном фазовом составе аморфного кремния говорит о том, что этот компонент ML вступил в соединение с железом и кислородом, образуя включения из моносилицида железа (FeSi) и малого количества оксидов кремния.

Также для определения толщин аморфных слоёв и наличия сверхрешетки ML - III мы использовали метод рентгеновской рефлектометрии. Рефлектограмма исследуемого образца приведена на рисунке 3.3.5.

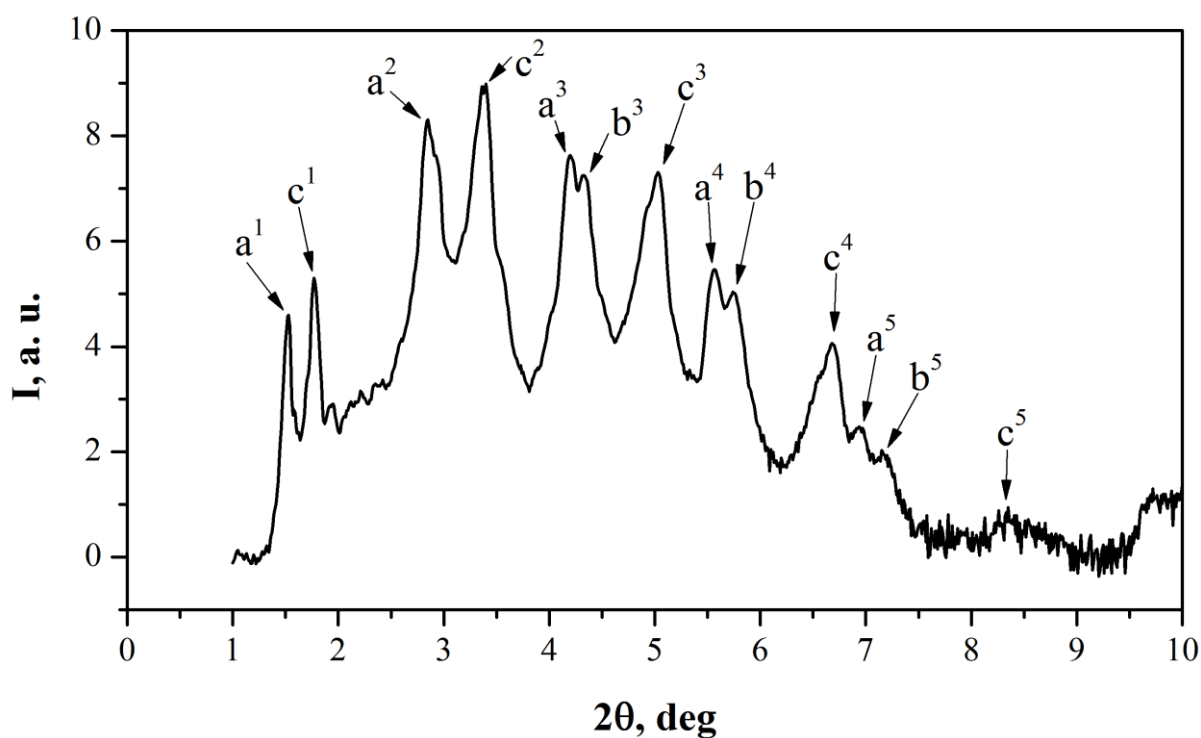


Рис. 3.3.5. – Кривая рентгеновской рефлектометрии ML - III (Cu K $_{\alpha}$ излучение).

Буквами обозначены периоды (толщины бислоёв) соответствующие системам дифракционных отражений от сверхрешётки наноструктуры, а цифрами номера порядков отражения. Расчеты максимумов отражений показывают интересные результаты (табл. 3.3.3):

Таблица 3.3.3 Толщины бислоев/слоев (нм) по данным рефлектометрии в различных порядках отражения.

№ пика	2Theta, grad	d, нм				
		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
1	1.523	6.3 (a)	12.7	19.0	25.3	31.7
2	1.764	5.3 (c)	10.7	16.0	21.4	26.7
3	1.937	4.8	9.6	14.4	19.2	24.0
4	2.829	3.2	6.4 (a)	9.6	12.8	16.0
5	3.363	2.7	5.3 (c)	8.0	10.7	13.4
6	4.181	2.1	4.3	6.4 (a)	8.5	10.7
7	4.344	2.1	4.1	6.2 (b)	8.2	10.3
8	4.999	1.8	3.6	5.3 (c)	7.1	8.9
9	5.542	1.6	3.2	4.8	6.4 (a)	8.0
10	5.745	1.5	3.1	4.6	6.2 (b)	7.7
11	6.641	1.3	2.7	4.0	5.3 (c)	6.7
12	6.944	1.3	2.6	3.8	5.1	6.4 (a)
13	7.174	1.2	2.5	3.7	4.9	6.2 (b)
14	8.376	1.1	2.1	3.2	4.2	5.3 (c)

Использовалось тоже значение критического угла отражения, что и для ML - I. Результаты показывают, что ML - III дает 5 порядков отражения от бислоев толщиной около 6.4 нм (линии aⁿ, где n - порядок отражения); толщиной 5.3 нм (линии c); толщиной 6.2 нм (линии b). Значительное отличие толщин бислоев от технологически заданной величины (6.9 нм) также связано с образованием силицидов. При этом изменения значений толщин бислоев соответствуют данным УМРЭС (табл. 3.3.2). В поверхностных слоях наноструктуры образуется около 20% силицидов, в более глубоких слоях ML содержание силицидов увеличивается до 60 и 70%, что соответствует постепенному уменьшению толщины бислоев ML (a > b > c). Отсутствие данных для отражений первого и второго порядков системы b обусловлено наложением этих отражений и отражений системы a в области малых углов дифракции.

3.4. ML - IV $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{100}$

На рисунке 3.4.1 показана дифракционная картина ML - IV.

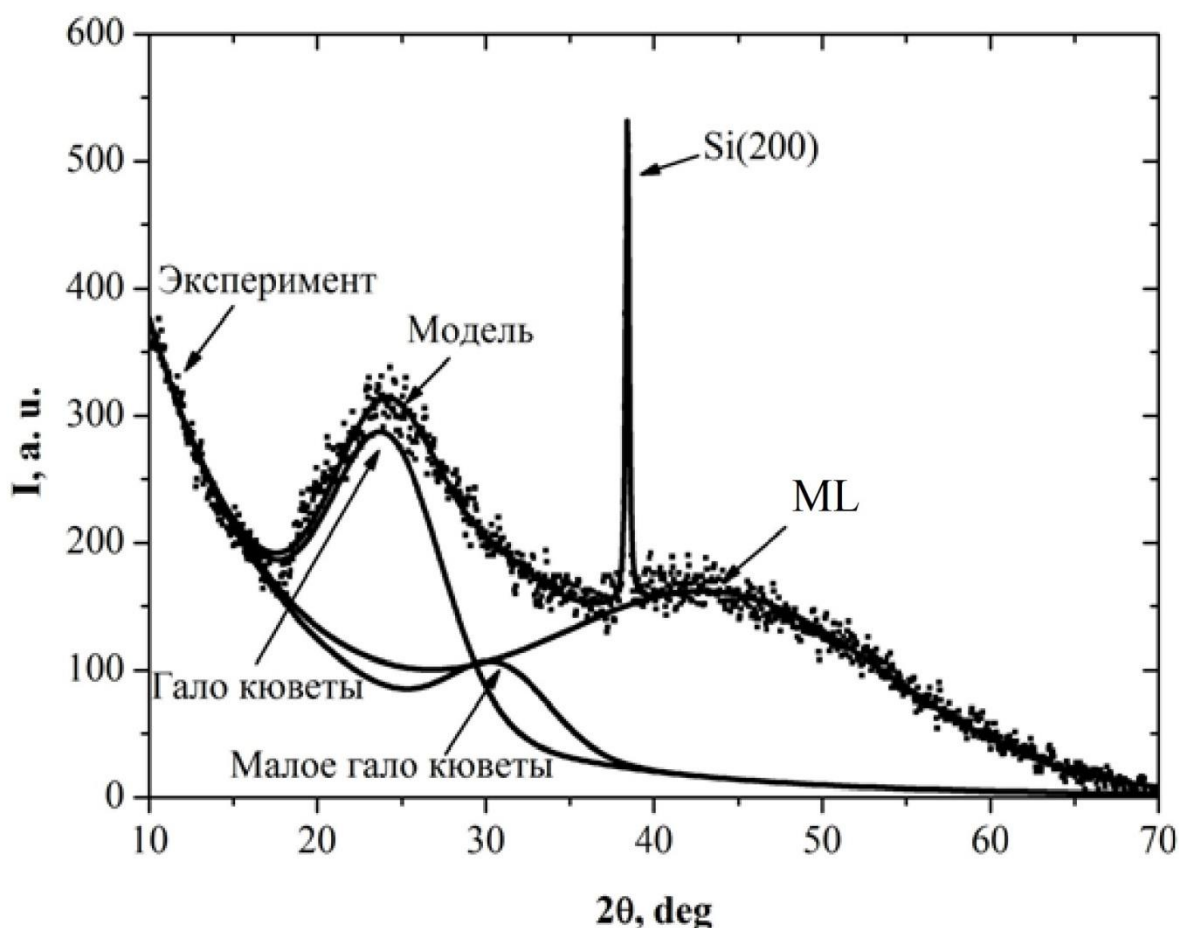


Рис 3.4.1. - Дифракционная картина ML $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{100}$ на подложке Si (100): точками изображена экспериментальная кривая, сплошной - суммарная модельная кривая (Co K_α излучение).

По данным рентгенофазового анализа в образцах возможно образование аморфных фаз, создающих на снимках гало с центром в 42.84° ($d=2.45 \text{ \AA}$). Они являются, главным образом, двойными и тройными оксидами кобальта, железа, алюминия (Co_3O_4 , Fe_3O_4 , CoO , Co_2O_3 , Al_2O_3 , CoAl_2O_4 , Co_2AlO_4 , $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{O}_{11}$) (ICDD Database). Две структуры гало на малых

углах относятся к дифракции кварцевой кюветы держателя образца. Так же присутствует пик от подложки монокристалла кремния.

Таким образом, данные рентгеновской дифракции дают основание предполагать образование оксидов кобальта, алюминия и железа в процессе формирования ML.

На рис. 3.4.2 представлены ИК - спектры отражения ML-IV.

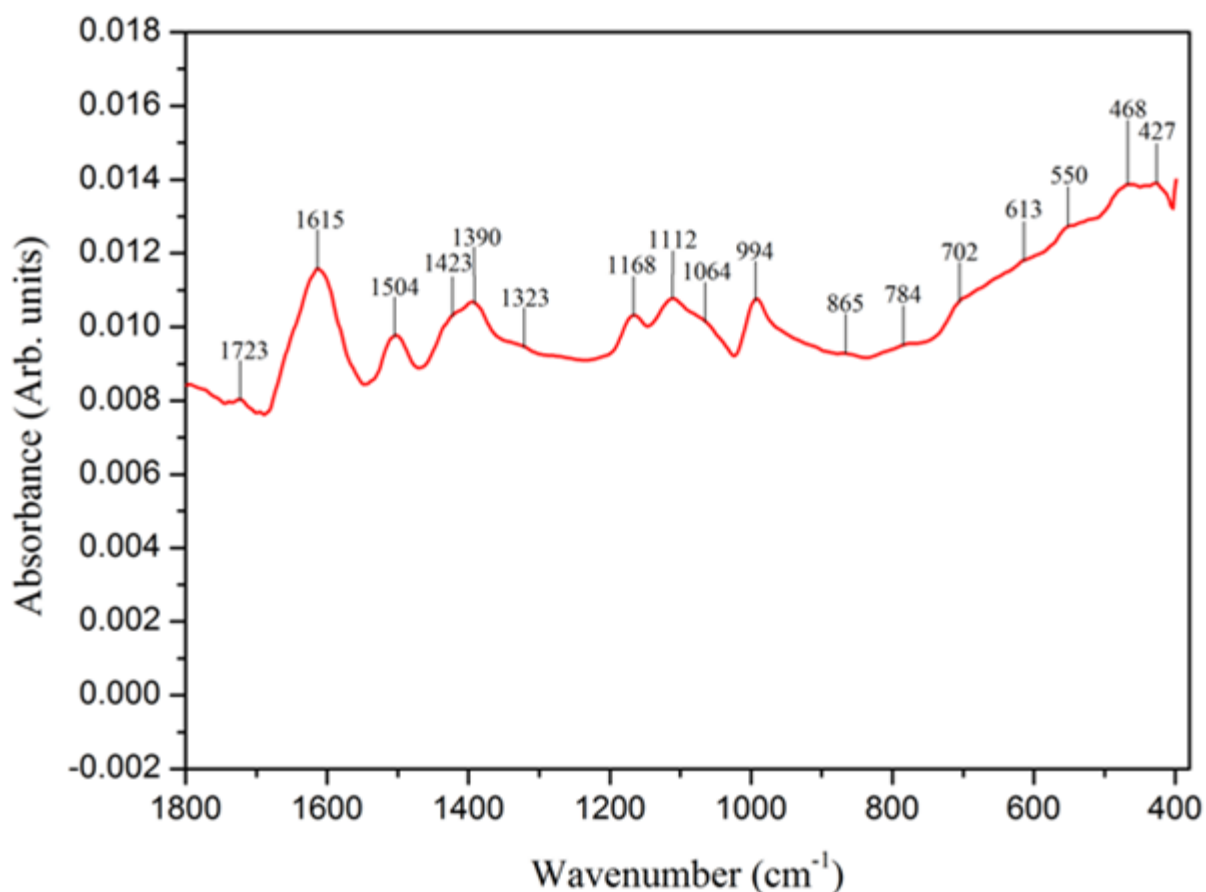


Рис. 3.4.2. - ИК-спектр отражения ML –IV.

Наиболее насыщенная область спектра отражения, снятого методом нарушенного полного внутреннего отражения, наблюдалась в пределах от 400 см⁻¹ до 1300 см⁻¹. В данной области спектров были выявлены (табл.3.4.1) и обозначены моды колебательных спектров, относящиеся к химическим связям или межатомным взаимодействиям.

Таблица 3.4.1. Характеристические моды межатомных связей в ML – IV.

	Моды, см ⁻¹							
	1615	1504	1423	1390	1323	1168	1112	1064
Связи	O-H [69]	O-H [69]	CH ₃ [69]	O-H [69]	Si-O [69]	Fe-O [37]	Si-O-Si [70], Al- O [71]	Zr-O-Si [70]
	Моды, см ⁻¹							
	994	865	784	702	613	550	468	427
Связи	Si-O [37], Al- O [37]	Si-O [70]	Zr-O [72]	Fe-O [72]	Fe-Zr [71], Al- O [71]	Co-Fe [37]	Co-Fe [37], Si- O-Al [72]	Si-O [69]

Как видно из результатов, были обнаружены межатомные связи Fe-Zr и Co-Fe в металлических кластерах, представляющих из себя ядро наногранулы. Также идентифицированы различные связи оксидов металлов Fe-O, Co-O, Zr-O. Соединениям Co₃O₄ и ZrO₂ соответствуют моды колебаний на 681 см⁻¹. При этом важно выделить моду на 1064 см⁻¹ которая соответствует силикату ZrSiO₄. Такие твердофазные реакции происходят преимущественно на границе раздела наногранул и матрицы. Стоит отметить, что металлоидная матрица Al₂O₃ мало изменяется, слабо взаимодействуя с металлической компонентой. Об этом говорят моды колебаний около 1112 см⁻¹ и 994 см⁻¹, относящиеся к нанокластерам Al₂O₃.

Обнаружение многочисленных мод колебательных спектров связи Si-O подтверждает результаты ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии об образовании оксидных фаз кремния в полупроводниковой прослойке.

Эксперименты ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии были выполнены на ультрамягком рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500. Измерения проводились в высоковакуумной камере с давлением около 1×10⁻⁶ Торр. Для 3 keV электронного возбуждения мы оцениваем глубину проникновения около 60 нм для оксида кремния SiO₂ [52]. Наши измерения проводились с использованием решетки с золотым покрытием 600 линий/мм и входной

щели 40 мкм. Разрешение прибора было около 0.2 eV для фотонов с энергией около 90 eV.

На рис. 3.4.3 представлены Si $L_{2,3}$ ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры ML - I на глубинах анализа до 10 нм, 60 нм и 120 нм.

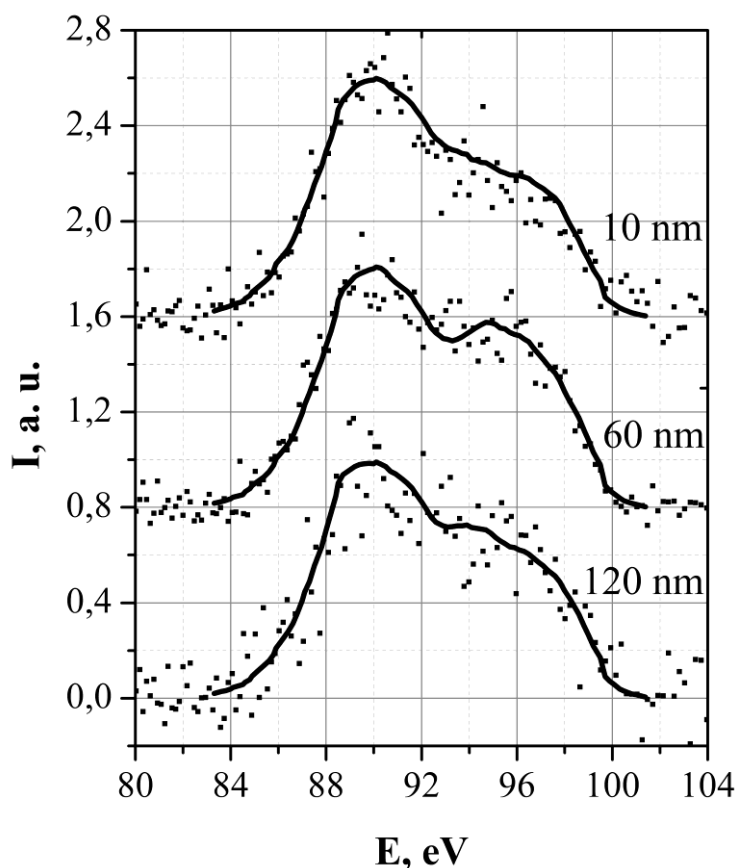


Рис. 3.4.3. - Si $L_{2,3}$ ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры ML $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si:H]_{100}$ на глубинах исследования до 10 нм, до 60 нм и до 120 нм (точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - модельный спектр).

В этих спектрах можно выделить две области энергий: область главного максимума (86 - 92 эВ) и область плеча (92 - 100 эВ). На глубине анализа до 10 нм (рис. 3.4.4 (а)), в области низких энергий фотонов, существует широкий симметричный пик с центром несколько ниже 90 эВ, ассоциирующийся с несвязывающими Si 3s - орбиталями моносилицидов. S - состояния кремния не участвуют в связях с атомами металла, поэтому

ширина этого пика определяется перекрытием волновых функций соседних атомов кремния [62].

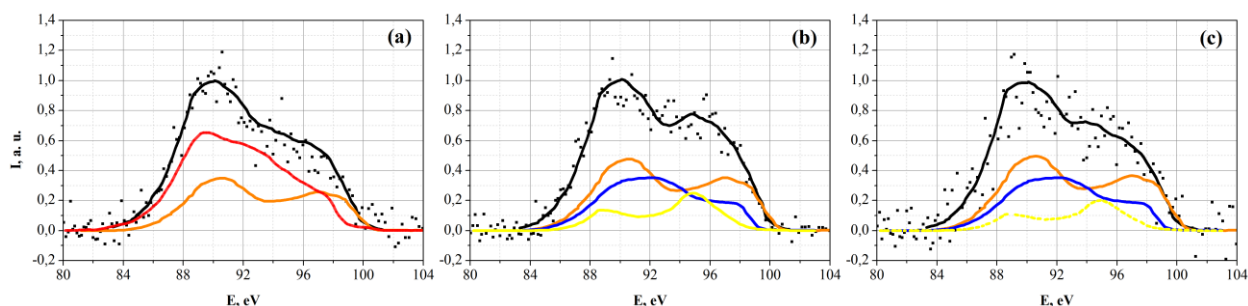


Рис. 3.4.4. - Моделирование Si $L_{2,3}$ ультрамягких рентгеновских эмиссионных спектров ML - IV на глубинах исследования 10 нм (а), 60 нм (б), 120 нм (с). Спектры эталонов представлены в процентном соотношении по результатам расчёта фазового состава (SiO_{0.47}:H - красный, CoSi - оранжевый, a-Si:H - синий, SiO₂:H - жёлтый).

Вблизи уровня Ферми, около 97 эВ, имеется пик, отражающий взаимодействие s , p - электронов кремния прослойки с d -электронами кобальта. Поэтому, по мере увеличения содержания кобальта в материале, интенсивность спектра от 93 эВ до 98 эВ будет нарастать, и эта эволюция спектра Si может быть использована для контроля содержания Co и качественных характеристик связи в системе Co - Si [68]. Содержание большого количества оксида кремния в поверхностных слоях связано с окислением образцов многослойных наноструктур на воздухе (табл. 3.4.2):

Таблица 3.4.2. Фазовый состав кремниевой прослойки ML - IV по результатам моделирования Si $L_{2,3}$ спектров.

Глубина анализа, нм	Фазовый состав, %			
	CoSi	SiO ₂	SiO _{0.47}	a-Si
10	30	-	70	-
60	40	30	-	30
120	50	10	-	40

На глубине анализа 60 нм, спектр серьёзно меняется (рис. 3.4.4 (б)). В области плеча на 95 эВ появляется пик, относящийся к оксиду кремния (SiO₂:H). Максимум на 95 эВ отображает Si 3s - состояния, гибридизованные с O 2p - состояниями [75]. Так же увеличивается концентрация CoSi. В глубинных слоях концентрация SiO₂:H уменьшается (рис. 3.4.4 (с)). Образование SiO₂:H в глубинных слоях ML связано с присутствием молекул остаточного кислорода в рабочем объеме вакуумной установки нанесения ML. Таким образом, результаты неразрушающего послойного анализа ML - I методом УМРЭС показывают, что в поверхностных слоях доминируют оксидные фазы кремния. В глубинных слоях доминирует моносилицид кобальта и аморфный кремний, не вступивший в соединение с кислородом и металлами сплава.

Для определения толщин аморфных слоёв и наличия сверхрешетки ML - IV мы использовали метод рентгеновской рефлектометрии. Рефлектограмма исследуемого образца приведена на рис. 3.4.5. Буквами обозначены системы дифракционных отражений, соответствующие периоду сверхструктуры или толщине бислоя наноструктуры, а цифрами номера порядков отражения.

Расчеты максимумов отражений показывают интересные результаты (табл. 3.4.3).

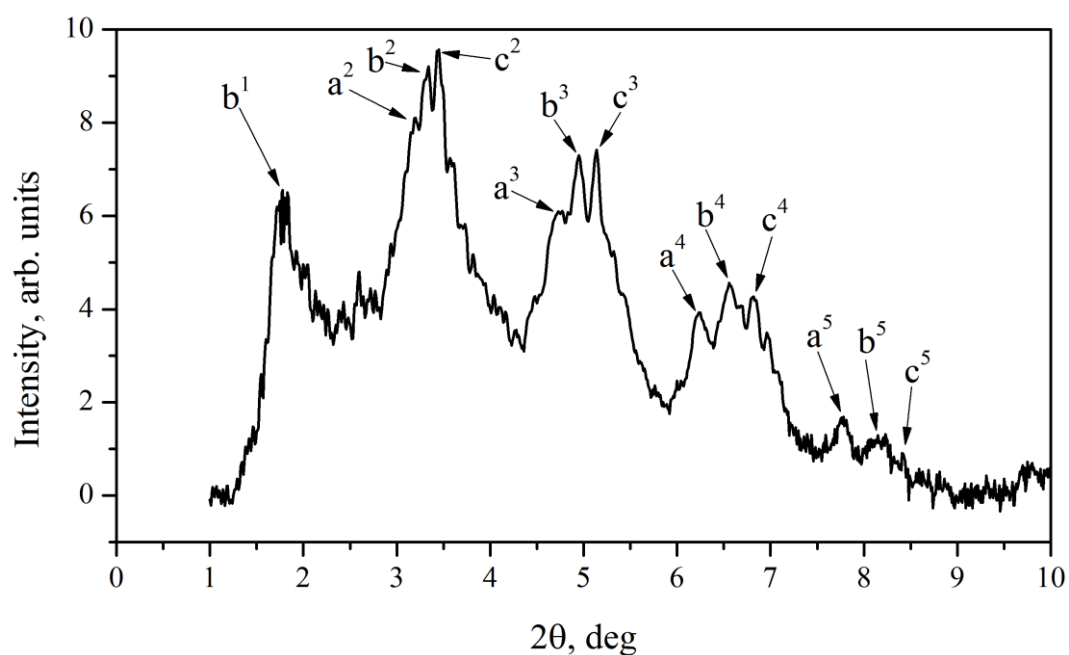


Рис.3.4.5. – Кривая рентгеновской рефлектометрии ML - IV (Cu K α излучение).

Таблица 3.4.3. Толщины бислоев/слоев (нм) по данным рентгеновской рефлектометрии в различных порядках отражения.

№ пика	2Theta, grad	<i>d</i> , нм				
		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
1	1.745	5.4 (b)	10.8	16.2	21.6	27.0
2	2.03	4.6	9.1	13.7	18.3	22.9
3	2.415	3.8	7.6	11.3	15.1	18.9
4	2.618	3.5	6.9	10.4	13.9	17.4
5	3.187	2.8	5.6 (a)	8.5	11.3	14.1
6	3.323	2.7	5.4 (b)	8.1	10.8	13.5
7	3.452	2.6	5.2 (c)	7.8	10.4	13.0
8	3.588	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5
9	4.720	1.9	3.8	5.7 (a)	7.6	9.4
10	4.95	1.8	3.6	5.4 (b)	7.2	9.0
11	5.13	1.7	3.5	5.2 (c)	6.9	8.7
12	6.23	1.4	2.9	4.3	5.7 (a)	7.1
13	6.58	1.3	2.7	4.0	5.4 (b)	6.7
14	6.82	1.3	2.6	3.9	5.2 (c)	6.5
15	6.97	1.3	2.5	3.8	5.1	6.4
16	7.77	1.1	2.3	3.4	4.6	5.7 (a)
17	8.17	1.1	2.2	3.3	4.3	5.4 (b)
18	8.42	1.1	2.1	3.2	4.2	5.3 (c)
19	8.61	1.0	2.1	3.1	4.1	5.1

Критический угол полного внешнего отражения рентгеновских лучей не был получен экспериментально, но был вычислен аналитически на основе предположений о наличии отражений-сателлитов от слоёв и использован для пересчета и интерпретации экспериментальных данных. Его численное значение равно $\alpha_{i,c} = 5.36$ мрад. Для примера критический угол отражения рентгеновский лучей для SiO_2 равен около 4 мрад [57].

Результаты показывают, что ML - IV дает 5 порядков отражения от бислоёв толщиной около 5.7 нм (линии a^n , где n - порядок отражения); толщиной 5.4 нм (линии b); толщиной 5.2 нм (линии c). Значительное отличие толщин бислоёв от технологически заданной величины (6.9 нм) связано с образованием большого количества силицидов. Причём эти различия значений толщин слоёв соответствуют данным УМРЭС. В поверхностных слоях наноструктуры образуется около 35% силицидов, что совпадает с толщиной бислоя a : $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65} + 65\%(\text{SiO}_{0.47}\text{H})$. В глубинных слоях ML, относительное количество силицидов увеличивается, от чего и постепенно уменьшаются толщины бислоёв ML ($a > b > c$). Этот эффект объясняется взаимодействием металл - кремний с образованием силицидов. Из наблюдаемых при формировании ML эффектов образования силицидов и окисления металлов и кремния только первый вызывает снижение объема продуктов реакции по сравнению с исходными твердыми компонентами. Эффект окисления за счет поглощения кислорода из газовой фазы приводит к увеличению объёма по отношению к исходному твердому материалу. Можно предположить, что изменение объема за счет других химических эффектов невелико.

Наблюдение трёх периодов систем отражений a , b , c связано с изменением периода в поверхностном слое ML за счет окисления кремния и металлов путем поглощения кислорода из внешней газовой среды. С увеличением угла дифракции происходит увеличение толщины анализируемого слоя. Поэтому появляются отличные от наблюдаемых в поверхностном слое меньшие периоды. Это обусловлено тем, что

компенсирующий эффект окисления за счёт внешней среды, снижается по мере углубления в структуру от поверхности.

Обнаружение отчетливо выраженных величин периодов ML обусловлено преимущественным формированием в металлсодержащем слое гранул (кластеров) некоторых определённых размеров, соответствующих магическим числам. Причем, размеры таких кластеров изменяются, увеличиваясь или уменьшаясь при соответствующем изменении периода ML с изменением глубины залегания слоя по отношению к поверхности. В данном случае ввиду достаточно большой величины периода ML , являющегося мерой величины кластера, эти магические числа можно назвать структурными магическими числами по аналогии с терминологией, принятой в описании индивидуальных наночастиц.

3.5. Выводы по главе 3

Используя метод ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, мы обнаружили образование богатых металлом низших силицидов железа и кобальта Fe_3Si и Co_2Si на интерфейсах между ферромагнитными слоями $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ или $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ и прослойками аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si:H}$ в ML-I $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_m$ и ML-II $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$, приготовленных ионно-лучевым распылением. Полученные результаты подтверждают теоретические предположения об образовании смешанных прослоек, состоящих из силицидов 3d-металлов, в подобных многослойных наноструктурах. Увеличенное содержание оксида кремния в ML-II иллюстрирует, что во время распыления композитной мишени $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10} + \text{Al}_2\text{O}_3$, оксид алюминия Al_2O_3 частично диспропорционирует с последующим захватом кислорода кремнием. Обнаружение небольшого количества остаточного аморфного кремния в прослойках ML-II $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$ указывает на то, что химическое взаимодействие 3d-металл-кремний в этой наноструктуре замедляется по сравнению с ML-I $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_m$ из-за введения оксида алюминия в слои ферромагнитного материала. В ML-I содержание оксида кремния значительно ниже, чем в ML-II, и оксид кремния в основном наблюдается в поверхностных слоях. В тоже время, основной фазой в прослойках ML-I является низший силицид железа Fe_3Si , обладающий металлическими свойствами, что неизбежно приводит к уменьшению магниторезистивного эффекта всей наноструктуры.

Далее, было исследовано влияние добавления водорода в прослойку аморфного кремния на межатомные взаимодействия и сверхрешётку многослойных наноструктур ML-III $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_{100}$ и ML-IV $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{100}$. Рентгеновская дифракция ML демонстрирует аморфное состояние металлосодержащих нанокомпозитных слоев и кремниевых прослоек. УМРЭС (USXES) данные показывают, что в

процессе формирования ML, образуются моносилициды железа (FeSi) и кобальта (CoSi). Образование фазы моносилицида кобальта CoSi и частичное сохранение аморфного кремния в образце с водородной кремниевой прослойкой ML-IV является основным отличием в фазовом составе двух многослойных наноструктур. Данные ИК – спектроскопии иллюстрируют частичную оксидацию компонентов ферромагнитного сплава CoFeZr с формированием двойных и даже четверных оксидов металлов. Следовательно, металлосодержащие кластеры нанокомпозитного слоя должны быть представлены в виде наночастиц с металлическим ядром CoFeZr и силицидо-оксидной оболочкой этих металлов. Наличие сложного фазового состава пограничных областей из наноферритов (Co_3O_4 , Fe_3O_4 , CoO, Co_2O_3 , ZrO_2), силиката ZrSiO_4 и силицидов (CoSi, FeSi) вокруг металлического ядра и присутствие кремния в пограничном слое в зависимости от состава конкретной структуры предполагает транспорт электронов как по локализованным состояниям в металлосодержащем слое наноструктуры, так и через мостики из силицидов и кремния. Из этого следует возможность сохранения TMR в ML, в условиях формирования локализованных частиц силицидов незначительно влияющих на процесс проводимости. Разница в механизмах твердофазных реакций на интерфейсах в ML-III и ML-IV приводит к формированию различных периодов сверхрешётки, согласно XRR исследованиям. ML-III с безводородной прослойкой демонстрирует более резкие интерфейсы и однородный состав, по сравнению с водородосодержащей ML-IV.

Если принять во внимание образование кластеров сплава и оксида алюминия в металлосодержащем слое, то можно ожидать, что в областях наноструктуры, где непосредственно контактируют кластеры оксида алюминия и слой кремния, вероятно сохранение аморфного кремния ввиду устойчивости оксида алюминия в отношении реакции с кремнием. В то же время в области контакта кластеров сплава с кремнием происходит образование силицидов. Если слой металла не содержит оксида алюминия, то

образование силицида на границе металла с кремнием будет происходить в месте контакта с аморфным кремнием каждого из кластеров в том числе и соседних кластеров. Таким образом, возрастает вероятность образования сплошного слоя силицида.

Образование силицидов $3d$ металлов оказывает серьёзное влияние на электрические и магнитные свойства ML. В дополнение, ML становятся немагнитными, когда толщина немагнитной прослойки превышает толщину магнитной. Также, вследствие образования существенного количества силицидов железа и кобальта, имеющих в большинстве случаев металлический тип проводимости, вклад диэлектрической компоненты в транспортные процессы должен падать из-за объединения металлических гранул в цепочки, приводящего к снижению удельного электрического сопротивления ML [12].

Как видно из полученных нами данных, диагностика кремниевых прослоек методом рентгеновской дифракции в многослойных композитных наноструктурах затруднена из-за их рентгеноаморфности, в этом случае УМРЭС и ИК-спектроскопия, основанные на анализе энергетических характеристик химической связи в твердом теле, являются наиболее эффективными.

Глава 4. Результаты экспериментальных исследований многослойных наноструктур на основе CoFeB

4.1. Серия ML-V-VII $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$

Серия ML $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{C}]_{46}$ была получена путем ионно-лучевого распыления трех мишеней в аргоновой плазме при рабочем давлении около 5×10^{-4} Торр. Количество повторений этой трехслойной системы составило 46 [53]. Нанесение осуществлялось на неподогреваемую стеклянную подложку. Составы наноструктур указаны в атомных процентах (ат. %). В таблице 4.1.1 представлены номинальные значения толщин слоев исследуемых ML, которые будут позже соотноситься с результатами моделирования экспериментальных данных рентгеновской рефлектометрии.

Таблица 4.1.1. Номинальные толщины слоёв ML.

№ образца	Номинальная толщина слоя, нм			Общая номинальная толщина ML, нм
	$(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$	ZnO	C	
ML-V	3.8	2.8	0.6	331.2
ML-VI	4.2	3.1	0.8	372.6
ML-VII	4.8	3.8	0.9	437

Данные рентгеновской дифракции стеклянной подложки и трех ML с различными толщинами слоёв показаны на рисунке 4.1.1. Как видно из рисунка, гало подложки накладывается на линии от ML. Вклад в дифракционную картину от подложки представлен двумя широкими низкоинтенсивными пиками. С увеличением толщины слоя соотношение интенсивностей в этой структуре перераспределяется в пользу пика,

расположенного при меньших углах дифракции. Эти изменения показывают структурные преобразования, происходящие в поверхностных слоях подложки, вызванные ионной бомбардировкой образца во время осаждения пленок. Этот эффект усиливается с увеличением толщины ML. Чтобы определить положение пиков наноструктур, мы исключили вклад отражений от подложки.

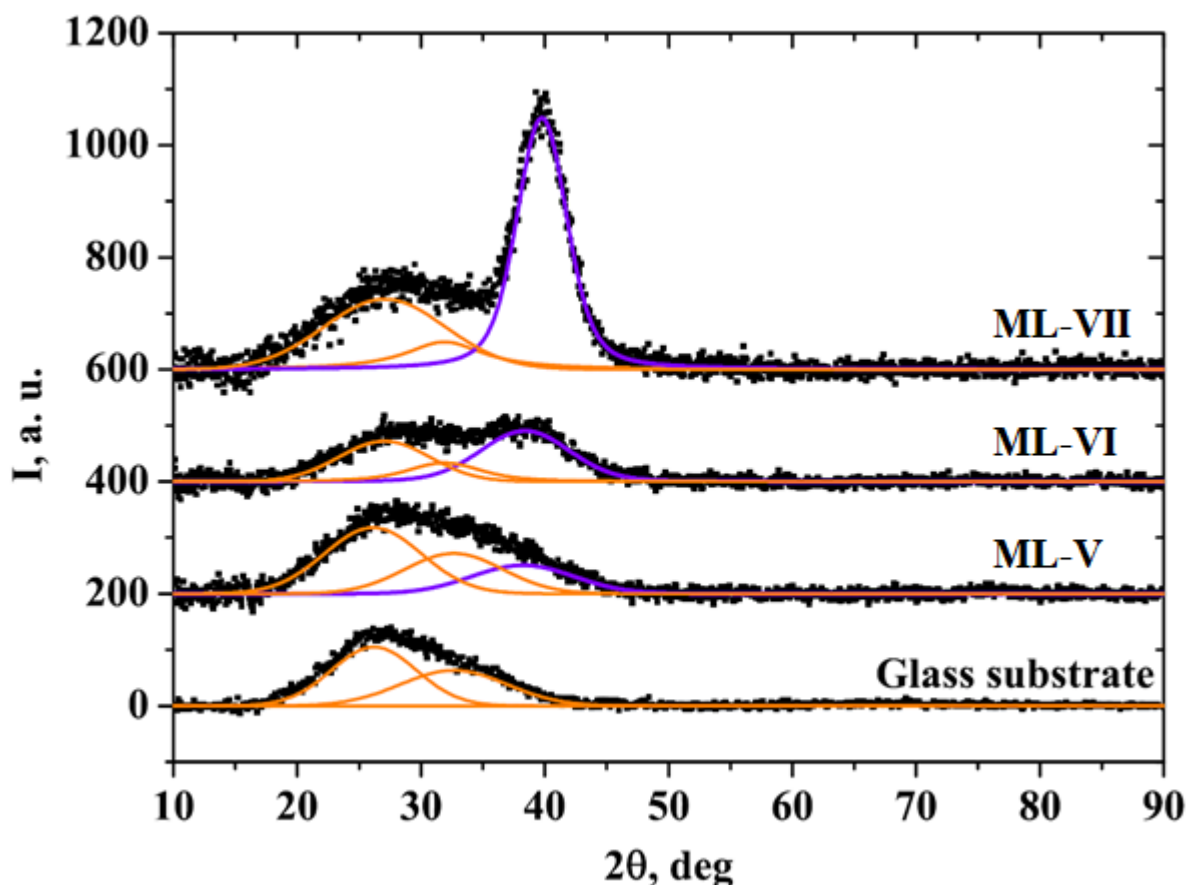


Рисунок 4.1.1. Рентгеноструктурные снимки ML-V, VI, VII $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{C}]_{46}$ и стеклянной подложки. Оранжевые линии показывают отражения стеклянной подложки; фиолетовые линии показывают пики слоев ZnO (Co K_α излучение).

Обработанные дифракционные картины ML показаны на рисунке 4.1.2. Рентгеновские данные характеризуют рентгеноаморфное состояние ферромагнитных кластеров CoFeB, диэлектрического компонента SiO_2 металлосодержащих слоев нанокompозитов и углеродных прослоек. Однако

мы предполагаем образование нанокристаллической фазы оксида цинка ZnO в ML, которая имеет либо гексагональную решетку с пространственной группой $R\bar{6}3m$ (вюрцит) [76], либо кубическую решетку $F\bar{4}3m$ (каменная соль), в соответствии с положением единственного широкого пика под углами между 32° и 45° . Оксид цинка со структурой гексагонального типа имеет наиболее интенсивную линию (101) с межплоскостным расстоянием $d = 2.49 \text{ \AA}$ и менее интенсивную линию (002) с $d = 2.61 \text{ \AA}$. Наиболее интенсивная линия оксида цинка кубического типа (111) имеет межплоскостное расстояние $2.66 \text{ \AA}$.

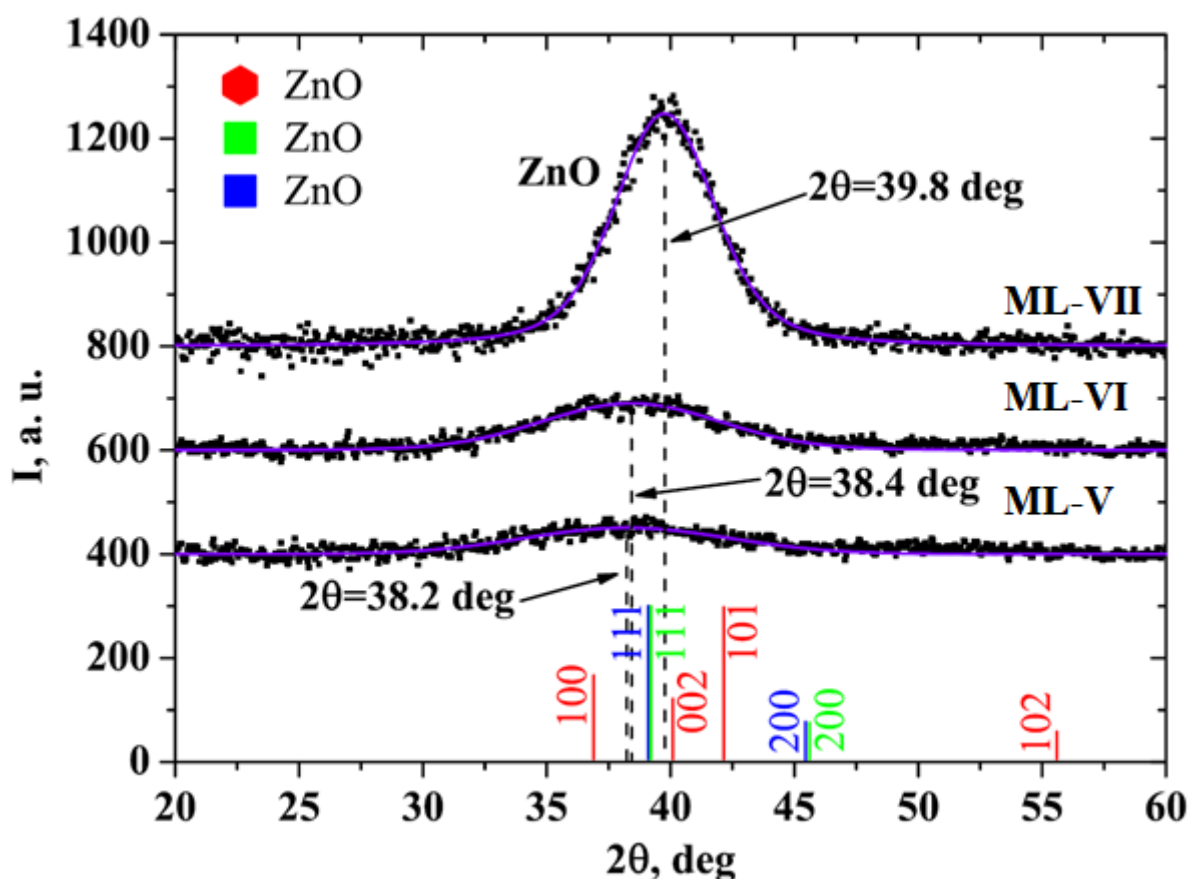


Рисунок 4.1.2. Рентгеновские дифракционные картины ML-V, VI, VII после вычитания вклада дифракции от подложки. Излучение $\text{Co K}\alpha$.

Как видно из рисунка 4.1.2, интенсивность пика ZnO и его положение изменяются с увеличением номинальной толщины слоя ZnO. Для ML-V, в которой номинальная толщина слоя ZnO составляет 2.8 нм (см. таблицу

4.1.1), наблюдается слабое отражение с центром при $2\theta = 38.2^\circ$ ($d = 2.73 \text{ \AA}$, см. таблицу 4.1.2). Однако, когда толщина слоя ZnO увеличивается до 3.1 нм (ML-VI), наблюдается небольшое увеличение интенсивности отражения, и угол дифракции смещается до $2\theta = 38.4^\circ$ ($d = 2.72 \text{ \AA}$). Наибольшее смещение пика до $2\theta = 39.8^\circ$ ($d = 2.63 \text{ \AA}$) наблюдается в ML-VII с самыми толстыми слоями. Более того, этот пик имеет наиболее значительное увеличение интенсивности отражения при уменьшении его полуширины и межплоскостного расстояния d . Можно предположить, что нанокристаллиты формируются в ZnO слоях наноструктур. Оценка среднего размера области когерентного рассеяния для ML-VII дала значение 2.08 нм в соответствии с формулой Селякова-Шеррера. Кроме того, значение d уменьшается до 2.63 $\text{\AA}$, приближаясь к своему значению в объемном гексагональном ZnO $d = 2.61 \text{ \AA}$, по мере увеличения толщины слоя ZnO.

Таблица 4.1.2. Характеристики слоев ZnO по данным дифракции рентгеновских лучей.

№ образца	Номинальная толщина слоя ZnO, нм	2θ , градусы	Межплоскостное расстояние d , $\text{\AA}$	Размер нанокристаллитов, нм
ML-V	2.8	38.2	2.73	-
ML-VI	3.1	38.4	2.72	-
ML-VII	3.8	39.8	2.63	2.08

Сравнение полученных значений с кристаллографическими литературными данными позволяет предположить, что на начальной стадии роста слоев ZnO возможно формирование структур как кубической, так и гексагональной фаз. Обе структуры имеют сходную форму тетраэдров, в центре которых находятся атомы металла, окруженные атомами кислорода в

вершинах тетраэдров [76]. Теоретические расчеты энергий связи равновесных фаз ZnO с использованием линейной комбинации теории атомных орбиталей и теории функционала плотности в приближениях, как локальной плотности, так и обобщенного градиента демонстрируют, что гексагональная структура энергетически более выгодна, чем кубическая [76,77]. Следовательно, наблюдается увеличение доли фрагментов кристаллической решетки более выгодной энергетически гексагональной структуры, по мере увеличения толщины оксидного слоя. Эффект преобладания гексагональной фазы в самом толстом слое ZnO, наблюдаемый по данным рентгеновской дифракции, может быть усилен из-за возможной преимущественной ориентации его кристаллитов (текстуры) в направлении $\langle 001 \rangle$ перпендикулярно поверхности подложки.

Результаты рентгеновской рефлектометрии многослойных образцов графически обобщены на рисунке 4.1.3. Интенсивные рефлексы возникают из-за периодичности трех слоев подобно тому, как упорядоченный массив атомов в кристаллической решетке дает брэгговские пики.

Таблица 4.1.3. Приведены номинальные ($\Lambda_{ном}$) и экспериментальные ($\Lambda_{эксп}$) значения периодов сверхрешётки исследуемых ML.

	ML-V	M-VI	ML-VII
$\Lambda_{ном}$, нм	7.2	8.1	9.5
$\Lambda_{эксп}$, нм	7.3	8.4	9.4

Рентгеновская рефлектометрия ML-V с наименьшей толщиной слоя показывает широкие брэгговские пики и только два порядка отражения ($m = 1$ и $m = 2$). Это указывает на слабо выраженную периодичность слоев и высокую шероховатость границ раздела для ML-V. Однако число брэгговских пиков увеличивается по мере увеличения периода сверхрешётки (толщин слоев). ML-VI показывает четыре порядка отражения (от $m = 1$ до =

4) с более узкими пиками, в то время как ML-VII уже имеет пять порядков отражения (от $m = 1$ до $m = 5$). Это указывает на лучшую периодичность и однородность слоев, а также на более выраженные границы раздела наноструктур, улучшающиеся одновременно с образованием нанокристаллитов в слоях ZnO при увеличении их номинальной толщины с 2.8 до 3.8 нм. Расчеты экспериментальных периодов сверхрешёток показывают хорошее соответствие с номинальными толщинами слоев ML (см. таблицу 4.1.3).

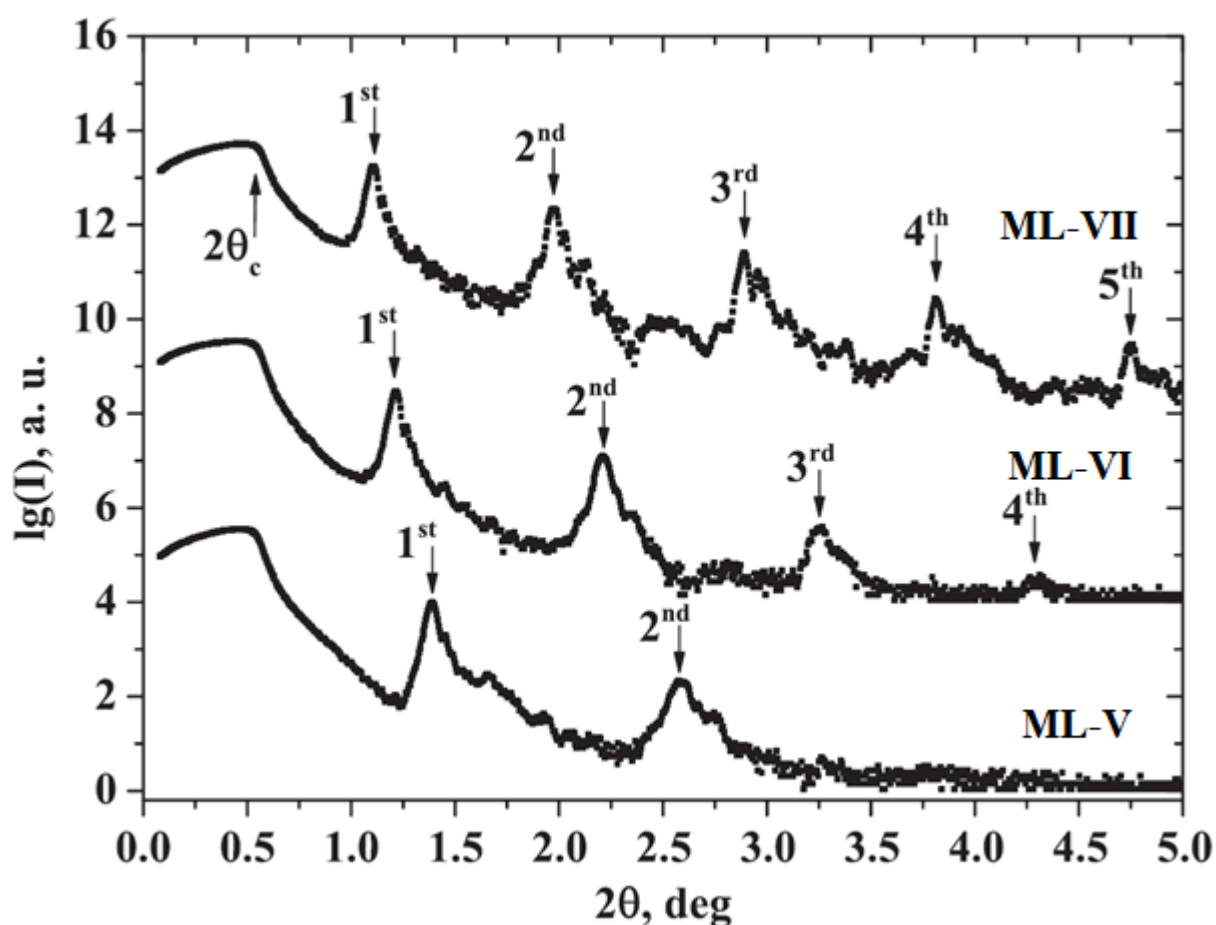


Рисунок 4.1.3. Измерения зеркального отражения рентгеновских лучей ML-V, VI, VII $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{C}]_{46}$. Стрелки и цифры указывают положения брэгговских пиков, соответствующие порядку отражения m (Cu K_α излучение).

Характерно, что многослойные наноструктуры, полученные с помощью ионно-лучевого распыления, могут иметь несколько типов дефектов и нарушений целостности. К ним относятся: высокая шероховатость поверхностей раздела и неравномерности толщины и плотности слоев. В то же время, если принять во внимание достаточно высокие энергии атомов и ионов, испускаемых в процессе распыления, также возможна взаимодиффузия компонентов наноструктуры. Эти параметры должны быть изучены для того, чтобы получить полную картину микроструктуры ML, и это может быть сделано путем моделирования данных XRR с помощью программного пакета GenX. Поэтому были исследованы толщина, плотность и шероховатость каждого из трех слоев [53].

Таблица 4.1.4. Параметры нанослоев ML, полученных путем моделирования профиля рентгеновской рефлектометрии.

№ образца	Параметр	$(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$	ZnO	C
ML-V	t , нм	3.4-4.0	2.4-2.7	0.4-0.8
	ρ , г/см ³	3.81	4.75	1.83
	σ_r , нм	4.4-1.9	4.3-2.9	1.7-0.8
ML-VI	t , нм	3.9-4.6	2.5-3.4	0.7-1.0
	ρ , г/см ³	3.83	4.65	1.78
	σ_r , нм	4.6-2.4	3.1-1.9	2.2-0.7
ML-VII	t , нм	4.5-4.9	3.2-3.9	0.7-1.2
	ρ , г/см ³	4.02	5.15	1.91
	σ_r , нм	3.9-1.3	3.5-2.4	1.1-0.5

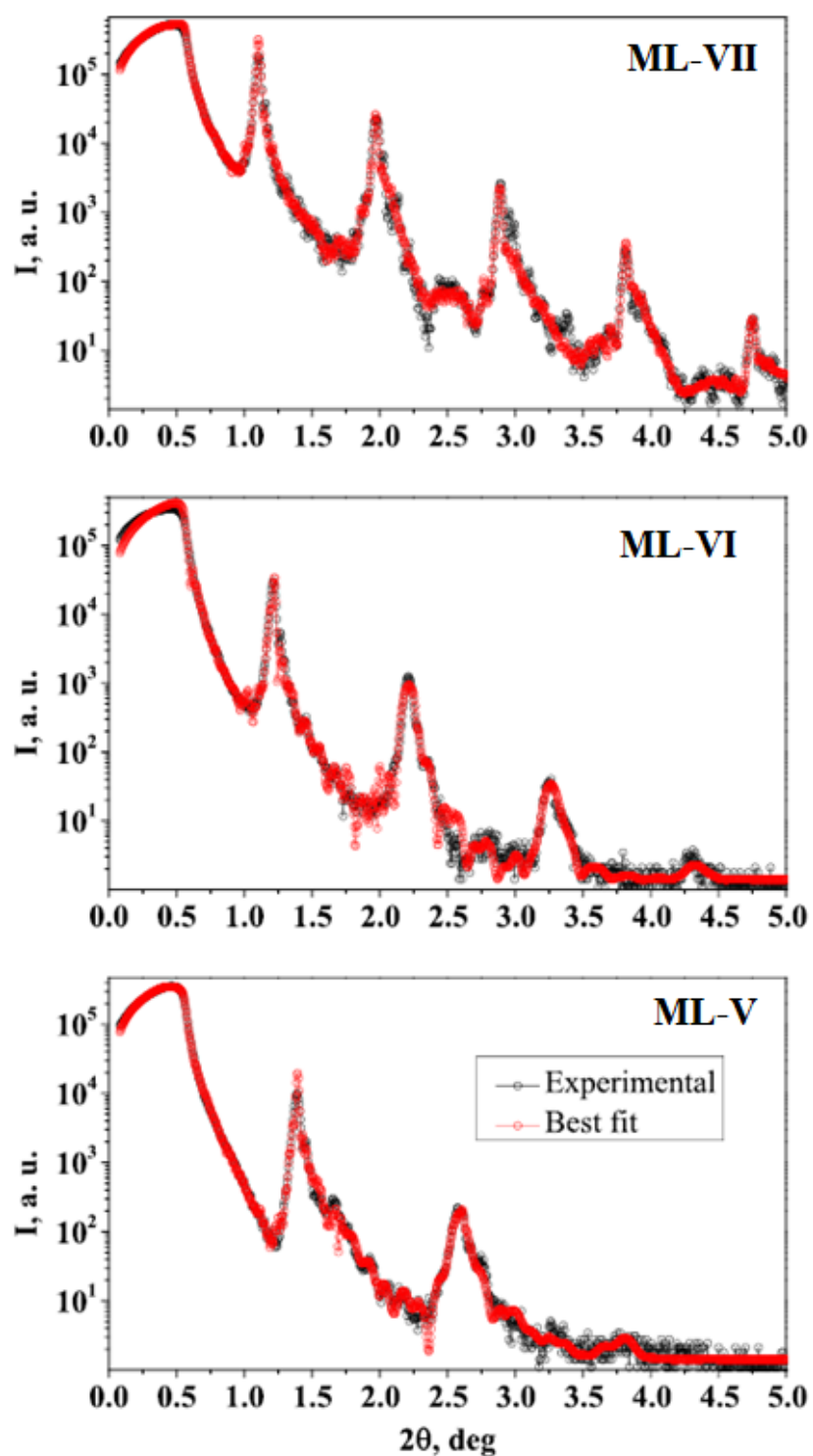


Рисунок 4.1.4. Кривые рентгеновской рефлектометрии ML-V-VII. Результаты эксперимента показаны черным цветом, а подогнанная кривая - красным.

Функция оценки качества (FOM), которая описывает, насколько хорошо модель соответствует измеренным данным, была равна 0.09 для ML-I, 0.11 для ML-II и 0.12 для ML-III во время моделирования. Здесь мы использовали оригинальный тип FOM “log” от GenX (Cu K_α излучение).

На рисунке 4.1.4 показаны XRR-профили ML вместе с соответствующими смоделированными кривыми. Значения функции отклонения (FOM) для ML-V, ML-VI и ML-VII были равны 0.09, 0.11 и 0.12, соответственно. Моделью для ML была периодическая структура с разбросом толщин слоев металлсодержащего нанокompозита, оксида цинка и углерода (см. таблицу 4.1.4). Однако разница в толщине не превышает 0.6 нм для металлсодержащих нанокompозитных слоев, 0.9 нм для слоев оксида цинка и 0.5 нм для углеродных слоев. Реальная часть плотности длины рассеяния (SLD) образцов в зависимости от глубины ML показана на рисунке 4.1.5. Кроме того, во всех трех образцах плотность верхнего слоя нанокompозита была значительно ниже средней плотности других слоев нанокompозита и составляла около 3.3 г/см³. Представляется разумным предположить, что этот эффект связан с частичным окислением металлического компонента CoFeB верхнего слоя нанокompозита. Дальнейшее увеличение средней плотности металлсодержащих нанокompозитных слоев для всех ML показывает, что слои ZnO эффективно действуют как диффузионный барьер для защиты компонентов ферромагнитного сплава всех нижележащих слоев от окисления. Следует отметить, что при увеличении толщины металлсодержащих слоев нанокompозита их средняя плотность также увеличивается с 3.81 для ML-V до 4.02 г/см³ для ML-VII, приближаясь к значениям, рассчитанным для композита такого состава $\rho_{comp} = 4.2$ г/см³. Плотность такого композита была рассчитана в соответствии с уравнением [78]:

$$c = \left(\frac{\rho_{comp} - \rho_{SiO_2}}{\rho_{CoFeB} - \rho_{SiO_2}} \right) \times 100\%, \quad (32)$$

где c - концентрация кластеров CoFeB в матрице SiO₂, которая в нашем случае составляет 34%. Здесь ρ_{comp} - плотность нанокompозита, $\rho_{CoFeB} = 7.5$

г/см³ - плотность сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀, а $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.5$ г/см³ - плотность оксида кремния. Следовательно, для ML-VII плотность слоев нанокompозита составила 96% от расчетной плотности.

Результаты моделирования показывают, что средняя плотность нанослоев ZnO равна 4.75 г/см³ для ML-V, 4.65 г/см³ для ML-VI и 5.15 г/см³ для ML-VII, что ниже плотности объемного гексагонального ZnO (5.6 г/см³). Однако, когда толщина нанослоев ZnO увеличивается, их плотность также увеличивается, достигая значения около 92% от плотности объемного ZnO. Средняя плотность углеродных нанослоев составляет около 1.83 г/см³ для ML-V, 1.78 г/см³ для ML-VI и 1.91 г/см³ для ML-VII, что не превышает 86% плотности графита (2.22 г/см³). Это может быть связано с аморфным состоянием углерода и возможной пористостью и неоднородностью самых тонких слоев трехслойной системы.

Высокая шероховатость стеклянной подложки сильно затрудняла изучение шероховатости слоя. Однако наблюдается явная тенденция к уменьшению шероховатости слоев, от нижних к верхним (см. таблицу 4.1.4). Это связано с аморфной природой слоев ML. Уменьшение шероховатости указывает на улучшение качества границ раздела от глубинных слоев к поверхностным, что может существенно повлиять на величину гигантского магнетосопротивления многослойных наноструктур [79]. Следует отметить, что слои нанокompозита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆ с кластерной структурой обладают наибольшей шероховатостью.

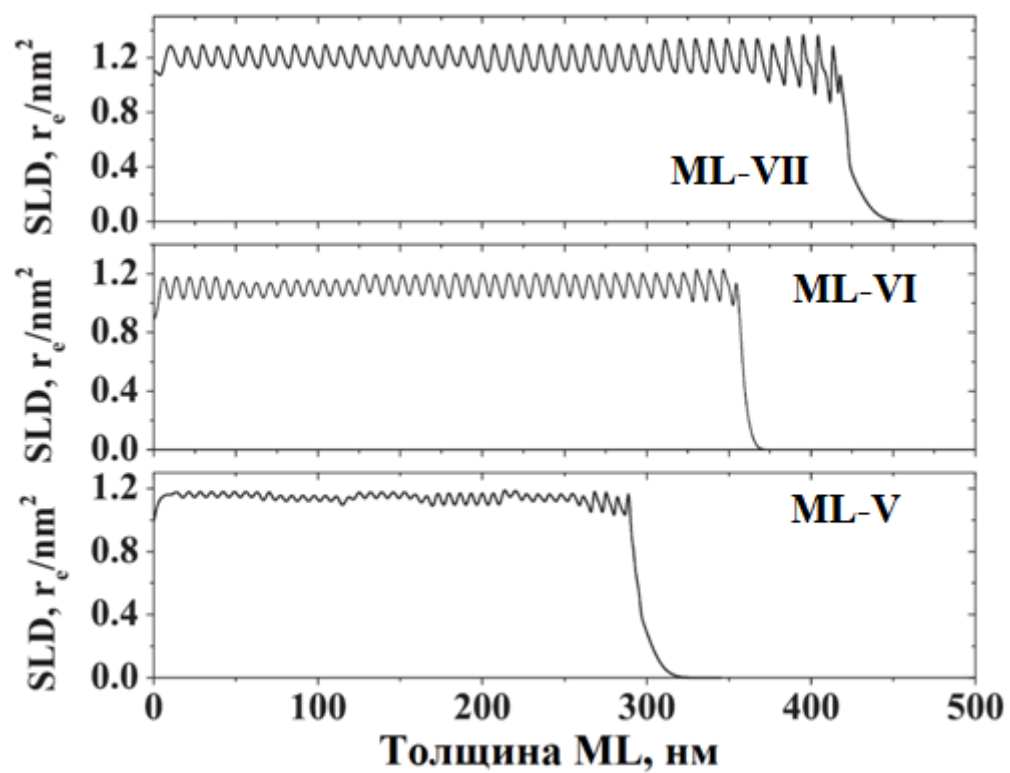


Рисунок 4.1.5. Реальная часть профиля SLD для ML, соответствующая моделированию на рисунке 4.1.4.

4.2. Серия ML-VIII-XI $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$

Данные рентгеновской дифракции, демонстрирующие кристаллическую структуру набора ML с различной толщиной слоев на стеклянной подложке, проиллюстрированы на рисунке 4.2.1. Как видно из рисунка, отражения от стеклянной подложки существенно влияют на дифракционные картины ML. Аппроксимация кривых с помощью программного обеспечения Fityk показала, что ферромагнитная и немагнитная компоненты ML находятся в аморфном состоянии [54]. Все образцы имеют пик с низкой интенсивностью, расположенный примерно на 51° ($d = 2.07 \text{ \AA}$). Положение этого пика соответствует фазе сплава CoFe (Pm-3m, 221) [80]. Стоит отметить, что самая толстая ML-XI имеет небольшой рефлекс, около 38° ($d = 2.75^\circ \text{ \AA}$), в отличие от образцов с более тонкими слоями. Положение этого пика соответствует фазе оксида индия In_2O_3 . Однако трудно определить, какую пространственную группу имеет оксид индия. Пик может относиться как к ромбоэдрической (R-3c, 167) линии In_2O_3 (110) с $d=2.74 \text{ \AA}$, так и к кубической (Ia-3, 206) линии In_2O_3 (222) с $d = 2.92 \text{ \AA}$ [25,26]. Тем не менее, в работе [48] было показано, что образование кубического In_2O_3 в системе $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ более вероятно.

Микроструктура $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_{46}$ была изучена с помощью рентгеновской рефлектометрии. В частности, рефлектометрия используется для определения толщины, шероховатости и плотности слоев ML. Эти параметры должны быть изучены, чтобы получить полную картину микроструктуры ML, и это может быть сделано путем моделирования экспериментальных данных XRR с помощью программного пакета GenX [58]. На рисунке 4.2.2 показаны экспериментальные и смоделированные кривые ML. Наличие брэгговских отражений указывает на то, что образцы имеют хорошую многослойность и периодичность. Однако форма пиков свидетельствует о серьезной неоднородности толщин и плотностей слоев.

Структурные параметры, полученные в результате подгонки модели трехслойной структуры, приведены в таблице 4.2.1.

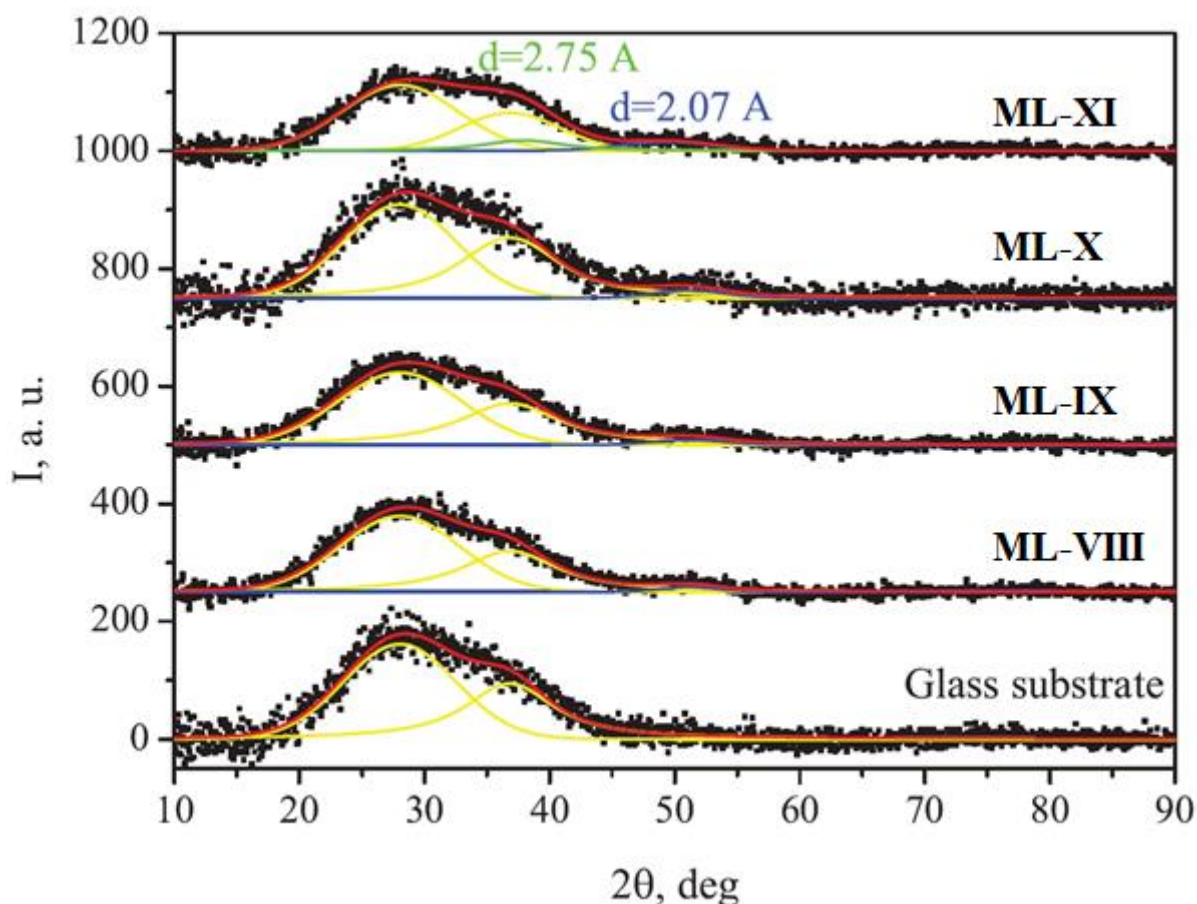


Рисунок 4.2.1. Рентгеновские обзорные дифракционные картины ML и стеклянной подложки. Желтыми линиями показаны отражения стеклянной подложки; синими линиями обозначены пики CoFe; зеленая линия показывает пик от слоя In_2O_3 ; красная линия - общая модельная кривая (Co K_α излучение).

Средняя толщина (t) слоев ферромагнитного нанокompозита изменяется от 3.1 нм у самого тонкого образца ML-VIII до 4.9 нм у самого толстого ML-VIII. Рассчитанная средняя плотность (D) слоя $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$, составляющая около 4 г/см³, близка к теоретической плотности такого композита (4.2 г/см³) [78]. Это значение плотности показывает, что при ионно-лучевом распылении заданных мишеней слои нанокompозита формируются с составом до порога перколяции. Следует

подчеркнуть, что в слоях нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$, полученных методом ионно-лучевого распыления, стехиометрия диэлектрической матрицы SiO_2 может изменяться. Действительно, в работе [81] было показано, что субоксиды кремния SiO_x ($x = 1.7; 0.8$) могут образовываться наряду со стехиометрическим SiO_2 .

Таблица 4.2.1. Параметры нанослоев ML полученные путем моделирования профиля отражательной способности рентгеновского излучения.

№ образца	Параметры	$(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$	In_2O_3	C
ML-XI	t, нм	4.9	3.5	0.5
	D, г/см ³	4.2	5	2.2
	σ_r , нм	2.0	2.3	1.6
ML-X	t, нм	4.3	2.7	0.5
	D, г/см ³	3.9	6.2	1.9
	σ_r , нм	1.6	2.5	1.0
ML-IX	t, нм	3.7	2.5	0.5
	D, г/см ³	4.0	5.8	1.9
	σ_r , нм	1.0	2.0	1.0
ML-VIII	t, нм	3.1	1.6	-
	D, г/см ³	4.0	5.2	-
	σ_r , нм	2.6	2.2	-

Результаты моделирования показывают, что выделенные углеродные слои не образуются в самой тонкой ML-VIII, где наблюдается только одна немагнитная прослойка In_2O_3 толщиной около 1.6 нм. Для более толстых образцов образуется система $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ с плотностью углеродных слоев, близкой к плотности графита (2.22 г/см^3) [82]. Однако подгонка показывает, что слои In_2O_3 имеют значения плотности, которые значительно ниже плотности аморфного In_2O_3 (7.1 г/см^3) [83]. Это говорит о том, что слои оксида индия имеют неоднородную структуру с большим количеством дефектов. Расчет толщины немагнитного промежуточного слоя $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ показал, что за один процесс распыления можно получить диапазон толщин от 1.6 нм до 4 нм.

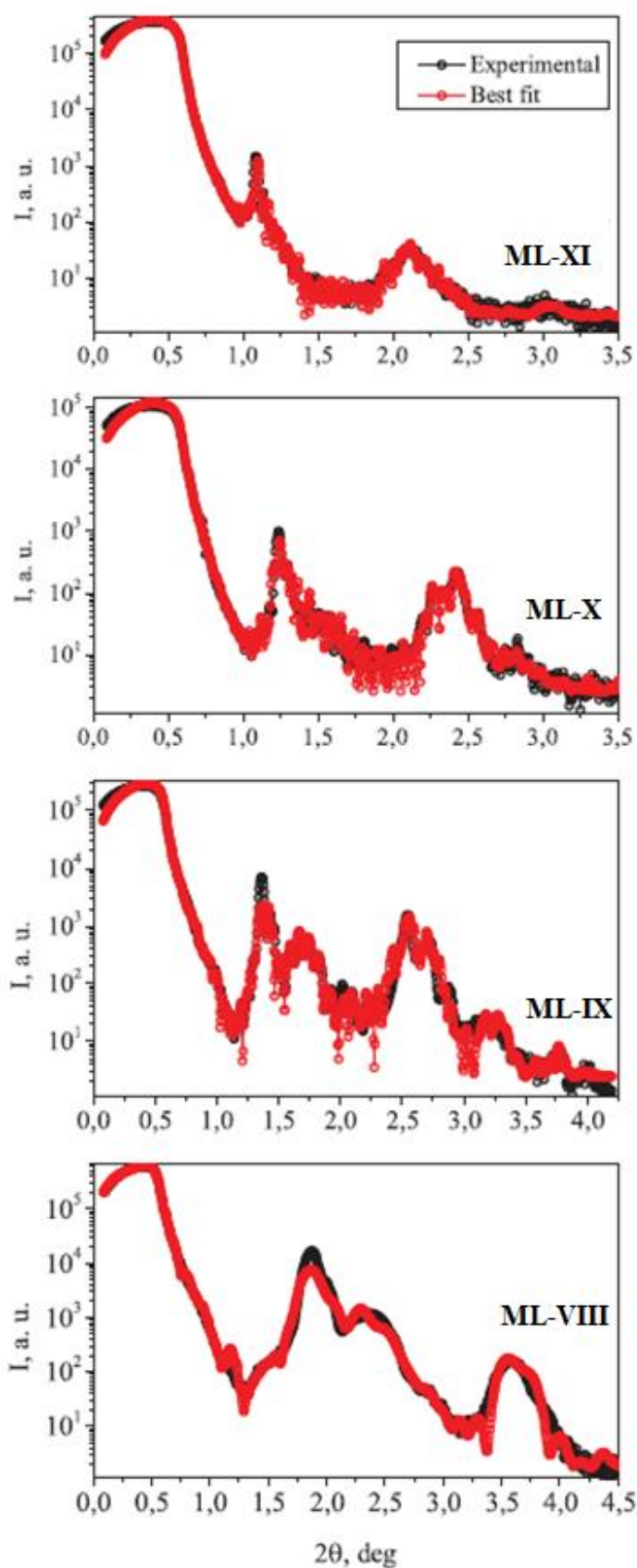


Рисунок 4.2.2. Кривые рентгеновской рефлектометрии серии ML VIII-XI. Результаты эксперимента показаны черным цветом, а подогапанная кривая - красным (Cu K_α излучение).

Также были проведены измерения удельного электрического сопротивления для изучения транспортных свойств ферромагнитных многослойных наноструктур [54]. Сравнительный анализ удельного сопротивления нанокомпозитной пленки $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$, тонкой пленки углерода, оксида индия In_2O_3 , многослойной системы $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ и ML $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_{46}$ показал, что электрическое сопротивление многослойных наноструктур, содержащих ферромагнитные кластеры CoFeB, увеличивается и стремится к электрическому сопротивлению объемного композита с уменьшением толщины немагнитной прослойки $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ (см. рис. 4.2.3). Следует отметить, что пленки, сопротивление которых было взято для сравнения, также были получены методом ионно-лучевого распыления [48]. Это важный фактор, поскольку их электропроводность при комнатной температуре сильно зависит от концентрации структурных дефектов различного типа, которые создают уровни примесей в запрещенной зоне. К таким дефектам относятся вакансии кислорода и индия, атомы примесей, поверхностные дефекты и атомы адсорбированного газа. Согласно нашим результатам, увеличение толщины немагнитной прослойки $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ приводит к тому, что электрическое сопротивление ML становится близким к значениям сопротивления многослойной системы $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ и тонкой пленки оксида индия In_2O_3 .

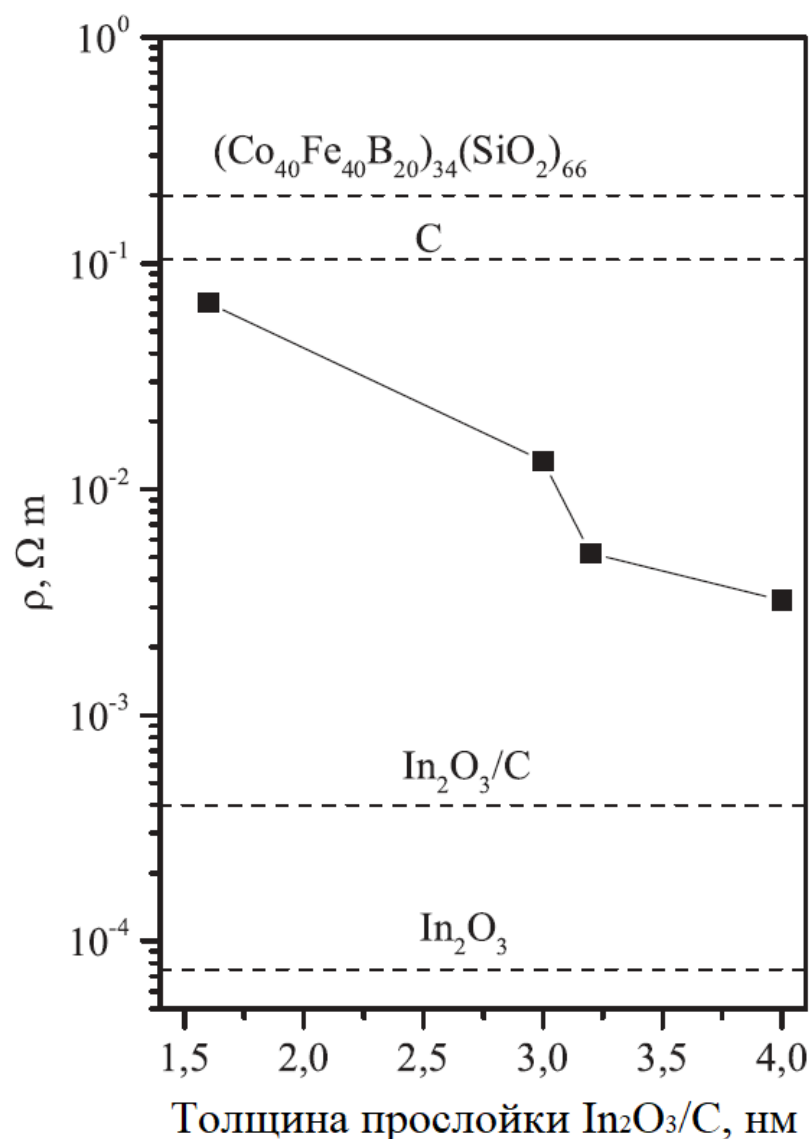


Рисунок 4.2.3. Влияние толщины промежуточного слоя In₂O₃/C на удельное электрическое сопротивление ML.

Частотная зависимость импеданса ML с медными контактами показана на рисунке 4.2.4. Результаты показывают, что ML-VIII имеет наибольшие начальные значения реальной составляющей импеданса $Z' = 6 \cdot 10^5 \Omega$. Мы наблюдаем, что увеличение толщины промежуточного слоя In₂O₃/C приводит к уменьшению начальных значений Z' до $2 \cdot 10^4 \Omega$ для ML-XI. Кроме того, вставки на рис. 4.2.4 показывают графики Найквиста, представляющие мнимую (Z'') и реальную (Z') части импеданса. Как видно, эта зависимость имеет форму полукруга для всех многослойных структур. Такой тип графика Найквиста обычно реализуется в композитах, состав

которых ниже порога перколяции, с резистивно-емкостной связью между электропроводящими кластерами [84]. Для более точного приближения значений Z' и Z'' в эквивалентной схеме, показанной на рисунке, мы использовали специальный искусственный частотно-зависимый элемент CPE (Constant Phase Element) вместо конденсатора. Этот элемент учитывает неравномерное распределение емкости и сопротивления по объему материала. Его импеданс определяется соотношением

$$Z' = Q^{-1} (j \times \omega)^{-n}, \quad (33)$$

где Q - коэффициент пропорциональности, j - мнимая единица, ω - угловая частота, а $0 < n < 1$ - показатель степени, формально характеризующий гетерогенную структуру материала. Значение Q становится равным емкости при $n = 1$. Значения электрофизических параметров, полученные в результате подгонки, приведены в таблице 4.2.2.

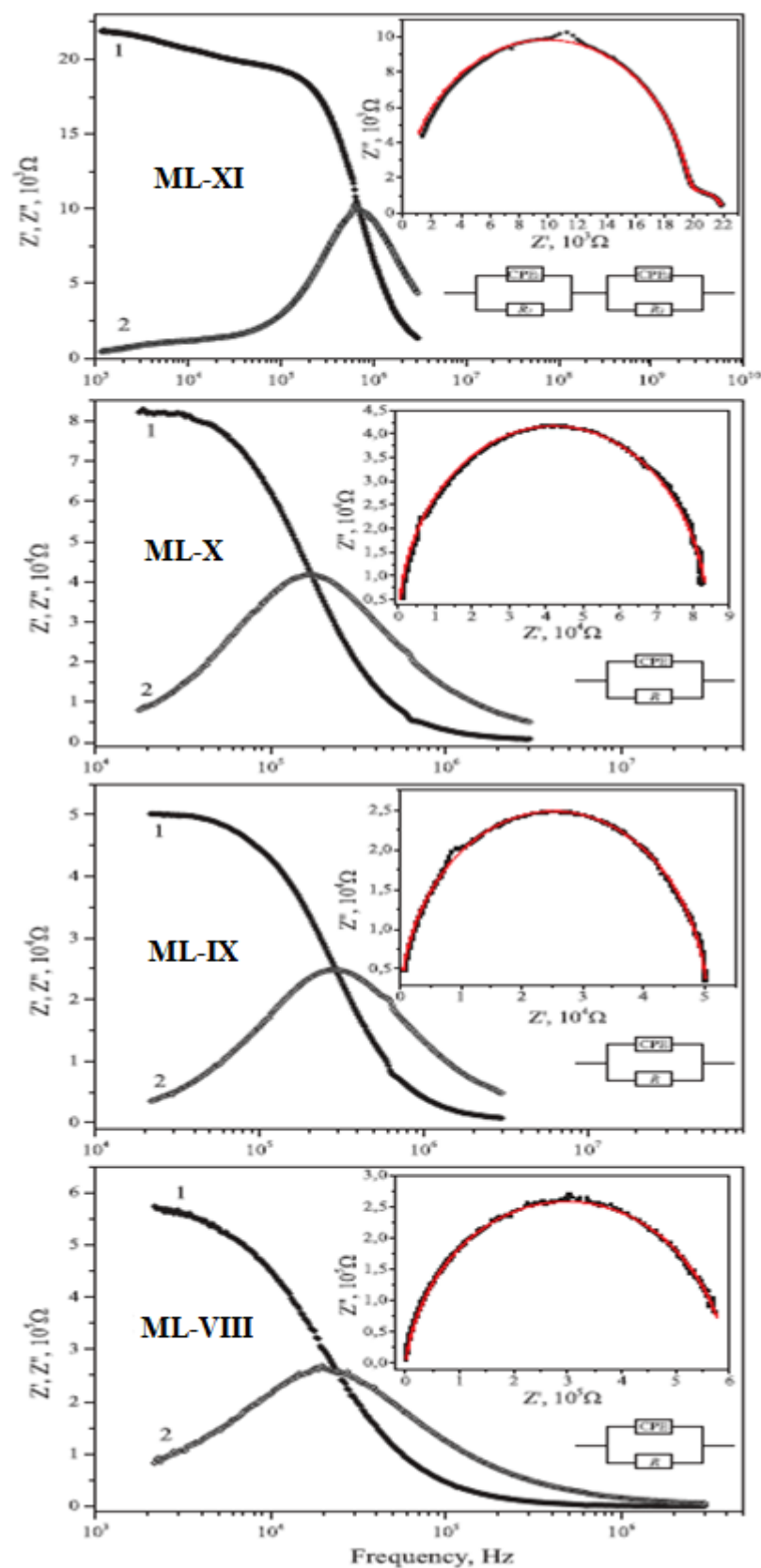


Рисунок 4.2.4. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей импеданса ML. На вставках показаны графики Найквиста (экспериментальные данные - черные точки, модельные кривые - красная линия), а также эквивалентные схемы.

Таблица 4.2.2. Параметры элементов схемы замещения.

№ образца	R_1, Ω	Q_1	n_1	R_2, Ω	Q_2	n_2
ML-XI	19568	1.14×10^{-11}	1	2561	6.78×10^{-8}	0.8
ML-X	50513	1.25×10^{-11}	0.99	-	-	-
ML-IX	84170	1.21×10^{-11}	0.99	-	-	-
ML-VIII	596140	3.86×10^{-11}	0.91	-	-	-

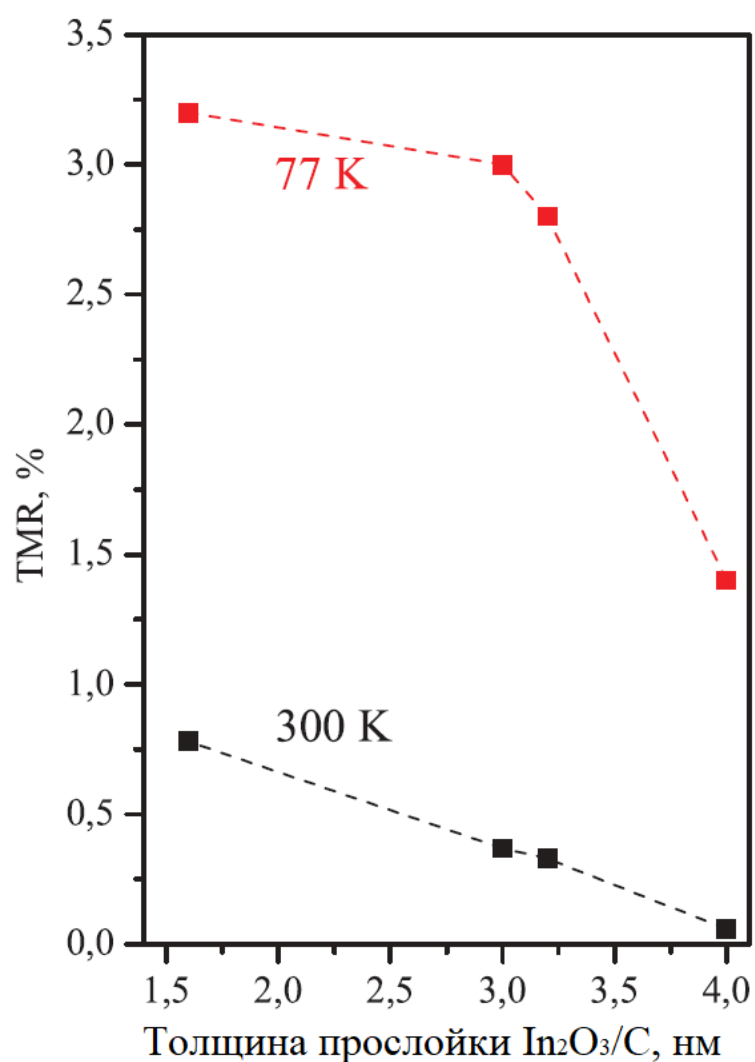


Рисунок 4.2.5. Взаимосвязь между толщиной прослойки $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ и туннельным магнетосопротивлением ML.

Результаты моделирования показывают, что сопротивление диэлектрической матрицы уменьшается на порядок или более с увеличением толщины прослойки $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$. Во-первых, это связано с тем, что перенос заряда происходит не только между ферромагнитными кластерами в диэлектрической матрице SiO_2 , но и через промежуточные слои $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$. Во-вторых, увеличение толщины промежуточного слоя $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ может привести к значительному увеличению его электропроводности [85]. Стоит отметить, что график Найквиста ML-XI имеет два перекрывающихся полукруга. Вероятно, увеличение области когерентного рассеяния нанокристаллов In_2O_3 приводит к образованию дополнительной RC -цепочки, соответствующей межзеренным процессам.

Наконец, мы измерили туннельное магнетосопротивление ML при комнатной температуре и температуре жидкого азота, чтобы установить влияние толщины немагнитной прослойки на спин-зависимое туннелирование. Результаты измерений показаны на рисунке 4.2.5. Измерения при RT показывают линейную зависимость между TMR и толщиной прослойки $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$. Максимальное магнетосопротивление, составляющее около 0.8%, было обнаружено для ML-VIII с толщиной промежуточного слоя около 1.6 нм. Увеличение толщины $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ приводит к постепенному снижению TMR почти до 0% для ML-XI. Тем не менее, криогенная температура кардинально меняет ситуацию. В этом случае самая толстая ML-XI имеет значение TMR около 1.3%. Дальнейшее уменьшение толщины промежуточного слоя $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ приводит к увеличению магнетосопротивления до 2.7% и 3% соответственно. Магнетосопротивление самого тонкого ML-VIII достигает значений 3.2%. Это может быть связано с уменьшением расстояния между зернами ферромагнитного сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ в соседних слоях нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$. Таким образом, магнетосопротивление ML $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_{46}$ определяется процессами спин-зависимого туннелирования не только между кластерами внутри слоев нанокompозита, но также процессами

туннелирования между кластерами из соседних слоев через рентгеноаморфные прослойки $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$. Эти данные хорошо коррелируют с результатами импедансной спектроскопии.

4.3. Выводы по главе 4

В этой главе представлены исследования серии наноразмерных многослойных наноструктур $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_{46}$ с различной толщиной слоев, полученных с использованием ионно-лучевого распыления. Анализ кристаллической структуры показал, что независимо от толщины слоя все компоненты ML находятся в рентгеноаморфном состоянии. В то же время моделирование кривой XRR демонстрирует, что слои нанокompозита имеют плотность, близкую к значению объемного композита, находящегося ниже порога перколяции. Однако плотность немагнитной прослойки In_2O_3 значительно ниже плотности объемного аморфного оксида индия. Это говорит о том, что прослойки In_2O_3 неоднородны и имеют большое количество дефектов. В ML-VIII с самой тонкой немагнитной прослойкой вместо двухслойной системы образуется один слой $\text{In}_2\text{O}_3\text{-C}$.

Исследование транспортных свойств показало, что удельное электрическое сопротивление значительно снижается с увеличением толщины промежуточного слоя $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$. Сопротивление близко к значению сопротивления нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$ для многослойной наноструктуры с самой тонкой прослойкой. Утолщение $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ приводит к снижению удельного электрического сопротивления до значений, близких к значениям для тонких пленок $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ и In_2O_3 . Импедансная спектроскопия показала резистивно-емкостную связь между электропроводящими кластерами, которая соответствует модели нанокompозита предперколяционного состава. С утолщением промежуточного слоя происходит уменьшение сопротивления ML, что указывает на то, что перенос заряда проходит не только между ферромагнитными кластерами в диэлектрической матрице SiO_2 , но и через прослойку $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$. Магниторезистивные измерения многослойных наноструктур показали сильную зависимость магнетосопротивления от толщины промежуточного слоя $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$. Самая тонкая ML с толщиной промежуточного слоя около 1.6

нм имеет значение TMR около 0.8% при комнатной температуре. Увеличение толщины промежуточного слоя постепенно приводит к снижению магнетосопротивления почти до 0%. Тем не менее, нам удалось достичь значения магнетосопротивления около 3.2% при 77 К для самой тонкой ML-VIII. Этот эффект связан с уменьшением расстояния между кластерами ферромагнитного сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ в соседних слоях нанокompозитов. Таким образом, TMR серии ML $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_{46}$ определяется процессами спин-зависимого туннелирования не только между ферромагнитными кластерами внутри слоев нанокompозита, но и между кластерами из соседних слоев через промежуточные слои $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$.

Далее, мы изучили фазовое состояние отдельных слоев и состояние границ раздела для многослойных наноструктур $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{C}]_{46}$ с различной толщиной слоев. Рентгеноструктурный анализ ML указывает на рентгеноаморфное состояние ферромагнитных кластеров CoFeB , диэлектрического компонента SiO_2 металлосодержащих нанокompозитных слоев и углеродных прослоек. Однако, когда толщина промежуточных слоев ZnO увеличивается, начинает формироваться структура гексагонального ZnO с размером нанокристаллов, сравнимым с толщиной этих слоев.

Данные рентгеновской рефлектометрии демонстрируют удовлетворительное состояние границ раздела и хорошее соответствие значений экспериментальных периодов сверхрешетки с их номинальными значениями. Тем не менее, моделирование XRR кривых выявило возможные диапазоны изменения толщины и небольшое увеличение плотности отдельных слоев по мере их утолщения. Значения плотностей отдельных слоев также показали адекватное соответствие литературным данным, за исключением углеродных прослоек. Мы обнаружили небольшое снижение плотности как металлосодержащих нанокompозитных слоев, так и промежуточных слоев ZnO по сравнению с соответствующими значениями для объёмных материалов. Однако плотность этих слоев приближается к

плотности объёмных материалов с увеличением толщины слоев от ML-V до ML-VII. Кроме того, аморфный металлсодержащий нанокompозит в верхнем слое ML частично окислен и поэтому имеет меньшую плотность, чем в глубоких слоях наноструктур. Значительное снижение плотности немагнитных прослоек может быть вызвано их аморфным состоянием, и возможной пористостью наиболее тонких слоев трехслойной сверхструктуры.

Изучение магниторезистивного эффекта ML $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO/C}]_{46}$ показало отсутствие эффекта туннельного магнетосопротивления вне зависимости от толщины слоёв.

Заключение и выводы из работы

В диссертационной работе получены следующие основные результаты и сделаны выводы:

- 1) Попеременное ионно-лучевое распыление составных мишеней позволяет получить слоистую наноструктуру с хорошей периодичностью, что подтверждается результатами моделирования данных рентгеновской рефлектометрии многослойных наноструктур на основе CoFeB $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$.
- 2) Многослойные наноструктуры $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_m$ и $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_m$, $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$, получаемые ионно-лучевым распылением на неподогреваемую подложку, являются преимущественно аморфными.
- 3) Использование аморфного и гидрогенизированного аморфного кремния в качестве непроводящих прослоек в многослойных наноструктурах $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_m$, $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$ и $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_m$ приводит к образованию различных силицидов железа и кобальта на интерфейсах слоев, в связи с чем уменьшается магниторезистивный эффект.
- 4) Моделирование XRR кривых многослойных наноструктур $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$ показало, что нанослой непроводящей прослойки оксид/углерод имеют значение плотности существенно меньшее, чем у объёмных материалов, а нанокompозитные слои CoFeB-SiO_2 , содержащие ферромагнитные кластеры, имеют состав до порога перколяции.
- 5) Увеличение толщины полупроводниковой прослойки $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ приводит к уменьшению удельного электрического сопротивления и туннельного магнетосопротивления в многослойной наноструктуре $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$.

- 6) Измерения магнетосопротивления многослойной наноструктуры $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_m$ при криогенной температуре 77 К продемонстрировали значения около 3.2 % для образца с наименьшей толщиной прослойки $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$. Этот эффект связан со снижением влияния теплового движения на ориентацию магнитных моментов кластеров ферромагнитного сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ в соседних слоях нанокompозитов.
- 7) Установлено, что туннельное магнетосопротивление серии многослойных наноструктур $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{In}_2\text{O}_3)/\text{C}]_{46}$ определяется процессами спин-зависимого туннелирования не только между ферромагнитными кластерами внутри слоев нанокompозита, но и между кластерами из соседних слоев через промежуточные слои $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$.
- 8) Использование прослойки ZnO/C в многослойной наноструктуре $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/(\text{ZnO})/\text{C}]_m$ продемонстрировало отсутствие эффекта магнетосопротивления при комнатной температуре, за счёт формирования нанокристаллов ZnO гексагональной структуры. Эффект туннельного магнетосопротивления можно ожидать в случае использования более тонких прослоек по сравнению с изученными.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю профессору Ю.А. Юракову за консультации и помощь в дизайне экспериментов, обсуждении результатов исследований, трудовой энтузиазм, а также за внимательное изучение рукописи и ценные замечания во время работы над диссертацией.

Автор также благодарит д.ф.-м.н. Э.П. Домашевскую, д.ф.-м.н. В.А. Терехова, д.ф.-м.н. П.В. Середина, д.ф.-м.н. С.Ю. Турищева, д.ф.-м.н. А.С. Леньшина, к.ф.-м.н. Д.Л. Голощапова и к.ф.-м.н. А.Н. Лукина за плодотворное сотрудничество, помощь и предоставленную возможность провести всеобъемлющие исследования.

Автор выражает глубокую благодарность молодому коллективу кафедры физики твёрдого тела и наноструктур за атмосферу товарищества, отзывчивость и интересную совместную работу.

Особую благодарность автор выражает своей семье за поддержку и терпение в период обучения в аспирантуре и написания диссертации.

Список используемых сокращений и условных обозначений

ML	Многослойная наноструктура
GMR	Гигантское магнетосопротивление
TMR	Туннельное магнетосопротивление
LPDOS	Локальная парциальная плотность состояний
RT	Комнатная температура
USXES (УМРЭС)	Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия
XRD	Рентгеновская дифракция
XRR	Рентгеновская рефлектометрия
MRAM	Магниторезистивная оперативная память
ИК	Инфракрасная спектроскопия

Литература

1. Aguesse F., Axelsson A.-K., Valant M., Alford N.McN. Enhanced magnetic performance of CoFe₂O₄/BaTiO₃ multilayer nanostructures with a SrTiO₃ ultra-thin barrier layer // *Scr. Mater.* 2012. Vol. 67, № 3. P. 249–252.
2. Andreenko A.S., Berezovets V.A., Granovskii A.B., Zolotukhin I.V., Inoue M., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Stognei O.V., Palevski T. Inverse magnetoresistance in (FeCoB)-(Al₂O₃) magnetic granular composites // *Phys. Solid State.* 2003. Vol. 45, № 8. P. 1519–1522.
3. Rotjanapittayakul W., Pijitrojana W., Archer T., Sanvito S., Prasongkit J. Spin injection and magnetoresistance in MoS₂-based tunnel junctions using Fe₃Si Heusler alloy electrodes // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 4779.
4. Fujita Y., Yamada S., Takemoto G., Oki S., Maeda Y., Miyao M., Hamaya K. Room-Temperature Tunneling Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions with a D₀₃-Fe₃Si Electrode // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 52, № 4S. P. 04CM02.
5. Porter N.A., Creeth G.L., Marrows C.H. Magnetoresistance in polycrystalline and epitaxial Fe_{1-x}Co_xSi thin films // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 86, № 6. P. 064423.
6. Ohnuma S., Masumoto T. High frequency magnetic properties and GMR effect of nano-granular magnetic thin films // *Scr. Mater.* 2001. Vol. 44, № 8–9. P. 1309–1313.
7. Fert A., Jaffrès H. Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64, № 18. P. 184420.
8. Steinhart M. Introduction to Nanotechnology. By Charles P. Poole, Jr. and Frank J. Owens. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43, № 17. P. 2196–2197.
9. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Van Dau F.N., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 61, № 21. P. 2472–2475.
10. Julliere M. Tunneling between ferromagnetic films // *Phys. Lett. A.* 1975. Vol. 54, № 3. P. 225–226.
11. Slonczewski J.C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 39, № 10. P. 6995–7002.
12. Гриднев С., Калинин Ю., Ситников А., Стогней О. Нелинейные явления в нано-и микрогетерогенных системах. Общество с ограниченной ответственностью" Издательство" БИНОМ, 2012.
13. Vashuk M.V., Gan'shina E.A., Phonghirun S., Tulsy I.I., Scherbak P.N., Kalinin Yu.E. Optical and magneto-optical properties of {Co_{0.45}Fe_{0.45}Zr_{0.1}/a-Si}_n multilayers // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. Vol. 353, № 8–10. P. 962–964.
14. Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications / ed. Felser C., Hirohata A. Cham: Springer International Publishing, 2016. Vol. 222.

15. Correa M.A., Santos J.G.S., Silva B.G., Raza S.A., Della Pace R.D., Chesman C., Sommer R.L., Bohn F. Exploring the magnetization dynamics, damping and anisotropy in engineered CoFeB/(Ag, Pt) multilayer films grown onto amorphous substrate // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 485. P. 75–81.
16. Zhang B.H., Wang Z., Zhang Y.N., Wu R.Q. Effect of structural disordering on magnetic and magneto-optical properties of Fe₃Si // *Phys. Rev. Mater.* 2019. Vol. 3, № 9. P. 095602.
17. Gan'shina E.A., Garshin V.V., Builov N.S., Zubar N.N., Sitnikov A.V., Domashevskaya E.P. Investigation of the Magnetic Properties of Amorphous Multilayer Nanostructures [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ and [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ by the Transversal Kerr Effect // *Kondens. Sredy Mezhfaznye Granitsy Condens. Matter Interphases.* 2020. Vol. 22, № 4. P. 438–445.
18. Quach D.-T. MAGNETIC PROPERTIES AND DOMAIN STRUCTURE OF CoFeB/Pd MULTILAYERS WITH PERPENDICULAR MAGNETIC ANISOTROPY // *Vietnam J. Sci. Technol.* 2019. Vol. 57, № 6. P. 685.
19. Huang S.X., Chen T.Y., Chien C.L. Spin polarization of amorphous CoFeB determined by point-contact Andreev reflection // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, № 24. P. 242509.
20. Djamal M., Ramli. Development of Sensors Based on Giant Magnetoresistance Material // *Procedia Eng.* 2012. Vol. 32. P. 60–68.
21. Kuru H., Kockar H., Alper M. Giant magnetoresistance (GMR) behavior of electrodeposited NiFe/Cu multilayers: Dependence of non-magnetic and magnetic layer thicknesses // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. Vol. 444. P. 132–139.
22. Elphick K., O'Grady K., Vallejo-Fernandez G. Perpendicular Exchange Bias in (Co/Pt)_n Multilayers // *IEEE Trans. Magn.* 2019. Vol. 55, № 7. P. 1–6.
23. Johnsson P., Aoqui S.-I., Grishin A.M., Munakata M. Transport anisotropy in hetero-amorphous (CoFeB)–SiO₂ thin films // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93, № 10. P. 8101–8103.
24. Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Stognei O.V., Zolotukhin I.V., Neretin P.V. Electrical properties and giant magnetoresistance of the CoFeB–SiO₂ amorphous granular composites // *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 304–306. P. 941–945.
25. Kalashnikova A.M., Pavlov V.V., Pisarev R.V., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Rasing Th. Optical and magneto-optical properties of CoFeB/SiO₂ and CoFeZr/Al₂O₃ granular magnetic nanostructures // *Phys. Solid State.* 2004. Vol. 46, № 11. P. 2163–2170.
26. Magnus F., Brooks-Bartlett M.E., Moubah R., Procter R.A., Andersson G., Hase T.P.A., Banks S.T., Hjörvarsson B. Long-range magnetic interactions and proximity effects in an amorphous exchange-spring magnet // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7, № 1. P. ncomms11931.
27. Sheng P., Abeles B., Arie Y. Hopping Conductivity in Granular Metals // *Phys. Rev. Lett.* 1973. Vol. 31, № 1. P. 44–47.

28. Abeles B., Cohen R.W., Cullen G.W. Enhancement of Superconductivity in Metal Films // *Phys. Rev. Lett.* 1966. Vol. 17, № 12. P. 632–634.
29. Abeles B., Sheng P., Coutts M.D., Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films // *Adv. Phys.* 1975. Vol. 24, № 3. P. 407–461.
30. Helman J.S., Abeles B. Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films // *Phys. Rev. Lett.* 1976. Vol. 37, № 21. P. 1429–1432.
31. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела: Учебное пособие. Высшая школа, 1985.
32. Chikazumi S., Graham, Jr C.D. *Physics of Ferromagnetism*. Oxford University Press Oxford, 1997.
33. Chien C.L. Granular magnetic solids (invited) // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69, № 8. P. 5267–5272.
34. Aronzon B.A., Granovskii A.B., Davydov A.B., Dokukin M.E., Kalinin Yu.E., Nikolaev S.N., Rylkov V.V., Sitnikov A.V., Tugushev V.V. Planar Hall effect and anisotropic magnetoresistance in layered structures $\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}/\text{a-Si}$ with percolation conduction // *J. Exp. Theor. Phys.* 2006. Vol. 103, № 1. P. 110–118.
35. Dyadkina E.A., Vorobiev A.A., Ukleev V.A., Lott D., Sitnikov A.V., Kalinin Yu.E., Gerashchenko O.V., Grigoriev S.V. Morphology and the magnetic and conducting properties of heterogeneous layered magnetic structures $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/\text{a-Si:H}]_{36}$ // *J. Exp. Theor. Phys.* 2014. Vol. 118, № 3. P. 410–416.
36. Domashevskaya E., Builov N., Ivkov S., Guda A., Chukavin A., Trigub A. XPS and XAS investigations of multilayer nanostructures based on the amorphous CoFeB alloy // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* Elsevier, 2020. Vol. 243. P. 146979.
37. Domashevskaya E.P., Builov N.S., Lukin A.N., Sitnikov A.V. IR Spectroscopic Study of Interatomic Interaction in $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ and $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ Multilayer Nanostructures with Metal-Containing Composite Layers // *Inorg. Mater.* 2018. Vol. 54, № 2. P. 140–146.
38. Yurakov Yu.A., Logachev V.V., Kannykin S.V., Sitnikov A.V., Kalinin Yu.E., Domashevskaya E.P. Small-angle diffraction by heterogeneous composite nanostructures based on $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2016. Vol. 80, № 11. P. 1407–1410.
39. Afre R.A., Sharma N., Sharon M., Sharon M. Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A Review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2018. Vol. 53, № 1. P. 79–89.
40. Morales-Masis M., De Wolf S., Woods-Robinson R., Ager J.W., Ballif C. Transparent Electrodes for Efficient Optoelectronics // *Adv. Electron. Mater.* 2017. Vol. 3, № 5. P. 1600529.
41. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K. In_2O_3 - and SnO_2 -Based Thin Film Ozone Sensors: Fundamentals // *J. Sens.* 2016. Vol. 2016. P. 1–31.

42. Pallares R.M., Su X., Lim S.H., Thanh N.T.K. Fine-tuning of gold nanorod dimensions and plasmonic properties using the Hofmeister effects // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 4, № 1. P. 53–61.
43. Zhilova O.V., Pankov S., Sitnikov A.V., Kalinin Y.E., Kashirin M.A., Makagonov V.A. Optical and electrical properties of thin-film heterostructures of the In_2O_3 –ZnO system // *Mater. Res. Express*. 2019. Vol. 6, № 8. P. 086330.
44. Zhilova O.V., Pankov S.Yu., Sitnikov A.V., Kalinin Yu.E., Volochaev M.N., Makagonov V.A. Structure and electrophysical properties of thin-film SnO_2 – In_2O_3 heterostructures // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 2019. Vol. 30, № 13. P. 11859–11867.
45. Cui G., Han D., Dong J., Cong Y., Zhang X., Li H., Yu W., Zhang S., Zhang X., Wang Y. Effects of channel structure consisting of $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayers on thin-film transistors fabricated by atomic layer deposition // *Jpn. J. Appl. Phys*. 2017. Vol. 56, № 4S. P. 04CG03.
46. Kalinin Yu.E., Zhilova O.V., Babkina I.V., Sitnikov A.V., Makagonov V.A., Remizova O.I. Effect of Heat Treatment on the Electrical Properties of Thin Yttrium-Doped In_2O_3 Films // *Inorg. Mater*. 2018. Vol. 54, № 9. P. 885–891.
47. Suche M., Katsarakis N., Christoulakis S., Nikolopoulou S., Kiriakidis G. Low temperature indium oxide gas sensors // *Sens. Actuators B Chem*. 2006. Vol. 118, № 1–2. P. 135–141.
48. Babkina I.V., Volochaev M.N., Zhilova O.V., Kalinin Yu.E., Makagonov V.A., Pankov S.Yu., Sitnikov A.V. Electrical Properties of Thin $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ Films // *Inorg. Mater*. 2020. Vol. 56, № 4. P. 374–381.
49. Volochaev M.N., Granovsky A.B., Zhilova O.V., Kalinin Yu.E., Ryl'kov V.V., Sumets M.P., Makagonov V.A., Pankov S.Y., Sitnikov A.V., Fadeev E., Lahderanta E., Foshin V.A. Transport and magnetic phenomena in ZnO –C thin-film heterostructures // *Superlattices Microstruct*. 2020. Vol. 140. P. 106449.
50. Elphick K., Frost W., Samiepour M., Kubota T., Takanashi K., Sukegawa H., Mitani S., Hirohata A. Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives // *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2021. Vol. 22, № 1. P. 235–271.
51. Yurakov Y.A., Peshkov Y.A., Domashevskaya E.P., Terekhov V.A., Barkov K.A., Lukin A.N., Sitnikov A.V. A study of multilayer nanostructures $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{100}$ and $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_{120}$ by means of XRD, XRR, IR spectroscopy, and USXES // *Eur. Phys. J. Appl. Phys*. 2019. Vol. 87, № 2. P. 21301.
52. Domashevskaya E.P., Peshkov Y.A., Terekhov V.A., Yurakov Y.A., Barkov K.A. Phase composition of the buried silicon interlayers in the amorphous multilayer nanostructures $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_{41}$ and $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{41}$ // *Surf. Interface Anal*. 2018. Vol. 50, № 12–13. P. 1265–1270.
53. Yurakov Y.A., Peshkov Y.A., Ivkov S.A., Kannykin S.V., Sitnikov A.V., Domashevskaya E.P. The state of individual layers and interfaces in multilayer

- nanostructures $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/ZnO/C]_{46}$ // Surf. Interface Anal. 2021. Vol. 53, № 2. P. 244–249.
54. Peshkov Y.A., Ivkov S.A., Lenshin A.S., Sitnikov A.V., Yurakov Y.A. Microstructure and electrical transport properties of nanoscale $[(CO_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/(In_2O_3)/C]_{46}$ multilayers // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2023. Vol. 98. P. 6.
 55. Wojdyr M. *Fityk*: a general-purpose peak fitting program // J. Appl. Crystallogr. 2010. Vol. 43, № 5. P. 1126–1128.
 56. Бублик В., Щербачев К., Воронова М. Дифракционные методы изучения материалов и приборных структур. Рентгеновская рефлектометрия. Издательский Дом МИСиС, 2016.
 57. X-ray and Neutron Reflectivity / ed. Daillant J., Gibaud A. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. Vol. 770.
 58. Björck M., Andersson G. *GenX*: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution // J. Appl. Crystallogr. 2007. Vol. 40, № 6. P. 1174–1178.
 59. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей: Учебное пособие. МГУ, 1972.
 60. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Наукова думка, 1974.
 61. Зимкина Т.М., Фомичев В.А. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. 1971.
 62. Terekhov V.A., Parinova E.V., Domashevskaya E.P., Sadchikov A.S., Terukov E.I., Undalov Yu.K., Sen'kovskii B.V., Turishchev S.Yu. Peculiarities of the electronic structure and phase composition of amorphous $(SiO_2)_x(a-Si:H)_{x-1}$ composite films according to X-ray spectroscopy data // Tech. Phys. Lett. 2015. Vol. 41, № 10. P. 1010–1012.
 63. Jia J.J., Callcott T.A., O'Brien W.L., Dong Q.Y., Mueller D.R., Ederer D.L., Tan Z., Budnick J.I. Soft-x-ray-emission studies of bulk Fe₃Si, FeSi, and FeSi₂, and implanted iron silicides // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, № 15. P. 9446–9451.
 64. Wiech G., Feldhütter H.-O., Šimůnek A. Electronic structure of amorphous SiO_x:H alloy films studied by x-ray emission spectroscopy: Si K, Si L, and O K emission bands // Phys. Rev. B. APS, 1993. Vol. 47, № 12. P. 6981.
 65. Seredin P.V., Goloshchapov D.L., Kostomakha D.E., Peshkov Y.A., Buylov N.S., Ivkov S.A., Mizerov A.M., Timoshnev S.N., Sobolev M.S., Ubyivovk E.V., Zemlyakov V.I. Comparative studies of GaN, n-GaN and n⁺-GaN contact layers on GaN/c-Al₂O₃ virtual substrates synthesized by PA MBE // Opt. Mater. 2024. Vol. 152. P. 115471.
 66. Geldash A.A., Gusev E.Y., Dzhuplin V.N., Ageev O.A. Influence of magnetron sputtering modes on the parameters of ZnO:Ga films // J. Phys. Conf. Ser. 2021. Vol. 2086, № 1. P. 012009.
 67. Bondarenko A., Ragoisha G. Inverse problem in potentiodynamic electrochemical impedance // Prog. Chemom. Res. Nova Science Publishers New York, 2005. P. 89–102.

68. Jia J.J., Callcott T.A., O'Brien W.L., Dong Q.Y., Rubensson J.-E., Mueller D.R., Ederer D.L., Rowe J.E. Local partial densities of states in Ni and Co silicides studied by soft-x-ray-emission spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43, № 6. P. 4863–4870.
69. Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. 1st ed. Wiley, 2003.
70. Gucsik A., Zhang M., Koeberl C., Salje E.K.H., Redfern S.A.T., Pruneda J.M. Infrared and Raman spectra of ZrSiO_4 experimentally shocked at high pressures // *Mineral. Mag.* 2004. Vol. 68, № 5. P. 801–811.
71. Ying J.Y., Benziger J.B., Gleiter H. Photoacoustic infrared spectroscopy of nanoclusters Al_2O_3 clusters and cluster-assembled solids // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48, № 3. P. 1830–1836.
72. Brüesch P., Kötz R., Neff H., Pietronero L. Vibrational properties of Al_2O_3 films on gold, aluminum, and silicon // *Phys. Rev. B*. 1984. Vol. 29, № 8. P. 4691–4696.
73. Donohue J. Structure reports. Strukturbericht, cumulative index for volumes 1-7 (1913-1939) edited by J. Trotter // *Acta Crystallogr. A*. International Union of Crystallography, 1979. Vol. 35, № 2. P. 346–346.
74. Rodríguez L.J., Ruetter F., Castro G.R., Ludeña E.V., Hernández A.J. Semiempirical study of electronic and bonding properties of iron silicide clusters // *Theor. Chim. Acta*. Springer, 1990. Vol. 77. P. 39–56.
75. Domashevskaya E.P., Yurakov Yu.A. Specific features of electron structures of some thin film d-silicides // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998. Vol. 96, № 1–3. P. 195–208.
76. Morkoç H., Özgür Ü. *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons, 2008.
77. Avilov S., Tuchin A., Shebanov A., Domashevskaya E. Influence of the Crystal Structure of the Nucleus on the Morphology of t-ZnO Tetrapods // *Crystallogr. Rep.* Springer, 2019. Vol. 64. P. 212–215.
78. Chekrygina Ju., Devizenko A., Kalinin Y., Kirov S., Lebedeva E., Shipkova I., Sitnikov A., Syr'ev N., Vyzulin S. Magnetic and Magnetoresonance Properties of Multilayered Systems Based on $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ Composite Layers // *Solid State Phenom.* 2014. Vol. 215. P. 272–277.
79. Gupta A., Paul A., Chaudhari S.M., Phase D.M. Effect of Interface Roughness on GMR in Fe/Cr Multilayers // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2000. Vol. 69, № 7. P. 2182–2187.
80. Bayliss P. Revised unit-cell dimensions, space group, and chemical formula of some metallic minerals // *Can. Mineral. Mineralogical Association of Canada*, 1990. Vol. 28, № 4. P. 751–755.
81. Domashevskaya E.P., Builov N.S., Terekhov V.A., Barkov K.I., Sitnikov V.G., Kalinin Yu.E. Electronic structure and phase composition of silicon oxide in the metal-containing composite layers of a $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ multilayer amorphous nanostructure with carbon interlayers // *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53, № 9. P. 930–936.

82. Savvides N., Window B. Diamondlike amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering of graphite // J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 1985. Vol. 3, № 6. P. 2386–2390.
83. Medvedeva J.E., Zhuravlev I.A., Burris C., Buchholz D.B., Grayson M., Chang R.P.H. Origin of high carrier concentration in amorphous wide-bandgap oxides: Role of disorder in defect formation and electron localization in In_2O_3-x // J. Appl. Phys. 2020. Vol. 127, № 17. P. 175701.
84. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. Third edition / ed. Barsoukov E., Macdonald J.R. Hoboken, NJ: Wiley, 2018. 1 p.
85. Vasiliev R.B., Rumyantseva M.N., Dorofeev S.G., Potashnikova Y.M., Ryabova L.I., Gaskov A.M. Crystallite size effect on the conductivity of the ultradisperse ceramics of SnO_2 and In_2O_3 // Mendelev Comm. 2004. Vol. 14, № 4. P. 167–169.